

УДК 662.612.1

*Г.В. Межевич^a, М.Ф. Буллер^b, В.А. Роботько^a***СКЛАД ПОХІДНИХ ДИФЕНІЛАМІНУ І ТРИВАЛІСТЬ ЗБЕРІГАННЯ ПІРОКСИЛІНОВИХ ПОРОХІВ**^a Державний науково-дослідний інститут хімічних продуктів, м. Шостка^b Шосткінський інститут Сумського державного університету, м. Шостка

Авторами здійснені дослідження з вивчення хімічного перетворення дифеніламіну при взаємодії його з продуктами розкладання піроксилінових порохів при тривалому (50 років і більше) природному старінні (зберіганні), а також піроксилінових порохів прискореного (штучного) старіння при підвищених температурах (343–368 К). Встановлено, що склад похідних дифеніламіну, отриманий в результаті прискореного старіння пороху, найточніше відповідає складу похідних при природному зберіганні пороху якщо прискорене старіння відбувається при мінімально можливих температурах. Проаналізовані літературні дані з встановлення кінетичних параметрів (енергія активації) процесу хімічного розкладання піроксилінових порохів в різних інтервалах температур з використанням різних методів визначення швидкості процесу. Значення енергії активації розкладання пороху за даними різних авторів варіюється в досить широкому діапазоні (80–145 кДж/моль), внаслідок того, що порох є дуже складною хімічною системою. Показано, що при експериментальному встановленні безпечних термінів зберігання піроксилінових порохів необхідно користуватись кінетичним рівнянням за зменшенням вмісту дифеніламіну в поросі, використовуючи експериментально встановлену енергію активації і параметри зберігання (температура, вологість).

Ключові слова: піроксиліновий порох, старіння, дифеніламін, термін зберігання, енергія активації.

Вступ

Стабілізатор хімічної стійкості піроксилінових порохів – дифеніламін (ДФА) виступає поглиначем оксидів азоту, що утворюються при зберіганні піроксилінових порохів внаслідок розкладання енергетичної основи пороху – піроксиліну [1]. В процесі збільшення часу зберігання піроксилінових порохів кількість початкового ДФА зменшується і утворюються його нітрузо- і нітропохідні, якісні і кількісні склад яких зазнає змін в залежності від умов і терміну зберігання.

Визначення стану початкового стабілізатора і продуктів його перетворення у будь-якій вибірці пороху може дозволити отримати інформацію про історію цього пороху і визначальний параметр, згідно з яким можна оцінити залишковий безпечний термін його зберігання на основі кінетичного рівняння зміни цього параметра в часі.

Похідні ДФА в поросі утворюються в певному порядку, починаючи з N-нітрузо-ДФА до тринітропохідних ДФА. Їх склад дозволяє отримати загальне уявлення про ступінь розкладання (старіння) пороху. Швидкість, з якою розкладається піроксиліновий порох, залежить від багатьох чинників і через це періодичний контроль стійкості пороху настільки важливий.

Для того, щоб орієнтовно дати прогноз щодо стану піроксилінового пороху в конкретний момент зберігання (зокрема, його хімічну стійкість), достатньо отримати тонкошарову хроматограму ДФА та його похідних (у кращому разі, результати визначення вмісту ДФА і його похідних, отримані методом високоефективної рідинної хроматографії – ВЕРХ), що знаходяться в даний момент в пороху, і використати зв'язок якісного і кількісного складу похідних ДФА з тривалістю перебування пороху на сховищі або у складі боеприпасу.

У зв'язку з цим визначальне значення має знання хімічного складу похідних ДФА в піроксиліновому пороху в даний момент зберігання (старіння).

Одними з перших почали досліджувати хімічні перетворення ДФА в процесі старіння бездимних порохів Schroeder зі співробітниками [2]. Старіння пороху прискорювали шляхом нагрівання (термостатування) при 344 К невеликих наважок пороху, а склад і кількість похідних ДФА, що утворилися, визначали через певні інтервали часу і, відповідно, орієнтовно встановлювали послідовність утворення похідних ДФА. Побудовані авторами графіки залежності

вмісту ДФА і його похідних в досліджуваних порохів від тривалості термостатування, наочно показали послідовність утворення похідних, їх накопичення і зникнення в часі.

