



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ
КАТЕДРА „ПОЛИМЕРНО ИНЖЕНЕРСТВО“

Маг. инж. Петър Кръстев Шишков

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИ КОМПОЗИЦИИ С АЗОТ-СЪДЪРЖАЩИ СЪЕДИНЕНИЯ

за придобиване на образователната и научна степен „доктор“

по научна специалност

„Химична технология на лакобояджийските материали и адхезивите“

Научен ръководител: проф. д.т.н. инж. Иван Кръстев Главчев

Научно жури:

1. проф. д.т.н. инж. Николай Дишовски – рецензент
2. проф. д.т.н. инж. Иван Кръстев Главчев
3. доц. д-р инж. Валери Митков - рецензент
4. доц. д-р инж. Бочко Куцаров
5. доц. д-р инж. Петър Петров

София, 2012

Дисертационният труд е написан на 113 (сто и тринадесет) страници и съдържа 26 (двадесет и шест) фигури и 37 (тридесет и седем) таблици. Цитирани са 152 (сто петдесет и два) литературни източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширения научен съвет на научното звено на катедра „Полимерно инженерство“, състояло се на 25.09.2012г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 14.01.2013г. от 11:00 часа в зала 424, сграда „А“ на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности“, стая 406, етаж 4, сграда „А“ на ХТМУ.

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

ВЕМ – високо енергетични материали
ИЧС – инфрачервена спектроскопия
ФТИЧС – Фурие трансмисионна инфрачервена спектроскопия
УВ-ВИС – ултравиолетова – видима спектроскопия
ТНТ – тринитротолуен, тротил
ДНН - динитронафталин
ТД – 50 – смес от 50% ТНТ и 50% ДНН
р.а. – чист за анализ
ЕПБ – едно основни пироксилинови барути
ДБ – дву основни барути
Пир- пироксилинов барут
НЦ-НГ – барут от нитроцелулоза и нитроглицерин
Бу – бутанол
ЕГ – етилен гликол
ПЕГ – 400 – поли етилен гликол 400
НЦ-НДГ- барут от нитроцелулоза и нитродигликол
КТР – коефициент на топлинно разширение
ОВВ - отпадни взривни вещества
ОБ – отпадни барути
ВВ - взривни вещества
АН – амониев нитрат
ДСК – диференциална сканираща калориметрия
ТГ – термо гравиметрия
ДФА - дифениламин
ВРТХ – високо разрешителна течна хроматография
РДХ – цикло – 1,3,5 – триметилен – 2,4,6 – тринитрамин
НМХ – циклотетраметилтен тетрамин
С, СР и СЛ – силен, среден и слаб максимум в ИЧ спектри

В работата са дадени и използвани във въоръжените сили на Република България съкращения на наименования на боеприпаси и въоръжение, които няма да бъдат обяснени.

Номерациите на фигурите, таблиците и формулите в автореферата, съответстват на тези в дисертацията.

I. ВЪВЕДЕНИЕ, ЦЕЛИ И ТЕЗА

Изследванията, включени в дисертационния труд са продължение на работата в катедра „Полимерно инженерство“ при ХТМУ – София по характеризиране и оползотворяване на високоенергийни материали, започната преди по-вече от 20 г. с дисертацията на Ради Ганев при ръководители проф. Петър Новаков и доц. Иван Главчев, продължила след това с договорна тематика по НИС при университета с Министерството на отбраната на Република България. Поради специфичните особености на тези изследвания, които включват разрешения и условия, предписани от специалните служби към Министерството на вътрешните работи на Република България, както и поради липса на съответна лаборатория по взривни вещества в университета, в материалите по дисертацията няма каквито и да е било резултати, характерни за високоенергийните материали барути или взривни вещества, определени със съответните стандарти. В дисертацията са включени получените резултати от изследванията на тези материали като полимери, филмообразуватели или като органични азот съдържащи съединения:

- Ултравиолетови и инфра червени спектрални анализи ,
- определяне на физични величини като плътност, коефициент на топлинно разширение, температури на встъкляване и втечняване
- термомеханични изследвания
- разтворимост на азот съдържащите ниско- и високомолекулни енергетични вещества във вода и в органични разтворители, тяхното фракционно утаяване, набъбване,
- образуване на порьозни материали и на покрития,
- изсушаване на изделията, определяне на свойствата на покритите с тези лакове материали
- определяне дебелините на покритията
- други изследвания, характерни за полимери и полимерни филми.

Обект на изследванията са високоенергийни материали, получени при утилизация (оползотворяване) на материали от арсеналите на армията.

