

УДК 662.351+543.544

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ И БЕЗОПАСНОЕ ХРАНЕНИЕ ПИРОКСИЛИНОВЫХ ПОРОХОВ**М. Ф. Буллер, Т. В. Романько**Шосткинський інститут Сумського державного університету
ул. Інститутська, 1, г. Шостка, 41100, Україна. E-mail: info@ishostka.sumdu.edu.ua**Г. В. Межевич, В. А. Роботько**Державний науково-дослідницький інститут хімічних продуктів
ул. Леніна, 59, г. Шостка, 41100, Україна. E-mail: desna_2003@mail.ru

Приведены результаты проведенных исследований по выяснению изменения химической стойкости пороха в процессе его хранения по суммарному количеству, как выделившихся продуктов разложения, так и оставшегося дифениламина методами тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Проведены исследования последовательности образования, совместного существования и исчезновения дифениламина и его N-нитрозо- и нитропроизводных в процессе «форсированного» старения пороха. Исследовано изменение концентрационного профиля дифениламина по слоям от центра канала до внешней поверхности в процессе ускоренного старения пороха при 105 °С. Показано, что экологическая опасность порохов при нормальных условиях хранения связана только с их низкотемпературным разложением без самопроизвольного ускорения.

Ключевые слова: безопасное хранение, пороха пироксилиновые, распределение дифениламина.

ХІМІЧНА СТІЙКІСТЬ І БЕЗПЕЧНЕ ЗБЕРІГАННЯ ПІРОКСИЛІНОВИХ ПОРОХІВ**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**Г. В. Межевич, В. А. Роботько**Державний науково-дослідницький інститут хімічних продуктів
вул. Леніна, 59, м. Шостка, 41100, Україна. E-mail: desna_2003@mail.ru

Наведені результати проведених досліджень щодо з'ясування зміни хімічної стійкості пороху в процесі його зберігання за сумарною кількістю як виділених продуктів розкладу, так і залишкового дифеніламіну методами тонкошарової та високоефективної рідинної хроматографії. Проведені дослідження послідовності утворення, сумісного існування і зникнення дифеніламіну та його N-нітрозо- та нітропохідних у процесі «форсованого» старіння пороху. Досліджена зміна концентраційного профілю дифеніламіну по шарах від центру каналу до зовнішньої поверхні в процесі прискореного старіння пороху при 105 °С. Показано, що екологічна небезпека порохів за нормальних умов зберігання пов'язана тільки з їх низкотемпературним розкладом без самодовільного прискорення з утворенням оксидів азоту та мінеральних кислот.

Ключові слова: безпечне зберігання, пороха піроксилинові, розподіл дифеніламіну.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. После изготовления пироксилиновый порох (далее по тексту – порох) поступает на снаряжение зарядов для различных боеприпасов или хранится в заводской укупорке в специально оборудованных местах.

История пороха в составе боеприпасов, использованных по целевому назначению, на этом и заканчивается, а порох в боеприпасах, хранящихся в арсеналах или специальных складах, и порох в заводской укупорке продолжает «жить» своей жизнью. В нем, в силу неоднородности, условий и продолжительности хранения, начинают происходить различные физико-химические процессы, связанные с перераспределением растворителя и флегматизатора (если последний входит в рецептуру), изменяется плотность, количество и химический состав стабилизатора химической стойкости – дифениламина (ДФА), претерпевает изменения и сама основа пороха – пироксилин. Пироксилин, претерпевая химические изменения, выделяет в окружающую среду вещества, опасные для жизнедеятельности.

Все это вызывает необходимость создания целой системы контроля состояния пороха в процессе хранения (старения) и оценки пригодности его для безопасного снаряжения боеприпасов, а в настоящее

время и для сертификации порохов, извлеченных из пороховых зарядов утилизируемых боеприпасов. Эти требования выполняются анализом пороха с определением в нем содержания летучих веществ, стабилизатора химической стойкости, манометрической оценкой объема газообразных продуктов превращения при повышенной температуре и определением физико-химических характеристик пороха после ускоренного («форсированного») старения, имитирующего требуемую соответствующей нормативной документацией продолжительность служебной пригодности пороха [1, 2].

