

Анипко О.Б.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

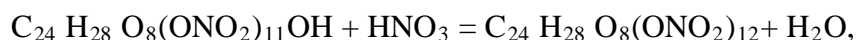
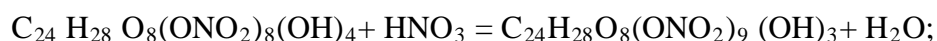
Одной из проблем эксплуатации пороховых зарядов является химическая нестойкость нитроцеллюлозы, на основе которой они выделяются [1,2]. В Мире, и ранее в СССР, эта проблема преодолевалась плановой ротацией боеприпасов в результате чего они хранились не более 5–7 лет и, таким образом, происходящие геронтологические 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  $\text{NO}_2$ .

Так, нитрование целлюлозы идет по следующей схеме



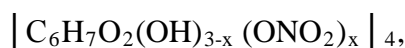
где  $\text{C}_{24} \text{H}_{28}(\text{OH})_{12}$  – условная формула исходной целлюлозы.

Как известно, в процессе нитрования целлюлозы полная нитрация, в результате которой получают продукты вида  $\text{C}_{24} \text{H}_{28} \text{O}_8(\text{ONO}_2)_{12}$ , 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  $\text{ONO}_2$ .

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			Примечание
	масса, г	цвет	масса, г	цвет	Δ m, г	
7к (перекись)	0,670	темный торец св.	0,675	весь темный	0,005	сгорел почти од- новр. 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.

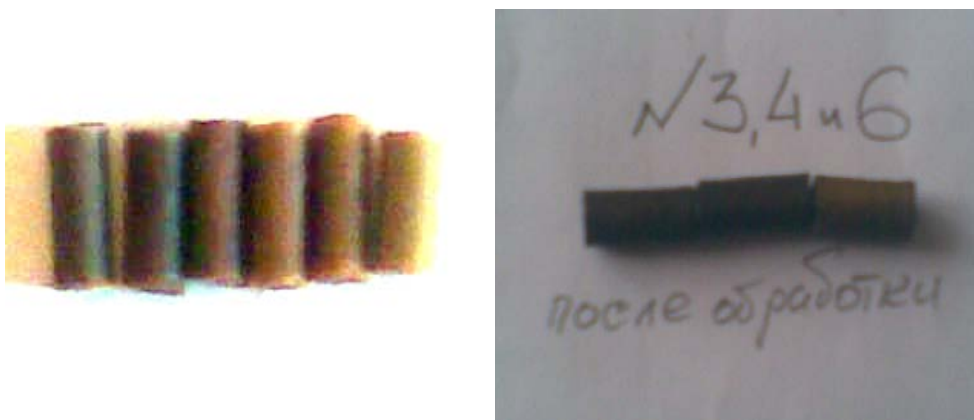


Рисунок 1 – Образцы 7к до (верхнее фото) и после (нижнее) обработки перекисью водорода

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 нитро-клетчатки.



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 стрельбовий експеримент в ході якого визначити крешерне тиск і початкову швидкість снаряда.

Отримані результати в першу чергу цілесообразно застосувати до вистрелам роз'їдного зарядання в вигляді порівняльної простоти конструкції заряду (типу 4Ж40 для танкової пушки). Це дозволить забезпечити боеприпасами з допустимими баллістическими характеристиками бронетехніку ВС України і здійснити поставку боеприпасів в країни-імпортери вітчизняних танків. Далішня адаптація технології регенерації може бути розповсюджена і на вистрели унітарного зарядання.

В відповідності з завданнями, перерахованими вище, був проведений експеримент по визначенню здатності зберігати придбані в процесі обробки перекисом водороду властивості пороховими елементами. Для цього три елемента типу 7к були піддані обробці перекисом водороду, як уже було описано вище. До і після обробки були визначені маси елементів, після чого вони були поміщені в герметичний бикс при кімнатній температурі (18–19 °С). Витримка досліджуваних матеріалів здійснювалась в теченні 10 суток, після чого знову були визначені маси елементів. Після цього було проведено прожигання, на основі результатів якого встановлено швидкість горіння оброблених 7к елементів після 10 суточної витримки.

В результаті було встановлено

1. Один з елементів не змінив свою масу як після обробки перекисом, так і після витримки.

2. Два елемента після 10 суточної витримки мали таку ж масу, як і після обробки ( в межах точності аналітичних ваг на яких вироблялись всі вимірювання).

3. Швидкість горіння елементів 7к на відкритому повітрі при атмосферному тиску складала порядку 2 мм/с.

Таким чином можна зробити висновок, що в результаті обробки нітроцелюлози перекисом водороду утворюються сполучення які можуть зберігати свої властивості деякий час ( спостерігався тільки ефект тому для визначення стійкості потрібен більш детальний експеримент). По-видимому існують окремі елементи які не чутливі до впливу перекиси водороду або зміни маси їх після обробки менше чутливості застосованого засобу вимірювання. Швидкість горіння може вважатися нормальною.

В висновку слід підкреслити, що можливо якщо підтвердиться адсорбція водороду високомолекулярними нітроцелюлозними сполученнями, то цілесообразно досліджувати ці властивості для створення системи зберігання і транспортування водородного палива, або складного горючого складу з нітроцелюлози насиченою водородом. Як відомо, принципових труднощів для використання водороду як палива для ДВС не існує. Головною проблемою залишається транспортування і зберігання водороду. Зберігання його в стисненому стані потребує складного спеціального криогенного обладнання, при цьому застосування термосорбційних компресорів на основі інтерметаллідів також не дало очікуваних результатів. Тому пошук методів зберігання і транспортування водороду продовжує залишатися важливою науково-технічною проблемою.

Отримані дані про збільшення маси елементів на 0,8–1,3 % дозволяють зробити наступний висновок. Як показує аналіз поправочних формул внутрішньої баллістики, зміна збільшення маси пороху заряду прямо пропорційно

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. Аніпко 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.

Anipko O.B.

### **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.