След раснаредяване на бойните припаси от арсеналите на Българската армия съгласно подписаните международни договори, както и на бойните припаси с изтекъл гаранционен срок се получават отпадни взривни вещества (ОВВ) и отпадни барути (ОБ). Тяхното безопасно съхранение изисква съоръжения, мощности и инвестиции. Унищожаването им чрез изгаряне в атмосферата е неприемливо поради отделянето на токсични материали. Заравянето в почвата също довежда до екологични проблеми вследствие образуването на киселини. Освен това обществото се лишава от ценен суровинен източник, от който могат да бъдат произведени стоки и материали с висока стойност.

При подземния и открит добив на полезни изкопаеми, при инженерно-строителни работи и при други дейности като геоложки проучвания, нефтодобив, гасене на пожари се използват ВВ. Освен изискванията, поставени от тяхното предназначение за обем и скорост на отделени газове, енергетично съдържание и др., от съществено значение е и характера и вида на тези газове, тяхната относителна безвредност за околната среда, както и тяхната водоустойчивост. Известно е, че чрез подходящи състави, които включват и катализатори за горенето, както и неговото регулиране се получават ВВ с подобрени експлоатационни характеристики и намалена екологична опасност. Водоустойчивостта на ВВ се повишава по различни начини, които включват покриване на материалите на ВВ с полимерни покрития, използване на комбинирани опаковки и др. Установено е, че годишната потребност от ВВ в България за добив на полезни изкопаеми е над 2000 т., което е сериозна предпоставка за изследвания.

ОВВ и ОБ намират приложение и при производството на други материали като пиротехнически изделия, бои, лекарства, торове и др.

Цел на изследванията е характеризирание на част от тези материали, както и намиране на подходящи методи и технологии за оползотворяване на ОВВ и ОБ до материали за гражданско предназначение с високи експлоатационни характеристики, ниска стойност и намалена опасност за околната среда при тяхното използване. Тази цел се постига със следните изследвания:

- Получаване на ефективни методи за извличане на взривни вещества от бойни припаси, снети от употреба.

- Анализи на отпадни взривни вещества за установяване на техните характеристики. Уточняване на нови методи за анализ на взривни вещества и на техни смеси.
- Получаване и създаване на състави на промишлени взривни вещества с повишена водоустойчивост чрез намиране на водоустойчиви опаковки и с капсулиране с подходящи лакови състави.
- Уточняване на състави за лакови покрития, получаване на лаковете, използването им при капсулиране с построена за целта апаратура, определяне на дебелините на покритията, както и на времето за разтваряне на капсулираните материали.
- Състав на експлозиви с катализатор на горене.
- Уточняване на предварителна технико-икономическа обосновка на избраните технологични решения.
- Характеризиране на ОБ с подходящи аналитични методи.
- Получаване на изделия от отпадни барути:
 - порьозни барути
 - пиротехнически „бенгалски” огньове,

Тези изследвания формират **тезата** на дисертационната работа :

Характеризиране и изследване на ниско – и високомолекулни енергетични материали, добити при разснарядяване на боеприпаси, установяване на възможностите за икономическо и екологично съобразно получаване на високоенергетични композиции с азот съдържащи съединения (промишленни взривни вещества, порьозни барути, пиротехнически изделия) от тези материали.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ТЪЛКУВАНЕ

Проведени бяха опити за извличане на ВВ (ТНТ и тетрил) от боеприпаси чрез разтваряне в различни органични топлоносители.

Анализирахме дълго време старели ниско молекулни високо енергетични материали чрез УВ-ВИС и ФТИЧ анализ на отпадна водна дисперсия на ТД-50 и на старели дълго време ТД-50 и тетрил.

Изследвахме възможности за утилизация на старели дълго време ВВ до материали с гражданско приложение чрез:

- капсулиране на амониев нитрат (АН) с пластифициран ТНТ; със средномолекулна епоксидна смола; с лакове от отпадни барути, НЦ, съполимер Elvax и целулозен ацетобутират Celidor;
- опаковане на АН;
- получаване на ВВ 70 АН : 30 ТНТ без и с катализатор на горене NiCl_2 ;
- получаване на ВВ без АН;

Определени бяха термомеханичните криви и коефициента на топлинно разширение (КТР) на отпадни барути - пироксилинови, НЦ/нитродигликол (НЦ/НДГ) и НЦ/нитроглицерин (НЦ/НГ) барути, производство на Арсенал, България, през 1983 г., съхранявани в неотопляеми военни складове.