Одним из важнейших показателей технологической и экологической безопасности при переработке и хранении пороха является количество и состояние находящегося в нем ДФА. Однако данные, получаемые по существующей нормативной документации, особенно данные по содержанию стабилизатора химической стойкости, не дают представления о том, в каком виде в данное время находится ДФА: не отражают наличие в порохе N-нитрозо- и мононитропроизводных ДФА, являющихся по своей сути также признанными стабилизаторами химической стойкости, и наличие ди- и тринитропроизводных ДФА, в разной мере свидетельствующих о том, что

запас химической стойкости пороха исчерпывается или уже исчерпан. Тем более, они не дают ответ на вопрос о том, как распределен стабилизатор внутри порохового элемента, т.е. не отражают истинное распределение ДФА в микрообъемах порохового элемента, которые при определенных условиях могут стать очагами воспламенения (теория «горячих» точек) [3] при развитии самоускоряющейся реакции разложения основы пороха в отсутствие активного стабилизатора в данном очаге.

Наиболее пригодными для определения ДФА и его производных есть методы тонкослойной и жидкостной хроматографии [1]. Тонкослойная хроматография (ТСХ) позволяет достаточно просто получить сведения о качественном составе производных ДФА, но не дает четкого ответа об их количественном содержании. Обе эти проблемы успешно решает высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [4].

Цель работы – исследование химической стойкости порохов для создания системы контроля их состояния в процессе хранения (старения) и оценка пригодности его для безопасного снаряжения боеприпасов.

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. В представленной работе приведены результаты проведенных исследований по выяснению изменения химической стойкости пороха в процессе его хранения, полученные с применением методов ВЭЖХ и ТСХ.

Сроки хранения моделировали искусственным («форсированным») старением образцов порохов при повышенной температуре, для чего использовали мембранные датчики измерительно-вычислительного комплекса «Вулкан-В» (ОАО «Черкасский приборостроительный завод», г. Черкассы), где одновременно фиксировалось давление, развиваемое в мембранных датчиках газообразными продуктами превращения компонентов пороха.

Для определения количества ДФА и его производных в порохе использовали жидкостную хроматограф «Милихром-6» (ЗАО «Научприбор», г. Орел) и программное обеспечение UniChrom (ООО «Новые аналитические системы», г. Минск). Применяли стандартную колонку длиной 80 мм с внутренним диаметром 2 мм, заполненную обращенно-фазовым сорбентом «Silasorb SPH C18» с размером частиц 5 мкм.

Для приготовления элюента использовали бидистиллированную воду и метанол квалификации «для жидкостной хроматографии» фирмы «Sigma Aldrich» (Germany). Остальные реактивы (ДФА и его производные) поставлены той же фирмой.

Количественную обработку результатов анализа проводили с помощью вышеуказанного программного обеспечения.

Подготовку образцов к анализу осуществляли в соответствии с [3]. Разделенные компоненты детектировали многоволновым спектрофотометрическим детектором в ультрафиолетовой части спектра при длине волны $\lambda = 220$ нм. При качественном определении

состава компонентов обычно использовали одновременное детектирование при нескольких длинах волн.

Для качественного обнаружения ДФА и его нитропроизводных методом ТСХ применяли оборудование фирм «Desaga» (ФРГ) и «Dioptra» (ЧСР). Тонкий закрепленный слой (0,25 мм) на стеклянных пластинках создавали из силикагеля LS 5/40 μ , содержащего 13 % гипса («Lachema», ЧСР). Подвижной фазой служил бензол или смеси на его основе. Разделенные пятна ДФА и его производных проявляли опрыскиванием пластинки спиртовым раствором фосфорномолибденовой кислоты, а в некоторых случаях дополнительно подвергали облучению кварцевой лампой «Q-250» («Medicor», Budapest).

В работах [5, 6] экспериментально было показано, что даже при полном исчезновении ДФА, исходно введенного в состав пороховой массы при производстве пороха, последний еще сохраняет значительный запас химической стойкости, превышающий лимитирующее значение по нормативным требованиям (220 мм рт.ст.). Данный факт объяснен и подтвержден (с применением метода тонкослойной хроматографии) [6] тем, что при старении пороха последовательно образуются различные производные ДФА, а некоторые из них также являются хорошими стабилизаторами, и по исчезновению ДФА нельзя утверждать, что порох потерял химическую стойкость.

