

Анипко О.Б.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

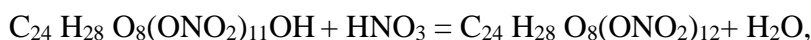
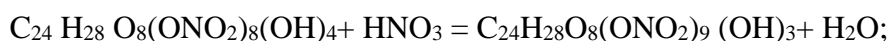
Одной из проблем эксплуатации пороховых зарядов является химическая нестойкость нитроцеллюлозы, на основе которой они выделяются [1,2]. В Мире, и ранее в СССР, эта проблема преодолевалась плановой ротацией боеприпасов в результате чего они хранились не более 5–7 лет и, таким образом, происходящие геронтологические изменения практически не оказывали влияния на баллистические характеристики выстрела.

На современном этапе, в Украине имеется огромный, в несколько раз превышающий потребности Вооруженных Сил, арсенал боеприпасов. Однако, сроки их хранения составляют 25–27 и более лет и с каждым годом продолжают увеличиваться. Проведенные исследования в период 2003–2013 годов [4] показали, что уже на этапе 18–21 года хранения происходят такие изменения баллистических характеристик, которые ставят под сомнение целесообразность применения таких боеприпасов вообще, и не только в виду снижения ниже корректируемого пристрелкой уровня баллистических характеристик, но и повышенного (вплоть до разрушения) износа стволов, а главное – опасности для личного состава.

Учитывая это, а также отсутствие производства боеприпасов в Украине представляется важной задачей регенерации (полной или частичной) пороховых зарядов.

В процессе производства порохов реакция нитрования является наиболее характерной и заключается в замещении атомов водорода органических соединений на нитрогруппу NO₂.

Так, нитрование целлюлозы идет по следующей схеме



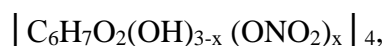
где C₂₄ H₂₈(OH)₁₂ – условная формула исходной целлюлозы.

Как известно, в процессе нитрования целлюлозы полная нитрация, в результате которой получают продукты вида C₂₄ H₂₈ O₈(ONO₂)₁₂, содержащие 14,14 % азота, невозможна. Поэтому в продуктах нитрования содержатся соединения и с неполной нитрацией. Их доля зависит от степени нитрации, которая в конечном продукте оценивается по процентному содержанию азота:

> 12 % – пироксилин;

< 12 % – коллоксин.

Поэтому прибегают к так называемой общей формуле нитроцеллюлозы [3]



где $x=1,2,3$ – число групп ONO_2 .

Кроме этого, для условного обозначения нитронов целлюлозы, содержащих определенное количество азота в 1кг. продуктов, используют брутто-формулы.

Так пироксилин с 13%-м содержанием азота идентифицируется формулой [2,3]



В общем случае нитраты являются сложными эфирами азотной кислоты, в том числе и нитраты целлюлозы.

Применяемые на практике нитроцеллюлозы представляют собой не чистые соединения, а смеси эфиров.

Состав смесей изменяется не строго закономерно, что объясняется сложной зависимостью между отношением компонентов в смеси и свойствами получаемого нитрата целлюлозы.

Исследование причин и характера структурных превращений нитратов целлюлозы в процессе стабилизации имеет большое значение как для выяснения общих вопросов строения целлюлозы – вопроса о ее равновесном состоянии – так и для определения влияния различных обработок на свойства нитратов целлюлозы. Одной из таких прикладных проблем является выяснение принципиальной возможности полного или частичного восстановления баллистических свойств нитроцеллюлозных порохов после длительного хранения

Перекись водорода окисляет нитриты и нитраты. Целлюлозу разлагает.

В доступных источниках не было обнаружено данных о результатах обработки высокомолекулярных нитроцеллюлозных соединений вообще, и порохов на их основе, в частности перекисью водорода. Принимая во внимание то, что химический состав нитроцеллюлозы и порохов на ее основе описывается приближенно, а также неопределенность химического состава пороха после длительного его хранения, было признано целесообразным провести экспериментальное исследование по обработке нитроцеллюлозных порохов перекисью водорода.

Для экспериментального исследования использовались элементы трубчатого (Тр) и семиканального (7к) порохов 1982 и 1985 годов выделки и 44 % раствор перекиси водорода.

Для проведения эксперимента была разработана программа испытаний, приведенная ниже.

Программа испытаний образцов: 7к и Тр

1. Отобрать контрольные образцы: один 7к и один Тр.
2. Опытные образцы (два 7к и один Тр).
Зафиксировать цвет (фото, рис. 1).
Взвесить.
Данные взвешивания занести в протокол.
3. Прогреть печь до температуры 60 °С, для чего предварительно включить ее, установив регулятор на заранее определенной отметке.
4. Прогреть опытные образцы до температуры 60 °С, для чего поместить их в печь при начале ее прогрева (см. п. 3).
5. Контролировать температуру в печи по термометру.