Подібним же чином здійснені дослідження і побудовані графіки, що відображають послідовність утворення і зникнення продуктів перетворення ДФА в роботах інших авторів [1,3].

В роботах [4,5] автори вивчали механізм дії ДФА як стабілізатора хімічної стійкості піроксилінових порохів, послідовність перетворення ДФА в нітрузо- і нітропохідні як в природних умовах зберігання (кімнатна температура), так і за прискорених умов старіння (підвищена температура), оскільки в природних умовах помітна зміна стану ДФА розтягується на роки.

Перші дослідження кінетики розкладання порохів залежно від температури та розробку методів прогнозування швидкості розкладання пороху при зберіганні провів Г.П. Киснемський. За його ініціативою в Росії була виконана широка програма дослідження зміни фізико-хімічних і балістичних показників при зберіганні піроксилінових порохів.

Ймовірно, дані по зміні ДФА в процесі старіння при підвищених температурах не можуть відповідати даним, отриманим при старінні в природних умовах.

Експериментальна частина

Опрацювавши значну кількість літературних джерел, автори [6] відмічають, що таке положення стає зрозумілим, зважаючи на усю складність системи, що вивчається. На механізм розкладання впливає хімічна і фізична неоднорідність пороху: відмінність в середній молекулярній масі нітроцелюлози, нерівномірний розподіл гідроксильних і нітратних груп в макромолекулі нітроцелюлози, наявність домішок в початковій целюлозі, а також густина, пористість, розмір і вид порохових елементів. Також, на процеси старіння можуть впливати і такі компоненти пороху, як енергетичні, полум'ягасні, флегматизуючі, графітуючі та інші домішки. Фізична неоднорідність пороху є причиною відмінностей в швидкості переміщення газоподібних продуктів розкладання. Таким чином, швидкість взаємодії продуктів розкладання нітроцелюлози з ДФА визначатиметься двома процесами: швидкістю хімічного розкладання нітроцелюлози і швидкістю дифузії продуктів розкладання до молекул ДФА [1].

Це положення підтверджується, зокрема, і даними табл. 1, в якій наведені результати дослідження компонентного складу похідних ДФА

Таблиця 1

Склад продуктів перетворення ДФА при старінні піроксилінового порошу при 368 К

Речовина	Тривалість прискороного старіння, діб								
	3	6	9	12	14	18	21	22	24
ДФА	+ к	+ к	+ к	+ к	+ –	+ –	– –	– –	– –
N-нітрозо-ДФА	+ к	+ к	+ к	+ к	+ –	+ –	– –	– –	– –
2-нітро-ДФА	+ к	+ к	+ к	+ к	+ к	+ –	+ –	+ –	– –
4-нітро-ДФА	+ к	+ к	+ к	+ к	+ –	+ –	+ –	+ –	– –
4,4-динітро-ДФА	– –	+ к	+ к	+ к	+ –	+ –	– –	– –	– –
2,4-динітро-ДФА	– –	– –	– к	+ к	+ к	+ –	+ –	+ –	– –
2,2,4-тринітро-ДФА	– –	– –	– –	– –	– к	– –	+ –	+ –	+ –
2,4,4-тринітро-ДФА	– –	– –	– –	– –	– к	– –	+ –	+ –	+ –

Примітка: + – присутній в зразку 4/7; к – присутній в зразку 4/7к; – – відсутній.

в семиканальних піроксилінових порохах з товщиною палаючого зводу 0,4 мм (4/7), один з яких (4/7к) містив пластифікатор – касторову олію у кількості 0,1% до маси сухого піроксиліну. Старіння порошу здійснювали при температурі 368 К впродовж 24 діб. Склад продуктів перетворення ДФА визначали методом тонкошарової хроматографії (ТШХ). Одночасно оцінювали втрату маси вихідних зразків в процесі старіння, яка дозволила встановити час початку прискорення розкладання зразків порошу, яке склало 22 доби для зразка 4/7 і 15 діб для зразка 4/7к. Ці дані підтверджуються і складом продуктів перетворення ДФА на відповідній стадії термостатування (форсованого старіння), який отриманий методом ТШХ (табл. 1).