На рис. 1 представлены результаты исследования последовательности образования, совместного существования и исчезновения ДФА и его N-нитрозо- и нитропроизводных в процессе «форсированного» старения пороха при 125 °С.

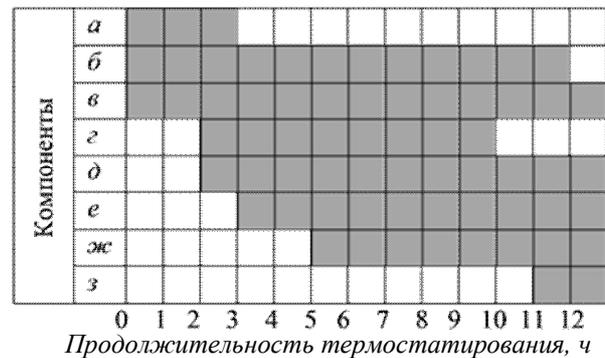


Рисунок 1 – Последовательность существования производных ДФА: a – ДФА; б – N-нитрозо-ДФА; в – 4-нитро-ДФА; г – 2-нитро-ДФА; д – 4,4'-динитро-ДФА; e – 2,4'-динитро-ДФА; ж – 2,4,4'-тринитро-ДФА; з – 2,2',4,4'-тетранитро-ДФА

Следует отметить, что испытуемый порох уже хранился после изготовления в складских условиях около 8 лет. Этим и объясняется наличие в нем не только N-нитрозодифениламина, но и 4-нитродифениламина. Сам же N-нитрозодифениламин может присутствовать в ДФА, поступающем в производство пороха, но и может, по-видимому, накапливаться в самом процессе производства (наличие повышенных темпера-

тур, значительного давления при прессовании и резке пороховых шнуров, взаимодействие ДФА с нитроцеллюлозой и др. факторы). В этом отношении интересным были бы отдельные исследования накопления N-нитрозодифениламина, а, возможно и других производных ДФА, последовательно на всех технологических стадиях производства пороха.

Отсутствие 2,2',4-тринитро-ДФА, наличие которого свидетельствовало бы о начале потери химической стойкости пороха, говорит о достаточной еще химической стойкости выдержавшего испытания образца пороха, несмотря на появившийся уже 2,2',4,4'-тетранитро-ДФА.

Отображенная на рис. 1 последовательность образования и исчезновения производных ДФА согласуется с данными [7, 8].

На одноканальном порохе марки 19/1, полученного в условиях опытной мастерской, были проведены исследования по изучению связи между изменением содержания ДФА и его производных, давлением продуктов газообразования и теплотой сгорания в процессе форсированного старения. Для исследования были взяты два образца указанного пороха. Первый образец – как исходный, а второй

образец перед исследованием был подвергнут воздействию температуры, равной 105 °С, для удаления влаги по методике определения растворителей в порохе, т.е. образцы с естественной и нулевой влажностью. Образцы старили при (125 ± 2) °С в первичных преобразователях ИВК «Вулкан-В». Полученные результаты приведены в табл. 1.

Анализ полученных результатов показывает, что при длительной сохраняемости показателя химической стойкости (предельное его значение для пироксилиновых порохов составляет 220 мм.рт.ст.) показатель калорийности к этому моменту старения значительно падает (на 42 ккал/кг), а от ее значения зависят и служебные (баллистические) характеристики пороха. Порох, у которого практически отсутствует исходный стабилизатор химической стойкости (девять часов термостатирования), еще обладает регламентированной химической стойкостью. Подсушенный образец пороха содержит несколько меньше ДФА и больше N-нитрозо-ДФА, удельная теплота его сгорания немного выше, чем исходного пороха, что объясняется отсутствием в его составе влаги.

