

ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ПИРОКСИЛИНОВЫХ ПОРОХОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ**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-дослідний інститут хімічних продуктів
ул. Леніна, 59, г. Шостка, 41100, Україна. E-mail: desna_2003@mail.ru

Рассмотрено влияние на формирование состава пироксилиновых порохов технологических стадий процесса изготовления, а именно, стадий «проявления» и сушки. Результатами исследования процесса удаления спирто-эфирного растворителя при формировании пороховых элементов из пластичной пороховой массы показано, что при «проявлении» проходит совместная миграция спирто-эфирного растворителя с растворенным в нем дифениламин. Миграция проходит, преимущественно, в направлении границы раздела между пороховым элементом и окружающей средой. В процессе окончательной сушки пороховых элементов происходит образование N-нитрозодифениламина, что указывает на взаимодействие дифениламина с кислыми продуктами, находящимися в составе пороховых элементов. Показано, что образование N-нитрозодифениламина возможно и при менее высоких температурах формирования пороховых элементов при более продолжительном времени.

Ключевые слова: пороха пироксилиновые, технологические стадии, дифениламин, миграция.**ФОРМУВАННЯ СКЛАДУ ПИРОКСИЛІНОВИХ ПОРОХІВ ПІД ЧАС ВИГОТОВЛЕННЯ****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-дослідний інститут хімічних продуктів
вул. Леніна, 59, м. Шостка, 41100, Україна. E-mail: desna_2003@mail.ru

Розглянутий вплив на формування складу пироксилинових порохів технологічних стадій процесу виготовлення, а саме стадій «проявлення» та сушки. Результатами дослідження процесу видалення спирто-ефірного розчинника при формуванні порохових елементів із пластичної порохової маси показано, що під час «проявлення» відбувається сумісна міграція спирто-ефірного розчинника з розчинником і навколишнім середовищем. У процесі кінцевої сушки порохових елементів відбувається утворення N-нітрозодифеніламіну, що вказує на взаємодію дифеніламіну з кислими продуктами, що знаходяться у складі порохових елементів. Показано, що утворення N-нітрозодифеніламіну можливо і за менш високих температур формування порохових елементів при більш тривалішому проміжку часу.

Ключові слова: пороха пироксилинові, технологічні стадії, дифеніламін, міграція

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Процесс формирования состава пироксилиновых порохов [1] является сложным и связан:

– с получением пластичной пороховой массы (пластификация нитратов целлюлозы спирто-эфирным растворителем с добавлением в эту массу стабилизатора химической стойкости – дифениламина);

– с формированием из этой пластичной пороховой массы пороховых элементов методом проходного прессования;

– с удалением растворителя из пороховых элементов в воздушную и водную среду;

– с сушкой для окончательного удаления спирта, эфира и влаги из пороховых элементов.

Столь сложные процессы могут приводить к изменению свойств пороховой массы за счет удаления спирто-эфирного растворителя в окружающую среду, приводящего к миграции ДФА по объему порохового элемента в направлении внешней поверхности. Возможные высокие температуры сушки (~ 70 °C) и специфические технологические приемы формирования пороховых элементов могут способствовать образованию активных кислых продуктов, которые взаимодействуют с ДФА с образованием N-нитрозо-

ДФА. Окончательные ответы на эти вопросы до сих пор не получены.

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы является исследование формирования состава пироксилиновых порохов в процессе изготовления.

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. Изучение формирования состава изготавливаемого пороха проводили в следующей последовательности:

1. Определяли характеристики качества смешения при изготовлении пороховой массы;

2. Исследовали концентрационные поля стабилизаторов химической стойкости в процессе удаления легколетучих пластификаторов пироксилина;

3. Оценивали влияние технологических параметров сушки (температуры) на изменение состава и концентрации ДФА в пороховых элементах.

Этап 1. Лабораторные образцы исходной пороховой массы готовились на специальном оборудовании. От общего объема полученной пороховой массы отбирали аналитические образцы, которые сразу помещали в пенициллиновые склянки. Образцы отбирали случайно из разных мест общего объема пороховой массы.

