

УДК 662.351 + 662.216.1

К ВЫБОРУ КРИТЕРИЯ БЕЗОПАСНОГО ХРАНЕНИЯ ПИРОКСИЛИНОВЫХ ПОРОХОВ**Г. В. Межевич, В. А. Роботко, В. Г. Закотей**Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов
ул. Ленина, 59, г. Шостка, 41100, Украина. E-mail: desna_2003@mail.ru**М. Ф. Буллер, Т. В. Романько**Шосткинский институт Сумского государственного университета
ул. Институтская, 1, г. Шостка, 41100, Украина. E-mail: info@ishostka.sumdu.edu.ua

Рассмотрены основные методы определения химической стойкости пироксилиновых порохов, преимущества и недостатки их использования. Проанализированы представленные в литературе критерии химической стойкости порохов. Проведены исследования пироксилиновых порохов на динамику превращения стабилизатора химической стойкости дифениламина и его нитрозо- и нитропроизводных методами газовой и жидкостной хроматографии. На основании полученных данных авторы предлагают в качестве критерия химической стойкости пироксилинового пороха использовать полное отсутствие тринитропроизводных среди продуктов превращения дифениламина. Предложен алгоритм определения критерия химической стойкости хранившихся в нормальных условиях порохов, а также метод определения запаса химической стойкости с применением форсированного старения и анализом производных дифениламина методами тонкослойной или высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Ключевые слова: пороха пироксилиновые, критерий химической стойкости, дифениламин.**ДО ВИБОРУ КРИТЕРІЮ БЕЗПЕЧНОГО ЗБЕРІГАННЯ ПІРОКСИЛІНОВИХ ПОРОХІВ****Г. В. Межевич, В. А. Роботко, В. Г. Закотей**Державний науково-дослідний інститут хімічних продуктів
вул. Леніна, 59, м. Шостка, 41100, Україна. E-mail: desna_2003@mail.ru**М. Ф. Буллер, Т. В. Романько**Шосткинський інститут Сумського державного університету
вул. Інститутська, 1, м. Шостка, 41100, Україна. E-mail: info@ishostka.sumdu.edu.ua

Розглянуті основні методи визначення хімічної стійкості пироксилинових порохів, переваги і недоліки їх використання. Проаналізовані представлені в літературі критерії хімічної стійкості порохів. Проведені дослідження пироксилинових порохів на динаміку перетворення стабілізатора хімічної стійкості дифеніламіну і його нітрозо- і нітрозаміщених методами газової і рідинної хроматографії. На підставі отриманих даних автори пропонують як критерій хімічної стійкості пироксилинового порошу використовувати повну відсутність тринітрозаміщених серед продуктів перетворення дифеніламіну. Запропонований алгоритм визначення критерію хімічної стійкості зберігавшихся в нормальних умовах порохів, а також метод визначення запasu хімічної стійкості із застосуванням форсованого старіння і аналізом похідних дифеніламіну методами тонкошарової або вискоефективної рідинної хроматографії.

Ключові слова: пороха пироксилинові, критерій хімічної стійкості, дифеніламін.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Продолжительность безопасного хранения пироксилиновых порохов (далее по тексту – порох) определяется запасом химической стойкости их, т.е. временем, в течение которого порох, стабилизированный дифениламином (ДФА), при данной температуре и относительной влажности может безопасно храниться до бурного разложения или самовоспламенения [1].

Ресурс химической стойкости конкретного пороха на стадии разработки определяют посредством форсированного теплового старения образца соответствующего пороха. Температуру и продолжительность форсированного старения, соответствующие предполагаемому запасу химической стойкости, выбирают, руководствуясь существующей нормативной документацией.

Во время форсированного старения или после его завершения оценивают такие показатели химической стойкости, как, например, содержание стабилизатора химической стойкости пороха дифениламина (ДФА), – газохроматографическим методом, давление газообразных продуктов разложения

– манометрическим методом, окрашивание синей лакмусовой бумажки, появление бурых паров, потеря массы и т.п. [2–7].

Каждый из этих методов обладает своими достоинствами, но сопряжен и с определенными недостатками. Недостатки особенно проявляются при использовании методов, связанных с оценкой изменения цвета реагента. Здесь сказываются и индивидуальное восприятие исполнителя и, даже, качество реактивной бумажки.

Манометрический метод определения химической стойкости пороха с использованием измерительно-вычислительного комплекса “Вулкан-ВМ” предусматривает нагревание навески пороха при температуре $(125 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ в специальном первичном преобразователе, снабженном чувствительной к изменению давления мембраной. В процессе нагревания автоматически оценивают давление газообразных продуктов разложения, развиваемое в первичном преобразователе.