Таблица 1 – Результаты испытания пороха 19/1

Параметр	Ед. измерения	Наименование образца					
		Исходный	Подсушенный	Подсушенный, термостатирование в течение			
				3 ч	6 ч	9 ч	12 ч
ДФА	% масс.	0,75	0,68	слд.	отс.	отс.	отс.
N-нитрозо-ДФА	% масс.	0,03	0,18	0,81	0,08	0,07	слд.
4-нитро-ДФА	% масс.	отс.	слд.	+++	++	+	отс.
2-нитро-ДФА	% масс.	отс.	отс.	+	слд.	отс.	отс.
4,4'-динитро-ДФА	% масс.	отс.	отс.	+	+++	++	+
2,4'-динитро-ДФА	% масс.	отс.	отс.	отс.	++	+	слд.
2,4,4'-тринитро-ДФА	% масс.	отс.	отс.	отс.	отс.	+	++
2,2',4-тринитро-ДФА	% масс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Удельная теплота сгорания в калориметрической бомбе	ккал/кг	931	943	934	924	901	886
Химическая стойкость по количеству выделившихся газов	мм.рт.ст.	–	–	44	139	219	665

отс. – отсутствие; слд. – следы; + – присутствует; ++ – присутствует больше; +++ – присутствует значительное количество

Анализ результатов свидетельствует о том, что при воздействии на порох, практически только температурной (одной из составляющей старения – термораспад) составляющей, порох может оставаться химически стойким существенно дольше, чем это ограничивается нормативными документами. Во всех случаях существует еще достаточное количество ДФА (более 0,6 %) и, как показано выше (рис. 1) и ниже (табл. 1), первичных нитропроизводных ДФА, являющихся достаточно эффективными стабилизаторами химической стойкости пороха.

Ранее нами [9] было исследовано распределение ДФА по объему (по слоям) трубчатого пороха марки 37/1тр, имевшего возраст более 30 лет, который был извлечен из зарядов при утилизации боеприпасов.

Показано, что в процессе хранения (старения) пороха происходит распределение содержания ДФА, причем большее количество стабилизатора находится на внешней и внутренней поверхностях пороховой трубки.

Такой профиль распределения ДФА формируется, вероятно, уже на технологических стадиях производства ПП, таких как вымочка и сушка пороховых элементов, благодаря тому, что ДФА хорошо растворяется в применяемых в производстве этиловом спирте и диэтиловом эфире. Последние удаляются на указанных стадиях из пороховых элементов, продвигая по фронту и ДФА.

В продолжение работы [9] были проведены исследования изменения концентрационного профиля

ДФА на максимально возможном количестве слоев единичного порохового элемента в процессе термостатирования, имитирующего «форсированное» старение пороха.

Образцы слоев получали последовательным высверливанием канала исходной трубки и трубок после старения при $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение (1–5) ч (полагая, что один час старения в этих условиях эквивалентен трем годам хранения в нормальных условиях). Таким образом, получали по 10 образцов слоев с расстоянием от оси пороховой трубки до середины соответствующего слоя (радиус), соответственно (мм): 2,4; 2,6; 2,9; 3,1; 3,4; 3,7; 3,9; 4,1; 4,4; 4,6 и образец остатка трубки после высверливания 10 слоев – радиус 5,3 мм.

Методика получения и анализа экстрактов аналогичны изложенным в [9].

Полученные профили распределения ДФА в процессе термостатирования представлены на рис. 2.

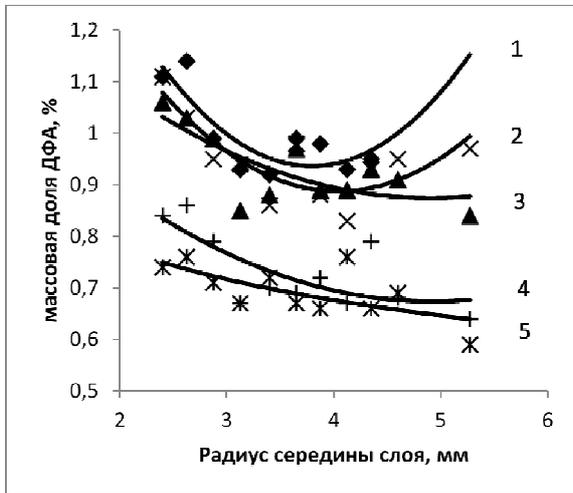


Рисунок 2 – Распределение ДФА по слоям после старения при $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$: 1 \blacklozenge – 1 ч; 2 \times – 2 ч; 3 \blacktriangle – 3 ч; 4 $+$ – 4 ч; 5 Ж – 5 ч

Визуальный анализ показывает, что характер распределения ДФА во времени при термостатировании остается практически неизменным. Однако, со временем термостатирование приводит к тому, что разница между концентрацией ДФА на внутренней и внешней поверхностях пороховой трубки и концентрацией ДФА в середине толщины пороховой трубки (половинная толщина «горящего» свода) уменьшается и со временем термостатирования концентрация ДФА на внешней поверхности пороховой трубки уменьшается более значительно, чем на внутренней поверхности пороховой трубки.