Пенициллиновые склянки с образцами оставляли открытыми на время до шести суток. Свободный

летучий пластификатор (этиловый спирт и этиловый эфир) за это время практически удалялся из образца пороховой массы. Для полного удаления смесового растворителя образцы дополнительно термостатировали в течение двух часов при температуре 313 К. После этого образцы готовили для аналитического контроля содержания в них дифениламина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [2]. Результаты определения содержания ДФА по объему пороховой массы представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Содержание ДФА в образцах, отобранных из различных мест пороховой массы

Образцы	Среднее содержание ДФА, % по массе
ПС-1	1,17
ПС-2	1,21
ПС-3	1,26
ПС-4	1,26
ПС-5	1,19
ПС-6	1,22
ПС-7	1,18
ПС-8	1,21
среднее	1,21

Качество смешения оценивали, применяя математическую статистику по методике, изложенной в работах [3, 4]. Рассчитывали доверительные границы значений содержания ДФА для вероятности 0,9.

Для полученной выборки по содержанию ДФА в различных точках общего образца пороховой массы доверительные границы находились в пределах $\pm 0,03\%$. Полученные результаты использовали в качестве фоновых значений при анализе результатов по миграции ДФА в пороховом элементе при удалении растворителей.

Этап 2. Для исследования миграционных процессов использовали ячейку, схема которой приведена на рис. 1.

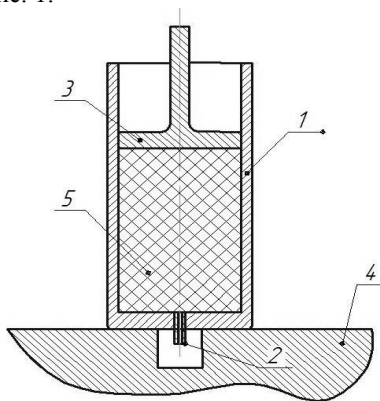


Рисунок 1 – Миграционная ячейка: 1 – корпус полимерный; 2 – клапан; 3 – поршень; 4 – основание пресса; 5 – «сырой» пороховой элемент

Пороховой массой, взятой из смесителя, порционно заполняли ячейку, установленную на нижнюю плиту пресса (1). Прессование проводилось периодически поршнем (3). Воздух при прессовании удалялся через клапан (2). После формирования «сырого» (присутствует летучий пластификатор в количе-

ствах, равных добавленным в перемешиватель спирта и эфира) порохового элемента (5) клапан закрывали и поршень удаляли из ячейки.

В течение определенного времени (семь недель) при комнатной температуре ячейку вместе с образцом порохового элемента периодически взвешивали. Таким образом были получены данные по кинетике удаления смесового растворителя.

Площадь поверхности, через которую удалялся растворитель в начальный период, соответствовала величине площади торцевой поверхности ячейки (или образца) со стороны удаления плунжера. С определенного момента времени площадь поверхности, через которую проходил поток растворителя, начинает увеличиваться за счет открытия внешней поверхности при усадке порохового элемента у открытой торцевой поверхности.

Полное удаление смешанного растворителя при комнатной температуре достигалось практически за семь дней. Полученные образцы в дальнейшем брали для исследования содержания ДФА в различных точках общего объема порохового элемента. По этим результатам делали выводы о миграции ДФА на поверхность раздела твердой фазы (формируемый пороховой элемент) и газовой (воздух) фазы.

Образцы пороховых элементов после извлечения их из ячейки либо выдерживали в эксикаторе, либо подвергали действию температуры для моделирования влияния технологических параметров по фазам производства.

При необходимости образцы пороховых элементов разделяли на фрагменты для определения локальной массовой доли стабилизатора.

Места расположения пороховых фрагментов в пороховых элементах маркировали цифрами. Для данной серии опытов было взято четыре пороховых элемента (1–4). Образцы 1 и 4 после удаления растворителя были дополнительно протермостатированы при температуре $343,0 \pm 1,0$ К в течение двух часов для имитации процесса сушки в производстве.

Кинетика удаления растворителя для исследуемых образцов имеет однотипный характер. Если результаты по кинетике представить в координатах

$$\frac{m_{\tau}}{m_{\infty}} - \sqrt{\tau},$$

где m_{τ} – масса образца в момент времени τ ; m_{∞} – конечная масса образца; τ – время процесса, то получаем график с двумя участками (рис. 2). Первый участок связан с удалением растворителя через торцевую поверхность (рис. 2, прямая 1), а второй участок связан с удалением растворителя с постоянно раскрывающейся радиальной поверхностью (рис. 2, прямая 2).