В работе [8] приведены результаты исследования химической стойкости манометрическим методом

более 425 партий пироксилиновых порохов различных сроков хранения, полученных в результате утилизации боеприпасов и предназначенных для производства промышленных взрывчатых веществ. Для 150 партий из них было определено содержание дифениламина. Показано, что большинство партий пороха имеет численное значение показателя химической стойкости, соответствующее требованиям нормативной документации по обеспечению гарантированного пятидесятилетнего безопасного хранения их в герметичной укупорке, а содержание ДФА удовлетворяет требованиям нормативной документации к порохам, допускаемым к применению по прямому назначению.

Результаты исследования ресурса химической стойкости свидетельствовали о запасе, значительно превышающем требования нормативной документации.

Однако манометрическому определению предшествует подготовка образца, связанная с его измельчением (нарушение исходной физической структуры пороха) и предварительной подсушкой. Продолжительность подсушки (2 ч при 110 °С) приводит не только к накоплению N-нитрозодифениламина (N-NO-ДФА), уже зачастую присутствующем даже в свежизготовленном порохе, но и к появлению 4-нитро-ДФА. Все это в совокупности может исказить результаты определения.

Указанный метод уже, в какой-то степени, количественный, однако и его результаты следует рассматривать как приближенные, поскольку он, как и все вышеперечисленные “пробы” и методы, проводится при температуре, значительно отличающейся от условий обычного хранения пороха. Это предопределяет некоторую вероятность ошибок в определении химической стойкости, а, следовательно, и в дальнейшей судьбе конкретного пороха (сроков дальнейшего хранения, использования для других целей и т.п.).

В то же время, все вышеперечисленные методы ни в коей мере не проливают свет на то, что происходит с порохом, со стабилизатором химической стойкости при старении и, в конце концов, какие нитропроизводные ДФА и в каком соотношении могут стать количественным критерием степени потери химической стойкости.

Применение газовой хроматографии для определения массовой доли ДФА вполне приемлемо, когда речь идет об анализе свежизготовленных порохов. В этом случае “эффективное” содержание стабилизатора практически соответствует содержанию самого ДФА (примеси, кроме N-NO-ДФА, даже монокитропроизводных еще отсутствуют). Когда же речь идет о более продолжительном сроке жизни пороха, возникает необходимость информации о степени превращения ДФА.

Имеется значительное количество работ, посвященных использованию метода тонкослойной хроматографии для контроля состояния порохов по совокупности производных ДФА, образовавшихся к конкретному сроку хранения пороха [9–12].

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) имеет значительные преимущества перед тонкослойной хроматографией (непосредственное количественное определение) и перед газовой хроматографией (разделение и идентификация компонентов при температуре, близкой к комнатной).

Для анализа порохов и ВВ метод ВЭЖХ активно начали применять в начале 70-х годов прошлого столетия. Одной из первых, в этом плане, является работа [13], в которой на искусственной смеси компонентов ВВ рассмотрены методы разделения нитроэфиров, нитроароматических соединений и нитраминов, и дано описание применения метода для анализа твердых ракетных топлив.

Цель работы – выбор критерия безопасного хранения пироксилиновых порохов.

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.

Нами методом газовой хроматографии (суммарно) и ВЭЖХ (раздельно) было определено содержание ДФА и его производных в порохах различного срока хранения. Данные, приведенные в табл. 1, подтверждают, что метод газовой хроматографии дает близкое к суммарному содержанию ДФА и присутствующих его производных. Некоторая разность между результатами измерений методами газовой хроматографии и ВЭЖХ объясняется, с одной стороны, возможной неполнотой конверсии производных ДФА в испарителе газового хроматографа, а, с другой стороны, тем, что в измерениях методом ВЭЖХ не рассчитывалось количественно содержание присутствующих монокитро- и других производных ДФА.

Таблица 1 – Сравнительные результаты определения стабилизатора в порохах различного возраста методами газовой хроматографии (ГХ) и ВЭЖХ

Наименование и срок хранения образца	Массовая доля, %			
	ГХ	ВЭЖХ		
	ДФА	ДФА	N-NO-ДФА	Суммарное значение
9/7а – 55 лет	1,6	1,21	0,15	1,36
9/7б – 53 года	1,4	1,00	0,20	1,20
9/7в – 53 года	1,5	1,24	0,25	1,45
9/7г – 52 года	1,4	1,28	0,11	1,39
18/1 – 52 года	1,5	1,02	0,15	1,17
12/7 – 51 год	1,5	0,99	0,29	1,28
11/7а – 47 лет	1,7	1,19	0,15	1,34
11/7б – 47 лет	1,5	0,94	0,18	1,17
7/7 – 43 года	1,5	0,76	0,33	1,09
14/7а – 33 года	1,3	1,02	0,19	1,21
14/7б – 31 год	1,5	1,18	0,20	1,38
14/7в – 23 года	1,4	1,06	0,19	1,25
16/1 – 23 года	1,4	0,92	0,23	1,15
2/3 – 6 лет	1,5	1,26	0,17	1,43

Первые попытки оценки запаса химической стойкости порохов по наличию в составе образца в данный момент определенных нитропроизводных

ДФА и соотношению между ними были связаны с применением тонкослойной хроматографии [14–17].