Рассмотрим практическую ценность полученных результатов. Известно, что гарантийный срок хранения боеприпасов на много меньше, чем пороха. После истечения гарантийных сроков хранения боеприпасы утилизируют путем разборки их на составляющие элементы (взрыватель, взрывчатое вещество, порох, воспламенитель, корпус и т.д.). При этом элементы, у которых не истекли гарантийные сроки хранения, могут быть повторно использованы для

снаряжения новой партии боеприпасов при условии соответствия их служебных характеристик нормативной документации.

Из полученных результатов (табл. 1) видно, что в условиях эксперимента порох сохраняет химическую стойкость около 6,0 ч, что эквивалентно приблизительно 70 годам хранения при «нормальных» условиях. Порох, полученный после утилизации боеприпасов и имеющий ненормативные характеристики, но обладающий при этом достаточной химической стойкостью, может быть, в перспективе, использован как компонент промышленных взрывчатых веществ.

У пороха, перешагнувшего этот рубеж хранения (девять часов термостатирования – более 100 лет «нормального» хранения) теряется и экологическая безопасность. Не исключена вероятность уменьшения этого срока и при «ненормальном» хранении боеприпасов (под открытым небом, под влиянием солнечных лучей, разгерметизации, повышении влажности). Экологическая опасность такого пороха проявляется в двух аспектах:

- появление в окружающей среде при разложении пороха окислов азота и минеральных кислот;
- возникновение вероятности воспламенения пороха и перехода горения в детонацию (что особенно опасно при нахождении пороха в составе боеприпаса).

Появление окислов азота и минеральных кислот связано с деструкцией нитроцеллюлозы – полимерной основы пороха. Их количество и период образования напрямую связаны с наличием стабилизатора химической стойкости в пороховых элементах. При расходовании ДФА и его активных нитрозо- и нитропроизводных скорость деструкции увеличивается с накоплением продуктов деструкции (окислы азота и минеральные кислоты). Наиболее доступны для активации деструкции поверхностные слои пороховых элементов, содержащие большее количество ДФА (рис. 2), что является положительным фактом, способствующим более продолжительному сопротивлению деструкции основы пороховых элементов. Опасность такого загрязнения окружающей среды возникает при достаточно низких температурах (до 65°C).

Вероятность развития второго аспекта воздействия пороха на окружающую среду при нормальных условиях хранения боеприпасов (пороха) низка из-за того, что возникновение и развитие горения с переходом во взрыв связано с чувствительностью элементов боеприпасов (пороха) и необходимостью подвода некоторого количества энергии извне. Эта энергия воспринимается веществом (порох, взрыватель, взрывчатое вещество, воспламенительное вещество) в различных формах: механическая (удар, трение, накол, вибрация), тепловая (нагрев, пламя, луч огня), электрическая (нагрев проводника, искровой разряд, молния) и энергия взрыва другого вещества. Для возбуждения горения и детонации необходимо подвести какое-то минимальное (критическое) количество энергии (начальный импульс).

Критическое количество энергии определяется формой энергии и конкретным проявлением физико-химических свойств вещества.