Крім того, параметри довкілля, такі як вміст води, циклічна зміна температури, вологість під час зберігання тощо, мають безперечний вплив на процес старіння порошу.

Нами з 1993 року, коли в Україні почали здійснювати роботи з комплексної утилізації артилерійських боєприпасів, накопичені численні статистичні дані з зміни якості порохів в процесі тривалого зберігання в природних умовах у складі боєприпасів [7]. Отримані дані свідчать, що більшість партій утилізованих піроксилінових порохів має значення показника хімічної стійкості, що задовольняє вимогам нормативно-технічної документації з забезпечення гарантованого п'ятдесятирічного безпечного зберігання їх в герметичній упаковці (визначався вміст ДФА газохроматографічним методом і хімічна стійкість за газовиділенням із застосуванням установки «Вулкан-В»).

У одній з наших робіт [8], яка присвячена вибору критерію безпечного зберігання піроксилінових порохів, надана таблиця, в якій зведені результати визначення стабілізатора в по-

рохах різного віку (від 6 років до 55 років на момент досліджень). Оскільки у вказаній роботі нас цікавила, зокрема, збіжність результатів визначення стабілізатора, отримана методами газової і рідинної хроматографії, в таблиці наведені результати тільки для ДФА і N-NO-ДФА. Для нас вони становлять інтерес тим, що навіть в таких досить старих порохах, вік частини яких перевищує гарантійні терміни зберігання для піроксилінових порохів, міститься ще дуже значна кількість ДФА.

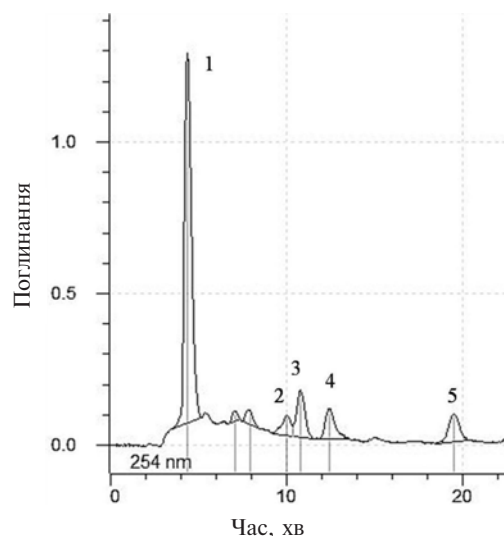


Рис. 1. Рідинна хроматограма порошу 11/1 БП 2/58К:

- 1 – ацетанілід (внутрішній стандарт);
2 – N-нітрозо-ДФА; 3 – 4-нітро-ДФА; 4 – ДФА;
5 – 2-нітро-ДФА

Подібні дані наводить у своїй роботі Miszczak [9], який із застосуванням ТШХ у поєднанні з оптичною денсиметрією досліджував три вікові групи піроксилінових порохів вироб-

ництва 1950–1969; 1970–1989 і 1990–2000 рр., що зберігалися в природних умовах на території Польщі. Оцінювання похідних ДФА, що в них утворилися, показало, що навіть в найстаріших порохках було виявлено до 0,1 мас.% N-NO-ДФА. Мононітропохідні ДФА містилися в порохках в дуже незначних кількостях.

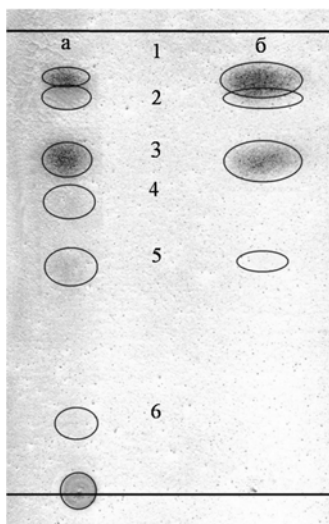


Рис. 2. Тонкошарова хроматограма порохів 11/1 БП 2/58К (а) та 18/1тр СВ ОП 27/49Т (б): 1 – ДФА; 2 – 2-нітро-ДФА; 3 – N-нітрозо-ДФА; 4 – 2,4'-динітро-ДФА; 5 – 4-нітро-ДФА; 6 – 4,4'-динітро-ДФА

Щоб уникнути сумнівів в кількісному і компонентному складі похідних ДФА, визначеним в процесі зберігання пороху, автор [9] рекомендує перевіряти методом ТШХ чистоту ДФА перед введенням його в порохову масу, що особливо важливо в початковий період зберігання пороху (тижні, місяці).