Авторы [18] исследовали термическое разложение двухосновного бездымного пороха, стабилизированного ДФА. Анализ продуктов разложения проводили после термостатирования пороха при 120 °С. Показано, что исчезновение ДФА в ходе разложения сопровождается преимущественным образованием N-нитрозодифениламина (N-NO-ДФА) и, в меньшей степени, 2-нитродифениламина (2-NO₂-ДФА) и 4-нитро-дифениламина (4-NO₂-ДФА). Изменение окраски метилвиолетового индикатора (отсутствие химической стойкости) совпадало по времени с полным исчезновением ДФА, а вспышка пороха происходила после израсходования N-NO-ДФА (после 3,5–4 ч нагревания). Одновременно исчезали 2-NO₂-ДФА и 4-NO₂-ДФА. Авторами было показано, что полинитропроизводные (ди- и более) не обладают значительным стабилизирующим действием.

Jacobsson [14] считает, что мерой стабильности пороха может служить показание содержания ДФА и N-NO-ДФА: стабильность хорошая, если содержание ДФА более 0,2 %, N-NO-ДФА – менее 0,4 %, а ди- и тринитропроизводные отсутствуют.

Хамзина [16] предлагает оценивать химическую стойкость пороха по степени превращения ДФА в изотермических условиях. Содержание ДФА до и после термостатирования пороха при 106,5 °С в течение 7 ч оценивали спектрофотометрически или методом тонкослойной хроматографии. Критерий удовлетворительной стойкости пороха – содержание 4,4'-динитро-ДФА не более 0,01 %.

Тот же автор [17] оценивала химическую стойкость порохов по скорости расхода ДФА при термостатировании при 106,5 °С в течение 7 ч. Используя исходную концентрацию ДФА – $C_{исх}$ и концентрацию ДФА после термостатирования – C , рассчитывали коэффициент K по формуле:

$$K = (C_{исх} - C) / C_{исх}.$$

Химическая стойкость считалась удовлетворительной при $K < 0,9$.

Существует автоматический потенциометрический метод определения химической стойкости пороха [18], основанный на определении величины рН раствора в сосуде, через который с помощью сухого воздуха, не содержащего углекислоты, прокачивают продукты разложения пороха при 110 ± 0,5 °С. На основании полученных данных строят график зависимости «рН–время», по которому определяют стойкость пороха. Порох считают стойким, если рН раствора сохраняется в течение 8 ч.

На возможность оценки химической стойкости порохов по вязкости растворов их основы указывают авторы [19].

Одним из наиболее современных методов определения стойкости порохов является микрокалориметрия [20], основанная на измерении теплового потока экзотермических реакций, происходящих в

процессе старения порохов, включая и реакции разложение нитроэфиров.

В работе [9], указано, что некоторые страны имеют собственный критерий для определения стойкости пороха, в качестве которого используют остаточное содержание активного стабилизатора химической стойкости, причем в качестве критерия используют не только содержание ДФА, но его нитрозо- и нитропроизводных, также оказывающих стабилизирующее действие на пороха. Например, в Канаде используют суммарное содержание ДФА и нитрозо-ДФА, во Франции – ДФА, нитрозо- и мо-нонитро-ДФА, а в США еще и динитропроизводные, в то время как в Австралии учитывают только содержание ДФА. Остаточное содержание стабилизатора рассчитывают как сумму концентрации ДФА и других нитропроизводных, умноженных на отношение молекулярной массы ДФА к молекулярной массе соответствующих нитропроизводных.

$$K = C_{ДФА} + \frac{M(ДФА)}{M(нитрозо-)} \cdot C_{нитрозо-} + \frac{M(ДФА)}{M(нитро-)} \cdot C_{нитро-} + \dots$$

где C – концентрация компонента, % по массе; M – молекулярная масса производных.

Согласно данному критерию пороха считаются нестабильными и подлежат немедленному уничтожению при содержании активного стабилизатора менее 20 % от исходного.