Для данной серии образцов получено уравнение регрессии кинетики десорбции растворителя для первой стадии в диапазоне значений $0 < \sqrt{\tau} < 3,0$

образец 1 $\frac{m_{\tau}}{m_{\infty}} = 0,0379 \sqrt{\tau};$

образец 2 $\frac{m_{\tau}}{m_{\infty}} = 0,0366 \sqrt{\tau};$

образец 3 $\frac{m_\tau}{m_\infty} = 0,0429 \sqrt{\tau}$;

образец 4 $\frac{m_\tau}{m_\infty} = 0,0449 \sqrt{\tau}$.

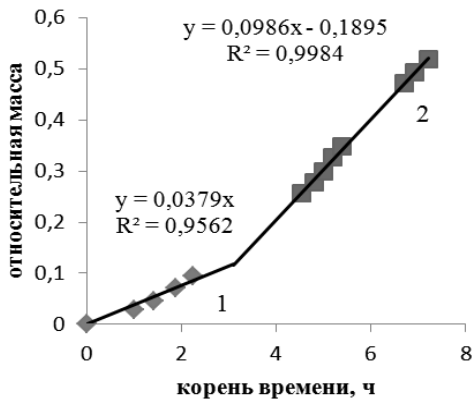


Рисунок 2 – Кинетика удаления растворителя из образца 1 в координатах $\frac{m_\tau}{m_\infty}$ – от корня квадратного времени

Для второй стадии десорбции растворителя в диапазоне значений $3,0 < \sqrt{\tau} < 7,2$ получено уравнение вида

образец 1 $\frac{m_\tau}{m_\infty} = 0,0986 \sqrt{\tau} - 0,1895$;

образец 2 $\frac{m_\tau}{m_\infty} = 0,0797 \sqrt{\tau} - 0,1233$;

образец 3 $\frac{m_\tau}{m_\infty} = 0,0869 \sqrt{\tau} - 0,1179$;

образец 4 $\frac{m_\tau}{m_\infty} = 0,0938 \sqrt{\tau} - 0,1355$.

Анализ результатов показывает, что десорбция растворителя во второй стадии выше, чем десорбция в первой стадии в 1,8–2,6 раза.

Для образцов, сформированных в форме, приближенной к шару (с диаметром ~ 1,13 см), из этой же пороховой массы (5 образцов) получены регрессионные уравнения кинетики удаления растворителя с практически одинаковыми углами наклона от 0,2712 до 0,2777 (рис. 3).

Это указывает на то, что скорость десорбции растворителя в данных условиях выше, и сама десорбция проходит в одну стадию.

Исходя из общего известного уравнения [7]

$$\frac{m_\tau}{m_\infty} = \frac{2S}{V} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ для } \frac{m_\tau}{m_\infty} \leq 0,5,$$

где D – эффективный коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; V – объем образца, см^3 ; S – внешняя поверхность образца, см^2 ; m_τ – масса образца в момент времени τ , г; m_∞ – конечная масса образца, г, получаем формулу для расчета

$$D = (\text{tg } \alpha)^2 \cdot \frac{\pi}{4} \left(\frac{V}{S} \right)^2,$$

где $\text{tg } \alpha$ – угол наклона прямой в координатах $\frac{m_\tau}{m_\infty} - \sqrt{\tau}$.

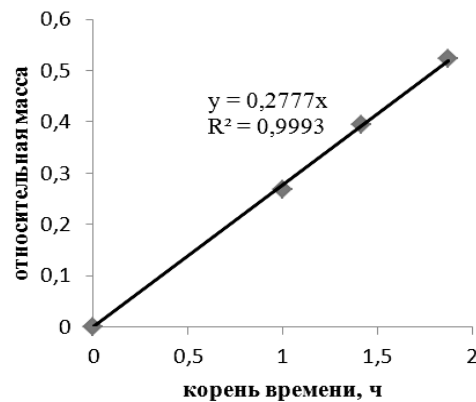


Рисунок 3 – Кинетика удаления растворителя образцов в форме шара в координатах $\frac{m_\tau}{m_\infty}$ – от корня квадратного времени

Если принять, что поверхность S шара равна πd^2 , а объем V шара равен $\pi d^3/6$, где d – диаметр, то отношение V/S будет равно $d/6 = 1,13 / 6 = 0,189$ (см).