У даній роботі із залученням методів ВЕРХ

і ТШХ проаналізована низка зразків піроксилінових порохів, що зберігалися в природних умовах у складі утилізованих боєприпасів, вік більшості з яких перевищує 60 років. Використання ВЕРХ дозволило оцінити вміст ДФА і його нітрито- і мононітропохідних (табл. 2). На хроматограмі зразка пороху 11/1 БП 2/58К (рис. 1) видно і інші піки, окрім вищезгаданих, а тонкошарова хроматограма (рис. 2) дозволяє ідентифікувати їх як 2,4'-динітро-ДФА і 4,4'-динітро-ДФА.

Тут спостерігається і підтвердження тому, що безполум'яний порох 11/1 БП 2/58К, до складу якого входить полум'ясна добавка – каніфоль, зазнає більш швидкого розкладання (табл. 2). Про це ж свідчить і його низька теплота згорання, а вона, до того ж, на 9 років молодша за порох 18/1тр СВ ОП 27/49Т.

Отримані таким чином результати для порохів, які тривалий час зберігалися в природних умовах, переконливо підтверджують можливість збереження їх хімічної стійкості далеко за відведеним їм гарантійним терміном зберігання.

Для того, щоб винести рішення про подальшу долю конкретного пороху, необхідно порівняти склад продуктів перетворення ДФА, що утворився в піроксиліновому поросі до певного терміну природного зберігання, зі складом продуктів, що утворилися після форсованого старіння пороху при підвищених температурах впродовж часу, що імітує вищезгаданий термін природного зберігання (за прикладом випробувань, що проводяться нині відповідно до існуючої нормативної документації [10]).

З цією метою використані дані, надані в табл. 2, де вік проаналізованих порохів, що зберігалися в природних умовах, знаходиться в районі 60 років; дані табл. 3, в якій наведені результати дослідження компонентного складу похідних ДФА у свіжовиготовленому семиканаль-

Таблиця 2

Результати аналізу піроксилінових порохів глибокого природного старіння

Порох	Вік, роки	Вміст, мас.%				Теплота згорання, кДж/кг
		ДФА	N-NO-ДФА	4-NO ₂ -ДФА	2-NO ₂ -ДФА	
11/1 БП 2/58К	58	0,21	0,22	0,110	0,083	3182,0
11/7 12/ИК	61	1,09	0,23	0,025	0,027	–
11/7 101/ИТ	61	1,30	0,28	0,030	0,036	3843,5
12/1 26/КА	60	1,10	0,36	0,024	0,026	–
12/1тр 68/ИТ	61	1,45	0,29	0,036	0,045	–
12/1тр 41/КТ	60	1,22	0,30	0,041	0,030	3893,7
18/1тр СВ ОП 27/49Т	67	0,98	0,29	0,026	0,035	3860,2
18/1тр СВ РП 29/51Т	65	1,06	0,27	0,028	0,034	3914,7
18/1тр 68/ИТ	61	1,13	0,33	0,027	0,039	–

Таблиця 3

Склад похідних ДФА в піроксиліновому пороху, який зістарений при 343 К

Тривалість форсованого старіння, год	Еквівалент природного зберігання, років [10]	Компонент				
		ДФА	N-NO-ДФА	4-NO ₂ -ДФА	2-NO ₂ -ДФА	4,4'-NO ₂ -ДФА
12	1,1	+	+	–	–	–
18	1,7	+	+	–	–	–
25	2,4	+	+	+	+	–
60	5,7	+	+	+	+	–
75	7,1	+	+	+	+	–
300	28,4	+	+	+	+	–
400	37,9	+	+	+	+	–
600	56,9	+	+	+	+	+
750	71,1	+	+	+	+	+
950	90,0	+	+	+	+	+