Для расширения представления о возможности использования данных тонкослойной хроматографии, а именно, – этот метод является самым информативным, наименее трудоемким и самым наглядным в представлении результатов испытания состояния стабилизатора химической стойкости пороха – ДФА в процессе старения порохов, и данных ВЭЖХ (как количественного метода) для установления критерия безопасного хранения порохов нами было проведено форсированное тепловое старение образцов пороха марки 9/7 при нескольких температурах 95, 105, 115 и 125 °С с использованием комплекса “Вулкан-ВМ”. Предварительно, с использованием соответствующих нормативных документов, был проведен расчет продолжительности теплового старения, имитирующего 1 год хранения пороха в герметичных условиях на территории СНГ. Энергия активации была принята равной 25000 кал/моль.

Имитируемые сроки безопасного хранения τ_{xp} рассчитывают по формуле [21]:

$$\lg \tau_{xp} = \lg \tau_y + \frac{E}{2.3 \cdot R} \left(\frac{1}{T_y} - \frac{1}{T_n} \right),$$

где τ_y и T_n – соответственно, продолжительность (ч), и температура испытания, К (°С); E – энергия активации процесса теплового старения, Дж/моль (кал/моль); $R = 8,319$ Дж/моль К (1,987 кал/моль·°С); T_y – эквивалентная температура хранения для герметичной упаковки в складском неотапливаемом хранилище.

Продолжительность форсированного старения при заданной температуре, имитирующую один год хранения пироксилинового пороха в герметичных условиях на территории СНГ, устанавливали в соответствии с [21, 22].

Имитируемую продолжительность ускоренного старения можно установить и по некоторым данным, уже имеющимся в литературе. Так, автор [14] считает, что время уменьшения количества стабилизатора вдвое для пироксилинового пороха при температуре 65,5 °С составляет 268 суток, при 70 °С – 153 суток, при 80 °С – 43 суток, при 90 °С – 12,5 суток, а при 100 °С – 3,6 суток.

В работе [9] приводится таблица продолжительности имитации при температурах 70°С, 75°С, 80°С, 90°С и 100°С для 50 и 15 лет, соответственно, естественного хранения.

Можно, ориентировочно, пользоваться и такими данными: 1 ч форсированного старения пороха при

95°С имитирует 1 год естественного хранения; 1 ч при 105°С имитирует 3 года естественного хранения; 1 ч при 115°С имитирует 10 лет естественного хранения и 1 ч при 125°С имитирует 15 лет естественного хранения. Подобные данные приводят и в [23].

Определение массовой доли ДФА и его нитропроизводных в пироксилиновых порохах выполняли на микроколоночном хроматографе “Миличром - 4ВУФЭ” со спектрофотометрическим детектором (рабочая длина волны 220 нм) в режиме изократического элюирования (70 мкл/мин смесью метанол-вода в соотношении 70 : 30) на колонке (80 х 2 мм) с обращенно-фазовым сорбентом Силасорб С18 [24]. Подготовку к анализу образцов порохов проводили по [25].

В табл. 2 и 3 приведено качественное и количественное состояние ДФА и его производных в процессе ускоренного теплового старения пороха при температурах 95 °С и 125 °С.

Таблица 2 – Результаты ВЭЖХ-анализа образцов, термостатированных при 95 °С

Время термостатирования, ч	Массовая доля, %			Отношение площади пика компонента к площади пика внутреннего стандарта *)			
	ДФА	N-NO-ДФА	4-NO ₂ -ДФА	2-NO ₂ -ДФА	4,4'-ди-NO ₂ -ДФА	2,4'-ди-NO ₂ -ДФА	2,2'-ди-NO ₂ -ДФА
7	0,70	0,25	0,09	следы	–	–	–
14	0,60	0,32	0,11	0,03	–	–	–
21	0,56	0,39	0,16	0,05	следы	–	–
28	0,53	0,48	0,20	0,11	0,02	–	–
35	0,50	0,56	0,18	0,11	0,02	–	–
42	0,42	0,59	0,17	0,11	0,03	–	–
49	0,35	0,61	0,21	0,25	0,05	–	–
56	0,28	0,69	0,23	0,14	0,04	–	–
63	0,12	0,83	0,25	0,26	0,13	–	–
70	0,08	0,79	0,21	0,20	0,08	следы	–
77	0,04	0,79	0,19	0,15	0,08	0,03	–
84	0,03	0,72	0,18	0,20	0,13	0,08	–
91	следы	0,68	0,22	0,22	0,15	0,09	следы
98	–	0,66	0,14	0,16	0,14	0,02	0,04
105	–	0,52	0,20	0,23	0,17	0,05	0,32
112	–	0,45	0,28	0,25	0,24	0,11	0,43