6. При достижении температуры 60 °С поместить один образец 7к и один образец Тр в перекись, а один образец 7к над поверхностью перекиси на деревянных подставках. Накрыть крышкой с предохранительным клапаном. Зафиксировать время и занести его в протокол.

7. Выдержать опытные образцы в течении 4-х часов, контролируя температуру (60±1) °С.

8. По истечении 4-х часов выключить печь открыть дверку. Дать остыть образцам до температуры окружающей среды.

9. Зафиксировать цвет (фото рис. 1).

10. Произвести взвешивание, данные занести в протокол.

11. Провести сравнение испытания горением опытных и контрольных образцов.

12. При сравнительном испытании определить температуру пламени или образца.

Результаты экспериментального исследования представлены в нижеследующем протоколе

Протокол испытаний образцов: 7к и Тр

Образец	До выдержки		После выдержки			
	масса, г	цвет	масса, г	цвет	Δ m, г	Примечание
7к (перекись)	0,670	темный торец св.	0,675	весь темный	0,005	сгорел почти одновр. с контр.
7к (пар) №2	0,660	темный торец св.	0,670	потемнели торцы	0,010	сгорел последн.
Тагил 83г Тр (перекись) №1	1,01	светлый	1,025	без измен	0,015	Сгорел быстрее контр. обр. гор. более прав.

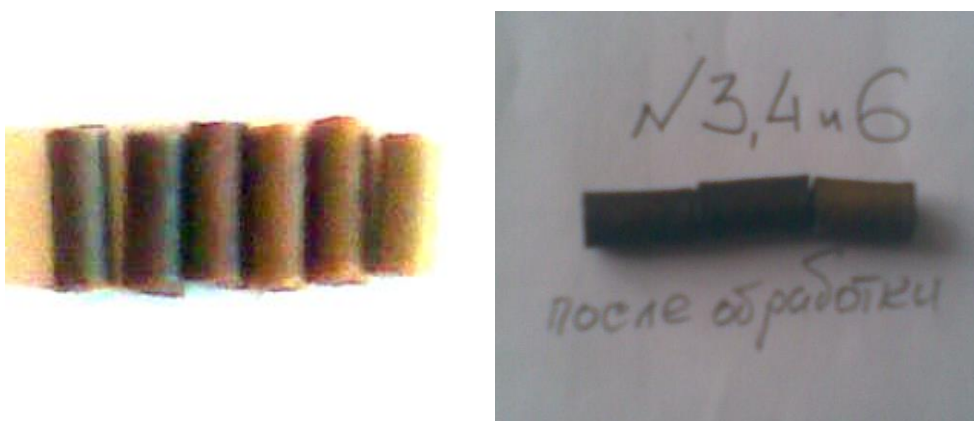


Рисунок 1 – Образцы 7к до (верхнее фото) и после (нижнее) обработки перекисью водорода

Эффекты, которые наблюдались при эксперименте

1. Вокруг поверхности пороховых элементов все время наблюдались пузыри газа, которые по размерам отличались до 4–5-и раз, есть целые отдельные области, покрытые мелкопузырчатыми газообразованиями. (фото, рис. 2).

2. Перекись в конце опыта (2 часа) имела светло-желтую окраску.

3. Торцы семиканального пороха, после выдержки приобрели такой же темный цвет, как и основная часть элемента.

4. Как для Тр, и для 7к наблюдается увеличение массы. (см. таблицу протокола).

5. При прожигании – скорость горения незначительно выше, или такая же, как и у контрольных образцов, но область пламени по размерам больше у опытных образцов (фото, рис. 3)), у них же не наблюдалось поверхностное горение Тр пороха, конус горения близкий к правильному 20 мм, в то время, как контрольный Тр после воспламенения занялся по открытой поверхности, а потом началось основное горение.

6. После всех прожиганий оставалась решетчатая структура сгоревшей нитроклетчатки.



Рисунок 2 – Пузырчатые образования на поверхности образцов, погруженных в перекись водорода



Рисунок 3 – Процесс горения контрольного (справа) и обработанного перекисью водорода (слева), образцов Тр

Критически оценивая полученные результаты были сформулированы задачи для дальнейших исследований

1. Теоретически предположить возможные химические процессы (S, N, C).
2. Проверить стойкость после взаимодействия с H_2O_2 .

3. Провести химический анализ перекиси после опыта.

4. Оценить изменения теплотворной способности и определить параметры процесса горения в первую очередь по максимальному давлению.

5. Провести стрельбовый эксперимент в ходе которого определить крешерное давление и начальную скорость снаряда.

Полученные результаты в первую очередь целесообразно применить к выстрелам раздельного заряжания в виду сравнительной простоты конструкции заряда (типа 4Ж40 для танковой пушки). Это позволит обеспечить боеприпасами с допустимыми баллистическими характеристиками бронетехнику ВС Украины и осуществить поставки боеприпасов в страны-импортеры отечественных танков. Дальнейшая адаптация технологии регенерации может быть распространена и на выстрелы унитарного заряжания.