ному піроксиліновому поросі з товщиною палаючого зводу 1,2 мм (12/7), зістареного при 343 К (температура, при якій швидкість розкладання нітроцелюлози ще незначна), і дані роботи [8]: табл. 2 – зразки, термостатовані при 368 К впродовж 56 год, і табл. 3 тієї ж роботи – зразки, термостатовані при 398 К впродовж 4 год, вважаючи, що в обох випадках таке форсоване старіння імітує близько 60 років природного зберігання [10]. Аналіз наведених даних свідчить, що підвищення температури форсованого старіння для імітації однакового терміну природного зберігання призводить до більш глибоких змін енергетичної основи пороху – піроксиліну. Так, старіння при 398 К призводить вже до повного витрачання початкового ДФА і появи серед продуктів перетворення слідів 2,4,4'-тринітро-ДФА, проте хімічна стійкість пороху до певної міри ще зберігається. У цей момент показник манометричної проби з газовиділення на установці «Вулкан-В» складає 18,00 кПа (критерієм закінчення безпечного терміну зберігання є тиск газоподібних продуктів розкладання піроксилінового пороху більше 29,3 кПа), що за часом термостатування відповідає 60 рокам природного зберігання досліджуваного пороху.

Результати та їх обговорення

Виходячи з вищевикладеного, для адекватної характеристики передбачуваного складу продуктів перетворення ДФА до певного терміну природного зберігання слід імітувати цей термін форсованим старінням при температурі, найменшій з можливих у даному конкретному випадку. Наприклад, 1 рік природного зберігання імітує 10,55 год форсованого старіння при 343 К або 1,00 год при 368 К [8]. Зарубіжна нормативна документація передбачає, в основно-

му, форсоване старіння в інтервалі температур 313–353 К і, найчастіше, це 338,5 К (65,5°C або 150°F).

Для розробників піроксилінових порохів і технологій їх одержання важливо спрогнозувати граничні терміни зберігання ще на етапі розробки рецептур. Відомо, що терміни зберігання піроксилінових порохів розраховуються за кінетичним рівнянням арреніусівського типу:

$$t_m = t_s \cdot e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_s} \right)}, \quad (1)$$

де t_m – час прискореного старіння при T_m , діб; t_s – час зберігання при температурі прискореного старіння, діб; E_a – енергія активації, Дж/моль; T_m – температура прискореного старіння, К; T_s – еквівалентна температура зберігання, К; R – універсальна газова стала, $R=8,314$ Дж/моль·К.

Аналіз літературних джерел [1,3–5,10–15], пов'язаних з експериментальним визначенням енергії активації, показує, що значення отриманої енергії активації варіюється в широкому діапазоні (табл. 4) і залежить, в основному, від інтервалу температур визначення E_a і методу визначення швидкості процесу розкладання піроксилінового пороху (за зменшенням вмісту ДФА, за тепловиділенням, за швидкістю газовиділення тощо).

Також деякі автори [3,5,11] вказують, що при збільшенні температури прискореного старіння відбувається зміна механізму процесу розкладання пороху, кожен з яких характеризується своєю енергією активації. Зміна механізму розкладання відбувається в інтервалі температур від 333 до 343 К.

За значеннями енергій активації, наданих

в табл. 4, виконаний розрахунок тривалості прискореного старіння при температурах 323 і 353 К, що імітує 1 рік природного зберігання піроксилінового порошу при еквівалентній температурі 290 К.

Тривалість прискореного старіння розраховували за формулою (1) для випадку з однією енергією активації, і за формулою (2) для випадків з двома енергіями активації:

$$t_m = t_s \cdot e^{\frac{E_{a1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_c} \right) + E_{a2} \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_s} \right)}{R}}, \quad (2)$$

де E_{a1} – енергія активації розкладання порошу при температурах вище T_c , Дж/моль; E_{a2} – енергія активації розкладання порошу в інтервалі тем-

ператур від T_s до T_c , Дж/моль; T_c – температура зміни механізму розкладання порошу, К.

Дані табл. 4 показують, що час прискореного теплового старіння, що імітує 1 рік природного зберігання, розрахований за значеннями енергій активації різних авторів, змінюється в широкому діапазоні: від 25,15 до 296,40 год при температурі 323 К і від 0,31 до 10,44 год при температурі 353 К. Це на практиці потребує введення коефіцієнтів в прогнозні рівняння (1) та (2) для корекції значення енергії активації або отриманого часу прискореного старіння.