*) большее отношение соответствует большей концентрации компонента

Данные старения при 95 °С выбраны в предположении, что 1 ч форсированного старения при этой температуре соответствует одному году натурного хранения пороха, а данные при 125 °С (считая, что один час форсированного старения при 95° С соответствует 15 минутам старения при 125 °С) параллельно отображают рост давления газообразных продуктов разложения пороха в первичном преобразователе до и после достижения критерия по давлению газообразных продуктов, составляющего для пироксилинового пороха 220 ± 20 мм рт.ст., достигаемых за 4,5 ч нагрева. Кроме того, в табл. 3 приве-

дены значения критерия химической стойкости, рассчитанные нами по [9] (канадский вариант).

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что к достижению 50-летнего возраста (образец № 7) порох обладает еще значительным запасом ДФА, в нем растет содержание N-нитрозо-ДФА, достигающее максимального значения к 63 годам естественного хранения (образец № 9), растет содержание 4-нитро-ДФА, появляется 2-нитро-ДФА и следы 4,4'-динитро-ДФА. К 90 годам естественного хранения в порохе остаются лишь следы ДФА, имеется значительное количество N-нитрозо-ДФА, 4-нитро-ДФА и 2-нитро-ДФА; к этому времени появляются и сле-

ды 4,4'-динитро-ДФА и следы 2,4'-динитро-ДФА, но три-нитропроизводные ДФА еще отсутствуют.

Данные табл. 3 показывают, что по достижению и превышению нормативного давления в первичном преобразователе (образцы №10 и № 11) в порохе уже израсходован сам ДФА, но сохраняется доста-

точное количество N-нитрозо-ДФА, 4-нитро-ДФА, некоторое количество 2-нитро-ДФА, растет количество динитропроизводных ДФА. К этому времени появляется и 2,4,4'-тринитро-ДФА, но нет еще и следов присутствия 2,2',4-тринитро-ДФА.

Таблица 3 – Состав производных ДФА в процессе форсированного старения при 125 °С

Время термоста-тирования, ч	Давление, мм рт.ст.	Массовая доля, %			Отношение площади пика компонента к площади пика внутреннего стандарта *)				Канадский критерий по [9]
		ДФА	N-NO-ДФА	4-NO ₂ -ДФА	2-NO ₂ -ДФА	4,4'-ди-NO ₂ -ДФА	2,4'-ди-NO ₂ -ДФА	2,4,4'-три-NO ₂ -ДФА	
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0,5	56	0,79	0,38	0,18	–	следы	–	–	1,11
1	61	0,55	0,55	0,20	следы	0,01	–	–	1,02
1,5	69	0,39	0,70	0,29	0,10	0,06	–	–	0,99
2,0	78	0,21	0,84	0,39	0,13	0,12	–	–	0,92
2,5	107	0,09	0,93	0,39	0,16	0,13	следы	–	0,88
3,0	119	следы	0,88	0,43	0,21	0,20	0,07	–	0,75
3,5	128	–	0,78	0,24	0,17	0,23	0,42	–	0,66
4,0	135	–	0,67	0,36	0,11	0,27	0,60	0,08	0,57
5,0	175	–	0,33	0,31	0,08	0,24	0,55	0,13	0,28
6,0	209	–	0,24	0,40	0,06	0,25	0,56	0,12	0,20
7,0	236	–	0,17	0,36	0,05	0,21	0,58	0,13	0,14
8,0	264	–	0,10	0,32	0,06	0,19	0,45	0,13	0,09
9,0	289	–	0,09	0,29	0,03	0,15	0,45	0,13	0,08
10,0	319	–	0,06	0,22	0,02	0,15	0,42	0,11	0,05
11,0	437	–	0,04	0,19	следы	0,15	0,26	0,13	0,03
12,0	472	–	следы	0,14	–	0,14	0,24	0,11	-

*) большее отношение соответствует большей концентрации компонента

Поскольку мы полагаем, что 6,0 ч и 7,0 ч форсированного старения при 125 °С могут соответствовать 90 и 105 (соответственно) годам хранения в естественных условиях, то, сравнивая показатели табл. 3 и 4, можно допустить, что они в одинаковой мере отображают процессы, происходящие со стабилизатором химической стойкости пироксилиновых порохов дифениламином в процессе хранения порохов, и ими можно воспользоваться для выявления критерия химической стойкости пироксилинового пороха.

Анализируя показания, приведенные в столбцах 3 и 11 и строках 10 и 11 табл. 3, находим подтверждение достоверности выбора критериев химической стойкости пироксилиновых порохов по газовой выделению и по массовой доле ДФА и N-NO-ДФА (строки 10 и 11 табл. 3) и связи с ними появлением среди продуктов превращения ДФА его тринитропроизводных.