Тогда эффективный коэффициент диффузии для среднего тангенса углов наклона 0,2744 составляет

$$D = 0,2744^2 \cdot \frac{3,14}{4} \cdot 0,189^2 = 0,0752 \cdot 0,785 \cdot 0,361 = 0,0213 \text{ см}^2/\text{с} = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}.$$

В течение опыта постоянно проходит раскрытие дополнительной радиальной поверхности, через которую мигрировал растворитель. Причем поток растворителя через эту поверхность в пределе превышает поток в торцевом направлении приблизительно в 13,4 раза. Поэтому ожидать существенного выноса ДФА в торцевом направлении в условиях данных экспериментов не следует.

Схема отбора проб фрагментов из пороховой элемента 1 для определения содержания ДФА, представлена на рис. 4.



Рисунок 4 – Схема разделения пороховой элемента 1 на фрагменты

Геометрические параметры пороховой элемента 1 составляли: диаметр – 12,2 мм, длина – 40,6 мм.

Пороховой элемент 1 был механически разделен на 4 фрагмента 1–1, 1–2, 1–3, 1–4. Фрагмент 1–4 дополнительно разделен на подфрагменты 1–4,1; 1–4,2; 1–4,3; 1–4,4; 1–4,5. Разделение на подфраг-

менты проводили путем снятия слоев разного радиуса.

Результаты распределения ДФА по радиусу порохового элемента фрагмента 1–4 показывают, что ДФА в процессе удаления растворителя из объема порохового элемента мигрирует совместно с растворителем к его внешней поверхности, поскольку его доля во внешних слоях выше, чем во внутренних слоях (рис. 5).

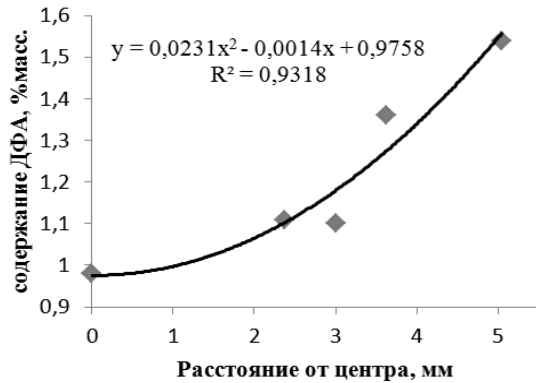


Рисунок 5 – Распределение ДФА в нижней части порохового элемента 1 (фрагмент 1–4).

Результаты распределения ДФА по длине порохового элемента в сторону первоначального движения потока растворителя (поверхность верхнего торца) показывают, что содержание ДФА по длине образца изменяется незначительно. Диапазон значений их невелик – порядка 0,17 % по массе. В этом случае говорить о стационарности потока в сторону верхнего торца в течение всего опыта невозможно.

Статистическая обработка данных по содержанию ДФА (8 определений) в этом пороховом элементе дает следующие результаты: среднее значение показателя – 1,20, доверительные границы для данной выборки составляют ($\pm 0,15$).

Среднее значение по содержанию ДФА (10 определений) для образца 2 (диаметр 12,3 мм) составляет 1,22 % по массе, а доверительные границы для данной выборки составляют ($\pm 0,20$).

Среднее значение по содержанию ДФА (8 определений) для образца 3 (диаметр 9,5 мм) составляет 1,21 % по массе, доверительные границы для данной выборки составляют ($\pm 0,37$).

Среднее значение содержания ДФА (9 определений) во фрагментах и подфрагментах образца 4 (диаметр 9,2 мм) составляет 1,18 % по массе, а доверительные границы данной выборки составляют ($\pm 0,35$).