Висновки

Аналіз багатьох літературних джерел і результати, надані вище, вказують на те, що при експериментальному встановленні безпечних термінів зберігання піроксилінових порошів не-

Таблиця 4

Енергії активації процесу розкладання піроксилінових порошів і розрахована тривалість прискореного старіння, що імітує 1 рік зберігання порошу в природних умовах

Енергія активації, кДж/моль	Діапазон температур, К	Метод визначення	Автори	Час прискореного старіння, год	
				323 К	353 К
130–140 90	333 – 362 323 – 333	за тепловиділенням	[11]	194,16	4,49
120 80	>333 <333	за тепловиділенням	[11]	296,4	10,44
145,7 85,7 127,7	>338 <338 313–373	за витрачанням ДФА	[3]	233,04 39,36	6,26 0,70
144,0 58,7 123,7	>338 <338 313–383	за зміною молекулярної маси нітроцелюлози (НЦ)	[3]	730,56 46,63	31,46 0,94
100,48–167,47	323–393	за витрачанням ДФА	[4]		
122,0	323–353	за витрачанням ДФА	[12]	50,11	1,06
110,0	333–353	за тепловиділенням	[12]	–	2,57
105		за тепловиділенням	[13]	102,89	3,72
133,98	353–413 323–393	за швидкістю газовиділення; за витрачанням ДФА	[14]	30,17	0,43
104,67	<343	за витрачанням ДФА, за виділенням оксидів азоту, за тепловиділенням	[14]	104,35	–
106,76 144,44	<343 >343	за витрачанням ДФА	[5]	95,50	2,26
102,90 (нейтральний гідроліз НЦ)	343–363	за вмістом нітрат і нітрит аніонів	[15]	–	4,34
107,80 (кислий гідроліз НЦ)	303–363	за вмістом нітрат і нітрит аніонів	[15]	91,39	3,02
98,20 (лужний гідроліз НЦ)	293–323	за вмістом нітрат і нітрит аніонів	[15]	137,21	–
138,27	368–398	за витрачанням ДФА	[1]	25,15	0,31
135,17	368–398	за витрачанням нітросо-ДФА	[1]	28,68	0,41
99,85	368–398	за початком зменшення сумарного вмісту ДФА і нітросо-ДФА	[1]	127,97	5,45
104,63	313–353		[10]	104,52	3,82

обхідно користуватися кінетичним рівнянням за зменшенням вмісту ДФА в поросі при прогнозних оцінювання, використовуючи експериментально визначеною енергією активації і параметрами зберігання (температура, вологість). Якщо температуру зберігання і вологість повітря можна встановити досить точно, то з величиною енергії активації, яку необхідно прийняти в розрахунки, є певні складнощі. Її значення міняється в досить широкому діапазоні (80–145 кДж/моль), внаслідок того, що порох є дуже складною хімічною системою. Це вимагає при прогнозних розрахунках вводити різні допущення у вигляді коефіцієнтів.