Исходя из вышесказанного, можно предложить в качестве критерия химической стойкости пироксилинового пороха полное отсутствие тринитропроизводных среди продуктов превращения ДФА.

ВЫВОДЫ. Алгоритм определения запаса химической стойкости, а значит и продолжительности безопасного естественного хранения пороха, выглядел бы следующим образом. При необходимости

экспрессного определения состава производных ДФА в порохе в данный момент его жизни, получают экстракт образца пороха и хроматографируют его методом тонкослойной хроматографии (или ВЭЖХ – при наличии). В другом случае – образец испытуемого пороха подвергают ускоренному старению при температуре, соответствующей выбранному эквивалентному времени хранения пороха при естественных условиях; экстрагируют производные ДФА, образовавшиеся в порохе после форсированного старения, хроматографируют их методом тонкослойной хроматографии или ВЭЖХ и на полученных хроматограммах определяют наличие тринитропроизводных ДФА. Проведение же такого испытания при 95 °С (когда один час старения, предположительно, эквивалентен одному году натурального хранения), позволит наглядно оценить состав производных ДФА на любой стадии хранения пороха.

ЛИТЕРАТУРА

1. Будников М.А., Левкович Н.А., Быстров И.Ви др. Взрывчатые вещества и пороха. – М.: ГИОП, 1955. – 364 с.
2. Клименко Г.Л. Методы испытания порохов. – М.: ГИОП, 1941. – 231с.
3. Буллер М.Ф. Оценка методов определения химической стойкости порохов и взрывчатых веществ

// Вісник НТУУ «КПІ». Сер. «Гірництво». – 2000. – Вип. 4. – С. 55–59.

4. Буллер М.Ф., Межевич Г.В. Методы испытания утилизируемых порохов. – К.: Изд-во «ООО»ДИА», 2005. – 94 с.

5. Bohn M.A. NC-based energetic materials – stability, decomposition, and ageing // Presentation on the Meeting: “Nitrocellulose – Supply, Ageing and Characterization”. – April 24 to 25, 2007. – AWE, Aldermaston, England. – 129 p.

6. Lindblom T. Reactions in the System Nitrocellulose/ Diphenylamine with Special Reference to the Formation of a Stabilizing Product Bonded to Nitrocellulose. Acta Universitatis Upsaliensis. Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 935. – Uppsala. – 2004. – 77 p.

7. Буллер М.Ф. Промислові вибухові речовини: навчальний посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2009. – 226 с.

8. Буллер М.Ф., Мараховская А.Ю., Ярманова С.П. и др. Безопасность применения утилизированных порохов и их физико-химические свойства // Артиллерийское и стрелковое вооружение. – 2003. – С. 41–49.

9. Lussier L.S., Gardnon H. Development of modern methods for determination of stabilizers in propellants // DREV R-9511. Unlimited Distribution. – April 1996. – Quebec. – 128 p.

10. Espinoza E.O’N., Thornton J.I. Charakterization of smokeless gunpowder by means of diphenylamine stabilizer and nitrated derivatives // *Analyt.Chim.Acta.* – 1994. – Vol. 288. – PP. 57–69.

11. Лурье Б.А. Химические превращения дифениламина в пироксилиновых порохах // *Хим. физика.* – 1998. – Т. 17, № 8. – С. 85–90.

12. Буллер М.Ф., Фомин С.П., Межевич Г.В., Закотей В.Г. Состояние стабилизатора химической стойкости при старении порохов // *Космич. Техника. Ракетное вооружение: сбор. научн.-техн. статей.* – 2007. – Вып. 1. – С. 87–97.

13. Doali J.O., Juhasz A.A. Применение ВЭЖХ к количественному анализу соединений, используемых в производстве ТРТ и ВВ // *J. Chromat. Sci.* – 1974. – Vol. 12, № 1. – PP. 51–56.

14. Jacobsson C. Тонкослойная хроматография топлив, стабилизированных дифениламином и централитом // *Symp.Chem.Probl.Connected Stabil. Explos.* – May 1967. Stockgolm. – PP.143–155.

15. Seitu M., Jun H., Mikio X. Research stability of smokeless powders by the method of thin-layer chromatography // *J. Ind. Explos. Soc. Jap.* – 1969. – Vol. 30, № 5. – PP. 279–285.

16. Хамзина Р.Г. Экспресс-способ определения химической стойкости пироксилиновых порохов. Авторская заявка СССР № 2219220 от 06.05.77. – Кл. С 06 В 5/00.