В соответствии с задачами, перечисленными выше, был проведен эксперимент по определению способности сохранять приобретенные в процессе обработки перекисью водорода свойства пороховыми элементами. Для этого три элемента типа 7к были подвергнуты обработке перекисью водорода, как уже было описано выше. До и после обработки были определены массы элементов, после чего они были помещены в герметичный бикс при комнатной температуре (18–19 °С). Выдержка исследуемых материалов осуществлялась в течении 10 суток, после чего снова были определены массы элементов. После этого было проведено прожигание, на основе результатов которого установлена скорость горения обработанных 7к элементов после 10 суточной выдержки.

В результате было установлено

1. Один из элементов не изменил свою массу как после обработки перекисью, так и после выдержки.

2. Два элемента после 10 суточной выдержки имели такую же массу, как и после обработки (в пределах точности аналитических весов на которых производились все взвешивания).

3. Скорость горения элементов 7к на открытом воздухе при атмосферном давлении составила порядка 2 мм/с.

Таким образом можно заключить, что в результате обработки нитроцеллюлозы перекисью водорода образуются соединения которые могут сохранять свои свойства некоторое время (наблюдался только эффект поэтому для определения стойкости нужен более обстоятельный эксперимент). По-видимому существуют отдельные элементы которые не восприимчивы к воздействию перекиси водорода или изменение массы их после обработки меньше чувствительности применявшегося средства измерения. Скорость горения может считаться нормальной.

В заключении следует подчеркнуть, что возможно если подтвердится адсорбция водорода высокомолекулярными нитроцеллюлозными соединениями, то целесообразно исследовать эти свойства для создания системы хранения и транспортировки водородного топлива, или комплексного горючего состоящего из нитроцеллюлозы насыщенной водородом. Как известно, принципиальных трудностей для использования водорода в качестве топлива для ДВС не существует. Главной проблемой остается транспортировка и хранение водорода. Хранение его в сжиженном состоянии требует сложного специального криогенного оборудования, при этом применение термосорбционных компрессоров на основе интерметаллидов также не дало ожидаемых результатов. Поэтому поиск методов хранения и транспортировки водорода продолжает оставаться важной научно-технической проблемой.

Полученные данные о приращении массы элементов на 0,8–1,3 % позволяют сделать следующий вывод. Как показывает анализ поправочных формул внутренней баллистики, изменение приращения массы порохового заряда прямо пропорционально изменению начальной скорости. Поэтому можно ожидать соответствующее повышение начальной скорости снаряда при применении порохового заряда обработанного перекисью водорода. Это, в свою очередь, на этапе хранения пороховых зарядов 27–28 лет может обеспечить начальные скорости снаряда в пределах 5 % отклонения от табличного значения.

Литература

1. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М. Химия 1972.
2. Роговин З.А. Гальбрайт Л.С. Химические превращения и модификация целлюлозы. М. Химия 1979.
3. Гальбрайт Л.С. Целлюлоза и ее производные. 1996.
4. Анипко О.Б., Бусяк Ю.М. Внутренняя баллистика ствольных систем при применении боеприпасов длительных сроков хранения / Монография. Харьков, Академия ВВ МВД Украины, 2010.– 129 с.

Bibliography (transliterated)

1. Rogovin Z.A. Himiya tsellyulozyi. M. Himiya 1972.
2. Rogovin Z.A. Galbrayh L.S. Himicheskie prevrascheniya i modifikatsiya tsellyulozyi. M. Himiya 1979.
3. Galbrayh L.S. Tsellyuloza i ee proizvodnyie. 1996.
4. Anipko O.B., Busyak Yu.M. Vnutrennyaya ballistika stvolnyih sistem pri primeneni boeprapasov dlitelnyih srokov hraneniya Monografiya. Harkov, Akademiya VV MVD Ukrainyi, 2010.– 129 p.

УДК 623.52

Аніпко О.Б.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПЕРЕКИСИ ВОДНЮ НА НІТРОЦЕЛЮЛОЗНІ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ З'ЄДНАННЯ

В результаті отриманих експериментальних даних і аналізі поправочних формул встановлено, що зміна приросту маси порохового заряду прямо пропорційно зміні початкової швидкості. Тому можна очікувати відповідно підвищення початкової швидкості снаряда при застосуванні порохового заряду обробленого перекисом водню.

Аніпко О.Б.

RESULTS OF EXPERIMENTAL RESEARCH OF HYDROGEN PEROXIDE INFLUENCE ON NITROCELLULOSE MACROMOLECULAR COMPOUNDS

Analysis of the experimental data and correction formulas showed that the change in mass increment of gunpowder charge directly proportional to the change of the initial velocity. Therefore, one can expect a corresponding increase of the initial velocity of the projectile with the use of gunpowder charge which is treated with hydrogen peroxide.