При визначенні термінів подальшої експлуатації піроксилінових порохів, що не є свіжовиготовленими, необхідно визначити увесь спектр і вміст похідних ДФА як у нинішній момент часу, так і на прогнозований термін продовження зберігання. А за складом і спектром похідних ДФА розглядати час продовження термінів зберігання порохів, використовуючи різні критерії [8].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Буллер М.Ф. Научные основы повторного использования артиллерийских порохов и баллистических топлив: дис. ... доктора техн. наук: 05.17.07. – Днепропетровск, 2008. – 335 с.
2. *Chromatographic investigations of smokeless powder. Derivatives of diphenylamine formed in double-base powders during accelerated aging* / W.A. Schroeder, E.W. Malmberg, L.L. Fong, K.N. Trueblood, J.D. Landerl, E. Hoerger // *Ind. Eng. Chem.* – 1949. – Vol.41. – No. 12. – P.2818-2827.
3. Bohn M.A. NC-based energetic materials – stability, decomposition, and ageing // *Presentation on the Meeting: Nitrocellulose – Supply, Ageing and Characterization.* – AWE, Aldermaston, England. – 2007. – 129 p.
4. Druet L., Asselin M. A review of stability test methods for gun and mortar propellants, I: The chemistry of propellant ageing // *Journal of Energetic Materials.* – 1988. – Vol.6. – No. 3-4. – P.215-254.
5. Лурье Б.А. Химические превращения дифениламины в пиросилиновых порохах // *Химическая физика.* – 1998. – Т.17. – № 8. – С.85-90.
6. Lussier L.S., Gardnon H. Development of modern methods for determination of stabilizers in propellants // *DREV R-9511.* – 1996. – Quebec. – 128 p.
7. *Безопасность применения утилизированных порохов и их физико-химические свойства* / М.Ф. Буллер, А.Ю. Мараховская, С.П. Ярманова, Т.Ю. Козинец, Г.В. Межевич, Л.А. Белова // *Артиллерийское и стрелковое вооружение.* – 2003. – Спец. вып. – С.41-49.
8. *К выбору критерия безопасного хранения пиросилиновых порохов* / Г.В. Межевич, В.А. Роботко, В.Г. Закотей, М.Ф. Буллер, Т.В. Романько // *Вісник Кременчуцького нац. Ун-ту імені Михайла Остроградського.* – 2013. – Вип. 5(82). – С.177-183.
9. Miszczak M. An application of thin layer chromatography combined with optical densitometry to quantitative analysis of diphenylamine and its initial daughter reaction products in single-base propellants aged under natural conditions // *Central European Journal of Energetic Materials.* – 2011. – Vol.8. – No. 2. – P.107-116.
10. *ОСТ В84-2433-90 Пороха пиросилиновые. Метод ускоренных испытаний для установления гарантийного срока хранения*, утв. 01.02.1989, введен 01.07.90. – 27 с.
11. *STANAG 4582 (EDITION 1). Explosives, nitrocellulose based propellants, stability test procedure and requirements using heat flow calorimetry.* – Brussels: North Atlantic Treaty Organization, Military Agency for Standardization, 2004. – 25 p.
12. Lindblom T. Reactions in the system nitro-cellulose/diphenylamine with special reference to the formation of a stabilizing product bonded to nitro-cellulose // *Acta Universitatis Upsaliensis. Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 935.* – Uppsala, 2004. – 77 p.
13. van Geel J.L.C., Verhoeff J. Heat generation measurements for the stability control of nitrate ester propellants // *4th Symp. Chem. Probl. Connected Stabil. Explos.* – 1977. – Sweden, Symgehamn. – P.299.
14. Lurie B. Kinetics and mechanism of the single and double base propellant decomposition at relatively low temperatures // *Proceedings of the FINNEX 2002 seminar.* – 9–11 September 2002, Finland, Kittild. – P.6-17.
15. Лурье Б.А., Валишина З.Т., Светлов Б.С. Кинетика гидролиза нитроцеллюлозы // *Вестник специального машиностроения. Сер. II.* – 1986. – Вып. 14(258). – С.13-19.

Надійшла до редакції 20.06.2017

COMPOSITION OF DIPHENYLAMINE DERIVATIVES AND SHELF-LIFE OF SINGLE-BASE GUNPOWDER

G.V. Mezhevich ^a, M.F. Buller ^b, V.A. Robotko ^a

^a State Scientific Research Institute of Chemical Products, Shostka, Ukraine

^b Shostka Institute of Sumy State University, Shostka, Ukraine

The authors studied the chemical transformations of diphenylamine in the course of its interaction with the decomposition products of single-base gunpowder during long term natural storage (50 years and more) as well as during accelerated ageing of single-base gunpowder at elevated temperatures (343–368 K). It was found that the composition of diphenylamine derivatives obtained during accelerated ageing of gunpowder exactly coincides with the composition of derivatives during natural storage of gunpowder if accelerated ageing is performed at the lowest possible temperatures. The authors analysed literature data on determination of kinetic parameters (activation energy) of the chemical decomposition of single-base gunpowder at different temperature intervals by means of various methods of the determination of decomposition rate. According to various authors, the values of activation energy change in a wide range (from 80 to 145 kJ mol⁻¹) because gunpowder is a very complex chemical system. To experimentally determine the safe shelf-life of single-base gunpowder, it is necessary to consider the kinetic equation of the depletion of diphenylamine in gunpowder and use experimentally obtained activation energy and storage parameters (temperature and humidity).