17. Хамзина Р.Г. Способ определения химической стойкости пироксилиновых порохов по степени превращения стабилизатора в изотермических условиях. Авторская заявка СССР № 2223194 от 22.07.77. – Кл. С 06 В 5/00.

18. *Analytical Methods for Powders and Explosives*, АВ Bofors, Nobelkrut. – Bofors, Sweden, 1960.

19. Bohn M. A., Eisenreich N., Doerich M., Pontius H. Characterization of ageing of NC based gun propellants by molar mass degradation of nitrocellulose and its modeling by random chain scission models including the description of the complete molar mass distribution functions // 5th International Nitrocellulose Symposium. – April 17–18, 2012. – Spiez, Switzerland. – PP. 1–29.

20. STANAG 4582 (EDITION 1). Explosives, nitrocellulose based propellants, stability test procedure and requirements using heat flow calorimetry. – 2004. – 25 p.

21. ГОСТ 9.707–81. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение. – М.: Издательство стандартов, 1982. – 56 с.

22. РТМ А 5550–73. В/ч 64176. Руководящий технический материал. Характеристика условий эксплуатации и учет их при испытаниях специзделий на сохраняемость. – М.: Военное изд. МО СССР, 1974. – 105 с.

23. Г.Каст, Л.Метц. Химические исследования взрывчатых веществ. – ОНТИ: Госхимтехиздат, 1934. – 490 с.

24. Буллер М.Ф., Межевич Г.В., Маренец М.А., Закотей В.Г. Утилизированные пороха. Определение массовой доли дифениламина // *Хімічн. пром. України.* – 2004. – № 6(65). – С. 43–46.

25. Спосіб визначення дифеніламіну та його нітро- та нітрозаміщених в піроксилинових порохах; Декл. Пат. на корисну модель 2991 Україна, МКІ⁷ С06В25/00, G01N30/02 / Г.В. Межевич, М.О. Маренець, В.Г. Закотей, М.Ф. Буллер; Держ. н-д ін-т хім. прод. – № 2004021404; Заявл. 26.02.2004; Опубл. 15.09.2004, Бюл. № 9.

ON THE CRITERION SELECTION OF SAFE STORAGE OF SINGLE-BASE POWDERS

G. Mezhevich, V. Robotko, V. Zakotey

State Research Institute of Chemical Products

vul. Lenina 59, Shostka, 41100, Ukraine. E-mail: desna_2003@mail.ru

M. Buller, T. Romanko

Shostka Institute of Sumy State University

vul. Institutskaaya 1, Shostka, 41100, Ukraine. E-mail: info@ishostka.sumdu.edu.ua

In the work presented the authors have analyzed the basic methods of determination of chemical stability of single-base powders and pros and cons of their use. The article begins with the analysis of the criterions of chemical stability described in literature. Within the frame of research it was studied single-base powders as for their dynamics of transformation of a stabilizer of chemical stability – diphenylamine and its nitroderivatives by the methods of gas and liquid chromatography. On the basis of the data obtained the authors have proposed to set the total absence of trinitroderivatives among other products of transformation of diphenylamine as a criterion of chemical stability of single-base powders. The work concludes with an offered algorithm for determination of the criterion of chemical stability of the pow-

ders stored in standard conditions. The authors also have proposed the method defining the margin of chemical stability using forced ageing and analysis of derivatives of diphenylamine by the methods of thin-layer or high performance liquid chromatography.