Нежелательное проявление энергии в описанных различных формах в критических количествах носит вероятностный характер. Исключение действия этой энергии на боеприпасы (пороха) решается организационными мероприятиями по правилам хранения и устройства хранилищ, а невыполнение этих мероприятий может привести к экологической опасности по второму аспекту, когда опасность исходит не от самого боеприпаса (пороха), а от окружающей среды. Что же касается внутренней опасности самого боеприпаса (пороха), то она связана с конкретным проявлением физико-химических свойств в процессе хранения, что вызывает наибольшее беспокойство, так как в определенный момент хранения из-за потери химической стойкости произойдет самовоспламенение пороха. Самовоспламенение пороха может возникать только за счет тепловой энергии при достижении определенной критической температуры «перегретого» слоя порохового элемента в условиях нестационарного протекания реакции, при котором теплоприход в результате протекания реакции превышает теплорасход (теплоотдачу) в окружающую среду [10]. Самоускорение реакции при тепловом взрыве (самовоспламенение) связано с некоторым периодом ($\phi_{инд}$) сравнительно медленно нарастания скорости реакции разложения, определяемой начальной температурой (T_0):

$$\tau_{инд} = a_0 \cdot \tau_0 \cdot e^{\frac{E}{RT_0}}$$

где E – энергия активации; a_0 – константа, определяемая природой вещества и условиями проведения эксперимента.

По данным Г.Б. Манелиса [11] видимое ускорение скорости тепловыделения при разложении пироксилина наблюдается при температурах выше 140 °С. Тепловой эффект разложения пироксилинового пороха не зависит от температуры в диапазоне 140 – 165 °С и составляет порядка 750 кал/г (теплота горения составляет 900 кал/г). Температура вспышки (самовоспламенения) пироксилина приравнивается к 195 °С [6]. Таким образом, реализация второго аспекта негативного воздействия на окружающую среду, связанного с опасностью самого пороха, может достигаться при температуре 140 °С и, безусловно, достигается при температуре 195 °С. Следует отметить, что указанные значения температуры не являются фиксированными, а определяются многими факторами (масса пороха, условия определения и др.).

Анализ зависимости $\tau_{инд} = f(\tau_0, E, T_0)$ показывает, что влияние на $\tau_{инд}$ начальной температуры (T_0) сказывается в большей степени, чем влияние τ_0 и E . Чем выше T_0 , тем меньше влияние природы

пороха (через τ_0 и E) и наличие распределения стабилизатора химической стойкости (или его производных) в пороховом элементе на скорость химической реакции разложения. Наличие в порохе стабилизатора химической стойкости с фактом большего его содержания на поверхности (рис. 2), на которой активируются центры начала деструкции, является положительным явлением, препятствующим развитию самоускоряющихся реакций при низких температурах хранения.

ВЫВОДЫ. Таким образом, при хранении боеприпасов (пороха) экологическая опасность, истекающая от самого пороха, связана только с первым аспектом – низкотемпературным разложением пороха с выделением окислов азота и кислот. Этот процесс регулируется как общим содержанием активных стабилизаторов, так и их профилем распределения по объему порохового элемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буллер М.Ф., Межевич Г.В. Методы испытания утилизируемых порохов. – К.: Изд-во ООО «ДИА», 2005. – 94 с.
2. Буллер М.Ф., Межевич Г.В. Производство и исследования пироксилиновых порохов. Хроматографические методы контроля // Хім. пром. України. – 2011. – № 2. – С. 48–51.
3. Физика взрыва / Под ред. Л.П. Орленко. – Изд. 3-е, исп. – В 2 т.: Т. 1. – М.: Физматлит, 2004. – 832 с.; С. 195.
4. Пат. 2991 Україна, МПК С06 В25/00, G01N 30/02. Спосіб визначення дифеніламіну та його нітрозомісчених в пироксилинових порохах / Г.В. Межевич, М.О. Маренець, В.Г. Закотей, М.Ф. Буллер (Україна); ДержНДІХП. – № 2004021404; Заявл. 26.02.04; Опубл. 15.09.06, Бюл. № 9. – 4 с.
5. Буллер М.Ф., Фомин С.П., Межевич Г.В., Закотей В.Г. Состояние стабилизатора химической стойкости при старении порохов // Космич. техніка. Ракетное вооружение: сбор. научн.-техн. статей. – 2007. – Вып. 1. – С. 87–97.
6. Межевич Г.В., Буллер М.Ф., Роботко В.А., Романько Т.В. О цвете отдельных элементов пироксилиновых порохов // Артиллерийское и стрелковое вооружение. – 2012. – № 1. – С. 29–34.
7. Лурье Б.А. Химические превращения дифениламина в пироксилиновых порохах // Химическая физика – 1998. – Т. 17, № 8. – С. 85–90.
8. Dr. Manfred A. Bohn. 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. – PP. 81–82.
9. Буллер М.Ф., Межевич Г.В., Романько Т.В. Распределение дифениламина в порохе // Вісник НТУУ «КПІ». Серія «Гірництво». – 2011. – Вип. 21. – С. 52–55.