Keywords: single-base gunpowder; ageing; diphenylamine; shelf-life; activation energy.

REFERENCES

1. Buller M.F., *Nauchnye osnovy povtornogo ispol'zovaniya artilleriyskikh porokhov i ballistimyykh topliv* [Scientific bases of re-using of artillery gunpowder and double-base propellants]: thesis for the degree of Doctor of Technical Sciences, Dnepropetrovsk, 2008. (in Russian).
2. Schroeder W.A., Malmberg E.W., Fong L.L., Trueblood K.N., Landerl J.D., Hoerger E. Chromatographic investigations of smokeless powder. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1949, vol. 41, no. 12, pp. 2818-2827.
3. Bohn M.A., NC-based energetic materials – stability, decomposition, and ageing. *Proceedings of the Meeting «Nitrocellulose: Supply, Ageing and Characterization»*, England, Aldermaston, 2007, p. 129.
4. Druet L., Asselin M. A review of stability test methods for gun and mortar propellants, II: Stability testing and surveillance. *Journal of Energetic Materials*, 1988, vol. 6, pp. 215-254.
5. Lurie B. Khimicheskie prevrashcheniya difenilamina v piroksilinovykh porokhakh [Chemical transformations of diphenylamine in single-base gunpowder]. *Khimicheskaya Fizika*, 1998, vol. 17, no. 8, pp. 85-90. (in Russian).
6. Lussier L.S., Gagnon H., *Development of modern methods for determination of stabilizers in propellants*. Defense Research Establishment, DREV R-9511, 1996. 128 p.
7. Buller M.F., Marakhovskaya A.Yu., Yarmanova S.P., Kozinets T.Yu., Mezhevich G.V., Belova L.A. Bezopasnost' primeneniya utilizirovannykh porokhov i ikh fiziko-khimicheskie svoystva [Application safety of the utilized gunpowders and their physical and chemical properties]. *Artileriyskoye i Strelkovoye Vooruzheniye*, 2003, no. 1, pp. 41-49. (in Russian).
8. Mezhevich G.V., Robotko V.A., Zakotey V.G., Buller M.F., Romanko T.V. K vyboru kriteriya bezopasnogo khraneniya piroksilinovykh porokhov [On the criterion selection of safe storage of single-base powders]. *Transactions of Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskiy State University*, 2013, no. 5(82), pp. 177-183. (in Russian).
9. Miszczak M. An application of thin layer chromatography combined with optical densitometry to quantitative analysis of diphenylamine and its initial daughter reaction products in single-base propellants aged under natural conditions. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2011, vol. 8, no. 2, pp. 107-116.
10. Branch standard OST V84-2433-90, *Porokha piroksilinovyje. Metod uskorennykh ispytaniy dl'ya ustanovleniya garantiynogo sroka khraneniya*. [Single-base gunpowder: a method of accelerated tests for determination of storage warranty period]. Kazan', 1990. 27 p. (in Russian).
11. STANAG 4582 (EDITION 1). *Explosives, nitrocellulose based propellants, stability test procedure and requirements using heat flow calorimetry*. North Atlantic Treaty Organization, Military Agency for Standardization, Brussels, 2004. 25 p.
12. Lindblom T., *Reactions in the system nitro-cellulose/diphenylamine with special reference to the formation of a stabilizing product bonded to nitro-cellulose*: Ph.D. thesis, Uppsala, 2004.
13. van Geel J.L.C., Verhoeff J., Heat generation measurements for the stability control of nitrate ester propellants. *Proceedings of the 4th Symposium on Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives*, Sweden, Symgehamn, 1977, p. 299.
14. Lurie B., Kinetics and mechanism of the single and double base propellant decomposition at relatively low temperatures. *Proceedings of the FINNEX 2002 Seminar*, Finland, Kittilä, 2002, pp. 6-17.
15. Lurie B.A., Valishina Z.T., Svetlov B.S. Kinetika gidroliza nitrotsellulozy [Hydrolysis kinetics of nitrocellulose]. *Vestnik Spetsial'nogo Mashinostroeniya, Seriya II*, 1986, no. 14(258), pp. 13-19. (in Russian).