Анализ представленных результатов показывает, что доверительные границы полученных значений по долям ДФА при изготовлении пороховой массы и в процессе проявливания (удаления растворителя) уже для пороховой массы и шире для проявленных образцов (после удаления растворителя). Это указывает на то, что в процессе проявливания вместе с растворителем мигрирует по объему образца и дифениламин. Теоретически вектор движения дифениламина по объему порохового элемента со-

ответствует вектору движения растворителя. Однако в условиях лабораторного эксперимента трудно создать одновекторное движение растворителя из-за того, что на вектор движения растворителя влияет однородность и содержание азота в основе порохового элемента (пироксилин), однородность по пластификации и плотности. Нельзя отрицать факт того, что ДФА в процессе проявливания подвержен процессу миграции вместе со спирто-эфирным пластификатором. Данные, представленные на рис. 5, показывают, что движущая сила данного процесса направлена преимущественно в сторону радиальной поверхности.

Этап 3. Как было указано ранее, образцы 1 и 4 были выдержаны при повышенной температуре в течение двух часов. Эти условия моделировали процесс сушки пироксилинового пороха для окончательного удаления спирта и эфира. Представлял интерес вопрос о возможности образования производных ДФА (в первую очередь, N-нитрозо-ДФА) на данной фазе производства пороха. Фактически требовалось ответить на вопрос о возможности разложения пороха на стадиях производства. Наиболее напряженной стадией производства с этой точки зрения является стадия сушки.

Для контроля возможности образования N-нитрозо-ДФА в процессе фабрикации пороха и на начальных стадиях хранения использовали тонкослойную хроматографию [5, 6].

На рис. 6 представлена тонкослойная хроматограмма (пластина) различных образцов свежей пороховой массы: 1 – без добавления ДФА, 2 – с добавлением ДФА, не прошедшей стадию сушки (нетермостатированные), 3 – прошедшие стадию сушки (термостатированные). Для сравнения исследовали и эталонный раствор, содержащий ДФА, N-нитрозо-ДФА и 4-нитро-ДФА.

Результаты визуальной оценки полученных тонкослойных хроматограмм показывают, что свежеприготовленная пороховая масса до стадии сушки не содержит в своем составе N-нитрозо-ДФА, однако после стадии сушки в составе пороховой массы уже находится N-нитрозо-ДФА.

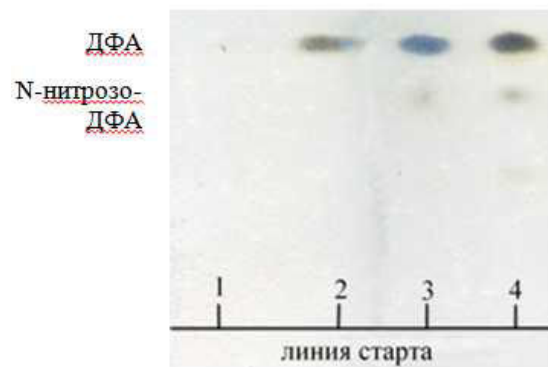


Рисунок 6 – Тонкослойная хроматограмма образцов пороховой массы: 1 – нитрат целлюлозы; 2 – нитрат целлюлозы с добавлением дифениламина нетермостатированный; 3 – нитрат целлюлозы с добавлением дифениламина термостатированный два часа при 343 К; 4 – эталонный раствор ДФА и N-нитрозо-ДФА

Выдержка свежеприготовленной пороховой массы в течение двух месяцев показывает, что N-нитрозо-ДФА содержится как в нетермостатированном образце, так и в термостатированном (рис. 7).

Полученные результаты показывают, что уже на начальных стадиях хранения (два месяца) в готовом порохе уже содержится N-нитрозо-ДФА, который, вероятнее всего, образуется в результате взаимодействия кислых продуктов с дифениламином. В то же время образование N-нитрозо-ДФА в процессе получения пороха до стадии сушки не обнаружено, а N-нитрозо-ДФА образуется на стадии сушки.