10. Золотко А.Н. Теория воспламенения: учебное пособие. – Одесса: ОГУ, 1985. – 82 с.

11. Манелис Г.Б., Рубцов Ю.И., Смирнов Л.П., Дубовицкий Ф.И. Кинетика термического разло-

жения пироксилина // Кинетика и катализ. – 1962. – Т. III, вып. 1. – С. 42–48.

CHEMICAL STABILITY AND SAFE STORAGE OF SINGLE-BASE POWDERS

M. Buller, T. Romanko

Shostka Institute of Sumy State University

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

G. Mezhevich, V. Robotko

State Research Institute of Chemical Products

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

The authors present their research results for the problem of determination of alterations in chemical stability of a powder during its storage by the total quantity of both allocated products of powder decomposition and remained level of diphenylamine. The research was performed by methods of thin-layer and high-performance liquid chromatography. The sequence of formation, coexistence and disappearance of diphenylamine and its N-nitroso- and nitroderivatives in the course of "the forced" ageing of powder were studied. The change in concentration profile of diphenylamine by layers from the centre of the channel to the external surface during the accelerated ageing of a powder was investigated at 105 °C. It is shown that powders environmental hazard when normal conditions of their storage is connected only with their low temperature decomposition without spontaneous acceleration, which is accompanied by generation of nitrogen oxides and mineral acids.

Key words: safe storage, single-base powder, distribution of diphenylamine.

REFERENCES

1. Buller, M.F., Mezhevich, G.V. (2005), *Metody ispytaniya utilizirovannykh porohov* [Test methods of utilized powder], DIA, Kyiv, Ukraine.

2. Buller, M.F., Mezhevich, G.V. (2011), «Production and researches of single-base powder. Chromatographic control methods», *Himichna promyslovisht Ukrainy*, no. 2, pp. 48–5, Ukraine.

3. Orlenko, L.P. (2004), *Fizika vzryva* [Physics of explosion], 3rd ed., vol. 1, Fizmatlit, Moscow, Russia.

4. Patent. 2991 Ukraine, MPK C06 B25/00, G01N 30/02. Sposib vyznachennya dyfenilaminu ta yogo nitrozo- ta nitrozamishchenyh v piroksylinovykh porohah [Method of determination of diphenylamine and its nitroso- and nitroreplaced in single-base powder] / G.V. Mezhevich, M.O. Marenets, V.G. Zakotey, M.F. Buller (Ukraine); DerzhNDIHP. – No. 2004021404; Declared 26.02.04; Published 15.09.06, No. 9. – 4 p.

5. Buller, M.F., Fomin, S.P., Mezhevich, G.V., Zakotey, V.G. (2007), «A state of the stabilizer of chemical stability when ageing powder», *Kosmicheskaya tehnika. Raketnoe vooruzhenie.*, no. 1, pp. 87–97.

6. Mezhevich, G.V., Buller, M.F., Robotko, V.A., Romanko, T.V. (2012), «About color of certain elements of single-base powder», *Artilyrskoe i strelkovoje vooruzhenie*, no. 1, pp. 29–34.

7. Lurye, B. A. (1998), «Chemical transformations of diphenylamine in single-base powder», *Chemical physics*, vol.17, no. 8, pp. 85–90.

8. Dr. Manfred A. Bohn. «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, pp. 81–82.

9. Buller, M.F., Mezhevich, G.V., Romanko, T.V. (2011), «Distribution of diphenylamine in powder», *Visnyk NTUU «KPI»*, series *Mining*, no. 21, pp. 52–55.

10. Zolotko, A.N. (1985), *Teoriya vosplamneniya* [Ignition theory], OGU, Odessa, Ukraine.

11. Manelis, G.B., Rubtsov, Yu.I., Smirnov, L.P., Dubovitsky, F.I. (1962), «Kinetics of thermal decomposition of nitrocellulose», *Kinetics and catalysis*, vol. 3, no. 1, pp. 42–48.

Стаття надійшла 27.04.2013.