Key words: single-base powder, criterion of chemical stability, diphenylamine

REFERENCES

- Budnikov M.A., Levkovich N.A., Bystrov I.V., Sirotinskiy, V.F., Shehter, B.I. (1955), *Vzryvchatye veshchestva i poroha* [Explosives and powders], GIOP, Moscow, USSR.
- Klimenko G.K. (1941), *Metody ispytaniya porohov* [Testing methods of powders], GIOP, Moscow, USSR.
- Buller M. F. (2000), «An estimation of methods of determination of chemical stability of powders and explosives», *Vesnik NTUU «KPI», series Mining*, no. 4, pp. 55–59.
- Buller M.F., Mezhevich G.V. (2005), *Metody ispytaniya utilizirovannykh porohov* [Test methods of utilized powders], DIA, Kyiv, Ukraine.
- Bohn M.A. «NC-based energetic materials – stability, decomposition, and ageing», Presentation on the Meeting: Nitrocellulose – Supply, Ageing and Characterization. April 24 to 25, 2007 AWE, Aldermaston, England. – 129 p.
- Lindblom T. «Reactions in the System Nitrocellulose/ Diphenylamine with Special Reference to the Formation of a Stabilizing Product Bonded to Nitrocellulose», Acta Universitatis Upsaliensis. Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 935, Uppsala, 2004, 77 p.
- Buller M.F. (2009), *Promyslovi vybuhovi rechovyyny* [Industrial explosives], SSU, Symy, Ukraine.
- Buller M.F., Marahovskaja A.J., Jarmanova S.P., Kozinets T.J., Mezhevich G.V., Belova L.A. (2003), «Safety of application of the utilized powders and its physico-chemical properties», *Artilyeriyskoe i strelkovoe vooryzhenie*, Special issue, pp. 41–49.
- Lussier L.S., Gardnon H. «Development of modern methods for determination of stabilizers in propellants», DREV R-9511. Unlimited Distribution, April 1996, Quebec, 128 p.
- Espinoza E.O'N., Thornton J.I. (1994), «Characterization of smokeless gunpowder by means of diphenylamine stabilizer and nitrated derivatives», *Analyt.Chim.Acta*, Vol. 288, pp. 57–69.
- Lurie B.A. (1998), «Chemical transformations of diphenylamine in single-base powders», *Chemical physics*, vol. 17, no 8, pp. 85–90.
- Buller M.F., Fomin S.P., Mezhevich G.V., Zakotey V.G. (2007), «Condition of stabilizer of chemical stability at ageing of powders», *Kosmicheskaya tehnika. Raketnoe vooryzhenie.*, no. 1, pp. 87–97.
- Doali J.O., Juhasz A.A. (1974), «Application of HPLC to quantitative analysis of the substances used in producing of propellants and explosives», *J. Chromat. Sci.*, vol. 12, no 1, pp. 51–56.
- Jacobsson C. «A thin-layer chromatography of the propellants stabilized by diphenylamine and centralite», *Symp. Chem. Probl. Connected Stabil. Explos.* May 1967, Stockgolm, pp. 143–155.
- Seitu M., Jun H., Mikio X. (1969), «Research stability of smokeless powders by the method of thin-layer chromatography», *J.Ind.Explos.Soc.Jap.*, vol. 30, no. 5, pp. 279–285.
- Hamzina R.G. «Quick test method of determination of chemical stability of single-base powders», Inventor's application of the USSR, no. 2219220 from 06.05.77, MPK C 06 B 5/00.
- Hamzina R.G. «The method of determination of chemical stability of single-base powders on degree of transformation of the stabilizer at isothermal conditions», Inventor's application of the USSR no. 2223194 from 22.07.77. MPK C 06 B 5/00.
- «Analytical Methods for Powders and Explosives» (1960), AB Bofors, Nobelkrut, Bofors, Sweden.
- Bohn M. A., Eisenreich N., Doerich M., Pontius H. «Characterization of ageing of NC based gun propellants by molar mass degradation of nitrocellulose and its modeling by random chain scission models including the description of the complete molar mass distribution functions», *5th International Nitrocellulose Symposium*. April 17–18, 2012, Spiez, Switzerland, pp. 1–29.
- STANAG 4582 (EDITION 1). (2004), Explosives, nitrocellulose based propellants, stability test procedure and requirements using heat flow calorimetry.
- GOST 9.707-81. Unified system of corrosion protection and ageing. «Polymeric materials. Methods of accelerated testing on climatic ageing».
- RTM A 5550-73, M/u 64176. (1974), *Rukovod-yashchiy tehnycheskiy material. Harakteristika usloviy ekspluatatsii i uchet ih pri ispytaniyah na sohranyaemost* [A supervising technical material. The characteristic of service conditions and its control at tests of special products at the storage], Military publishing house of MD of USSR, Moscow, USSR.
- Kast G., Metz L. (1934), *Himicheskie issledovaniya vzryvchatyh veshchestv* [Chemical study of explosives], ONTI, Goshimtehizdat, USSR.
- Buller M.F., Mezhevich G.V., Marenets M.A., Zakotey V.G. (2004), «Utilized powders. Determination of weight fraction of diphenylamine», *Himichna promyslovist Ukrainy*, no. 6 (65), pp. 43–46.
- Mezhevich, G.V., Marenets, M.O., Zakotey, V.G., Buller, M.F. Patent 2991, Ukraine, MPK C06 B25/00, G01N 30/02. Sposib vyznachennya dyfenilaminu ta yogo nitrozo- ta nitrozamishchenykh v piroksylinovykh porohah [The method of determination of diphenylamine and its nitroso- and nitroreplaced in single-base powders], (Ukraine); DNDIHP, no. 2004021404; Declared 26.02.04; Published 15.09.06, no. 9, 4 p.

Стаття надійшла 01.10.2013.