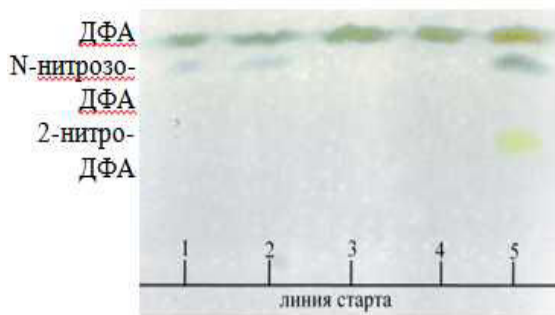


Рисунок 7 – Тонкослойная хроматограмма образцов пороховой массы: 1 – нитрат целлюлозы с добавлением дифениламина термостатированный; 2 – нитрат целлюлозы с добавлением дифениламина нетермостатированный; 3 – химически чистый ДФА; 4 – технический ДФА; 5 – эталонный раствор химически чистого ДФА и N-нитрозо-ДФА и нитропроизводных

Образование N-нитрозо-ДФА на начальных стадиях хранения можно объяснить только взаимодействием ДФА с кислыми продуктами (в основном HNO_3), которые полностью не удалены из нитратов целлюлозы при промывке водой в процессе их производства. Предположение, что на этой стадии хранения N-нитрозо-ДФА образуется за счет реакции взаимодействия ДФА с газообразными продуктами разложения нитратов целлюлозы, является маловероятным.

Известно [8], что N-нитрозо-ДФА образуется в процессе получения пороха в количестве 0,05–0,2 % по массе. Если предположить, что это количество N-нитрозо-ДФА, которое образуется за счет связывания продуктов распада нитратов целлюлозы, и скорость этого распада (и, следовательно, скорость образования N-нитрозо-ДФА) останется той же, то в течение 2–3 лет хранения пороха ДФА полностью израсходуется. На практике такого не наблюдается.

Дифениламин обладает двойной ролью. На стадии получения пороха он нейтрализует сопутствующие нитратам целлюлозы кислые продукты нитрования целлюлозы и кислые продукты распада нитратов целлюлозы при термодеструкции [9] и механической [10, 11], механизмы образования которых требует отдельных исследований. На стадии хранения дифениламин уже нейтрализует продукты распада нитратов целлюлозы (оксиды азота) с образованием N-нитрозо-ДФА, предотвращая реакции кислого катализа хранящегося пороха. Это не дает

возможности развитию реакций, приводящих к самовоспламенению длительно хранящегося пороха.

ВЫВОДЫ. Результатами исследования процесса удаления спирто-эфирного растворителя при формировании пороховых элементов определенных геометрических размеров из пластичной пороховой массы показано, что в сформированных из пороховой массы пороховых элементах в процессе «проявления» проходит совместная миграция спирто-эфирного растворителя с растворенным в нем дифениламином. Миграция проходит преимущественно в направлении границы раздела между пороховым элементом и окружающей средой.

В процессе окончательной сушки пороховых элементов (температура 343,0 К, продолжительность два часа) происходит образование N-нитрозо-ДФА, что указывает на взаимодействие ДФА с кислыми продуктами, находящимися в составе пороховых элементов (пороха).

Показано, что образование N-нитрозо-ДФА возможно и при более низких температурах формирования пороховых элементов при более продолжительном времени (два месяца).

ЛИТЕРАТУРА

1. Urbacski T. Chemistry and technology of explosives. Vol. III. – PWN, Warszawa, 1967. – 717 p.
2. Пат. на корисну модель 2991 Україна, МКИ⁷ C06B25/00, G01N30/02. Спосіб визначення дифеніламіну та його нітросо- та нітросаміщених в піроксилінових порохах: Декл. / Межевич Г.В., Маренець М.О., Закотей В.Г., Буллер М.Ф.; Держ. н-д ін-т хім. прод. – № 2004021404; заявл. 26.02.2004; опубл. 15.09.2004, Бюл. № 9.
3. Фиалков А.С. Формирование структуры и свойств углеграфитных материалов. – М.: Металлургия, 1965. – 288 с.
4. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. – М.: Химия, 1978. – 248 с.
5. Буллер М.Ф., Межевич Г.В. Методы испытания утилизируемых порохов. – К.: Изд-во ООО «ДИА», 2005. – 94 с.
6. Jacobsson C. Thin layer chromatography of diphenylamine and centralite stabilized powders // Symp. Chem. Probl. Connected Stabil. Explos. – 1967. – Stockholm. – PP. 143–155.
7. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. – М.: Химия, 1980. – 232 с.
8. Марченко Г.Н., Ляпин Н.М., Шляпочников В.А. и др. Инфракрасная спектроскопия компонентов порохов и сторающих конструкционных материалов. – М.: ЦНИИИТИ, 1983. – 103 с.
9. Лурье Б.А. Химические превращения дифениламина в пироксилиновых порохах // Химическая физика. – 1998. – Т. 17, № 8. – С. 85–90.
10. Мальчевский В.А., Поздняков О.Ф., Регель В.Р., Фальковский М.Г. Масс-спектрометрическое изучение взаимосвязи между процессами механического разрушения и термического распада нитрат-целлюлозы // Высокомолекулярные соединения. – 1971. – Т. 23, № 9. – С. 2078–2085.
11. Коваленко В.И., Сопин В.Ф., Храпковский Г.М. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы. – М.: Наука, 2005. – 213 с.

COMPOSITION FORMATION OF SINGLE-BASE GUNPOWDER AT MANUFACTURING

M. Buller, T. Romanko

Shostka institute of the Sumy state university

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

G. Mezhevich, V. Robotko

State research institute of chemical products

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

In the presented work authors considered influence of technological stages of manufacturing process, namely stages of predrying and drying, on the composition formation of single-base gunpowder. Authors investigated process of removal of alcohol-ether solvent on formation of powder elements from plastic powder's mass. It is shown that during process of predrying occurs joint migration of alcohol-ether solvent with the dissolved there diphenylamine. Migration passes mainly in a direction of interface between a powder element and environment. During the final drying of powder elements the formation N-nitrosodiphenylamine, which points on interaction of diphenylamine with the acid products in the composition of powder elements, is occurred. It is shown that formation N-nitrosodiphenylamine is possible at less temperatures of formation of powder elements at more long time.

Key words: single-base gunpowder, technological stages, diphenylamine, migration

REFERENCES

1. Urbacski T. (1967), Chemistry and technology of explosives, PWN, Warszawa, Poland.
2. 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); DerzhNDIHP, no. 2004021404; Declared 26.02.04; Published 15.09.06, no. 9, 4 p.
3. Fialkov A.S. (1965), *Formirovanie struktury i svoystv uglegrafitnykh materialov* [Formation of structure and properties of carbon-graphite materials], Metallurgizdat, Moscow, USSR.
4. Vigdergauz M.S. (1978), *Raschety v gazovoy hromatografii* [Calculations in gas chromatography], Khimiya, Moscow, USSR.
5. Buller M.F., Mezhevich G.V. (2005), *Metody ispytaniya utilizirovannykh porohov* [Test methods of utilized powders], DIA, Kyiv, Ukraine.
6. Jacobsson C. (1967), "Thin layer chromatography of diphenylamine and centralite stabilized powders", *Symp. Chem. Probl. Connected Stabil. Explos.*, Stockholm, pp. 143–155.
7. Nikolaev N.I. (1980), *Diffuziya v membranah* [Diffusion in membranes], Khimiya, Moscow, USSR.
8. Marchenko G.N., Lyapin N.M., Shlyapochnikov V.A., Shitova T.S., Romanko N.A., Kovalenko V.I. (1983), *Infrakrasnaya spektroskopiya komponentov porohov i sgorayushchih konstruktivnykh materialov* [Infrared spectroscopy of components of gunpowder and combustible constructional materials], TsNIINTI, Moscow, USSR.
9. Lurie B.A. (1998), "Chemical transformations of diphenylamine in single-base powders", *Chemical physics*, vol. 17, no. 8, pp. 85–90.
10. Malchevskiy V.A., Pozdnyakov O.F., Regel V.R., Falkovskiy M.G. (1971), "Mass-spectrometric studying of correlation between processes of mechanical rupture and thermal decomposition of nitrocellulose", *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, vol. 23, no. 9, pp. 2078–2085.
11. Kovalenko V.I., Sopin V.F., Hrapkovskiy G.M. (2005), *Strukturno-kineticheskie osobennosti polucheniya i termodestruktsii nitratov cellulozy* [Structurally-kinetic features of production and thermal degradation of nitrocellulose], Nauka, Moscow, USSR.

Стаття надійшла 19.02.2015.