Изследвахме възможността за утилизация на старели дълго време едно – и дву- основни барути до порьозни барути. За целта използвахме проби от ЕОБ– пироксилон (ПИР) и и ДОБ - нитроцелулоза – нитроглицерин (НЦ-НГ) (“Арсенал”, България), произведени през 1980 година и съхранявани в неотопляеми армейски складове.

Проведохме изпитания за получаване на пиротехнически материали, посредством набъбване на барути и получаване на гели, които са необходими за изработка на състави за бенгалски огън на основа на бездимни барути.

1. ОБСЪЖДАНЕ НА ОПИТНИТЕ РЕЗУЛТАТИ

Нашите изследвания се определяха от нуждите на страната ни за оползотворяване на отпадните ВВ и барути, от ограниченията, определени от специфичната работа с високо енергетични материали, свързани със съответни разрешения и условия за изследване и от ограничените финансови средства. По такъв начин известна част от нашите изследвания имат предварителен характер и могат да послужат при решаване на конкретни въпроси при необходимост. Друга част, като разработените и публикувани методи за анализ и технологии за получаване на порьозни барути и особено на пиротехнически състави имат завършен вид и са осъществени с конкретни материали, получени при разснаредяване на бойни припаси на Българската армия. Последните изследвания - за получаване на пиротехнически изделия са дадени напълно поради невъзможността за патентоване и за да се илюстрират действително проведените изследвания и при другите задачи. При изследванията бяха получени и публикувани и факти, обяснението на които е извън тематиката на дисертацията и може да послужат при следващи разработки.

1.1. Използваните в световната практика **методи за извличане на взривни вещества** от бойни припаси са:

- Извличане чрез разтапяне с водна пара - този метод се използва у нас и има налични промишленни инсталации.

- Извличане с пряко термично въздействие

- Използване на водни струи с високи енергии и скорост.

- Използване на други несмесващи се с ВВ органични топлоносители.

- Извличане на взривни вещества със стопилка от същото ВВ.

При четвъртият вариант бе необходимо да се изследва разтворимостта на ВВ в различни топлоносители. Бяха направени изследвания за определяне разтворимостта на тринитротолуен (ТНТ) и тетрил (Т) в течен парафин, топлоносител на Shell и трансформаторно масло.

Поради високата стойност на температурата на топене на другия масово използван при производството на боеприпаси у нас - хексогена с него не бяха правени опити. Използваните топлоносители могат да бъдат нагreti до температури 250 – 300 °C при индиректно подаване на топлина от електронагревател. Тази техника се използва при нагряване на лабораторни реактори за процеси, протичащи при високи температури. В нагревателната риза на реактора се пуска топлоносител, предварително подгрят в отделен съд, снабден с капсулирани електронагреватели. Така нагрят топлоносителя разтапя ВВ и ги извлича от бойните припаси. Стопените ВВ обаче се замърсяват с използвания топлоносител, а известна част от тях се разтварят в него и се образува междинен слой топлоносител – ВВ.

По описаната в опитната част методика бяха получени резултати за разтворимостта на ВВ в използваните топлоносители. Получените осреднени резултати от по 5 опита са дадени в таблица 2

Таблица 2. Разтворимост, % на ВВ в органичен топлоносител.

Топлоносител ВВ	Течен парафин	Топлоносител на Shell	Трансформаторно масло
ТНТ	1.50	4.50	0.03
Т	0.02	12.5	13.3

Както се вижда от получените резултати, най-подходящия топлоносител е:

- за ТНТ – трансформаторно масло;
- за тетрил – течен парафин;

При лабораторните опити бяха получени три слоя:

- долен слой - стопилка от ВВ,
- междинен слой - разтвор на ВВ в използвания топлоносител,
- горен слой – топлоносител

Обяснението на данните от таблица 2 трябва да се направи на база състава на материалите. Както е известно, химическия състав на топлоносителите е различен: докато течния парафин се състои предимно от алифатни въглеводороди, топлоносителя на Shell съдържа ароматни структури, а в

трансформаторното масло има и нафтови въглеводороди. Данните от горната таблица фактически определят състава на средния слой.

Създаването на технология за приложението на получените резултати изисква продължителни изследвания за намиране на оптималните състави, методи и съоръжения. Получените от нас данни са предварителни.

Отделените стопени ВВ след разслояване се гранулират на люспи, а междинния слой се охлажда до преминаване на ВВ в твърдо състояние. Топлоносителя (горен слой) се отлива и използва в следващата серия разтапяния.

1.2. Оползотворяване на отпадни ВВ и барути при получаване на състави за ВВ с гражданско приложение.

1.2.1. Състав АН : ТНТ =70:30 масови части

Известно е, че у нас, както и в други страни се произвеждат състави от ВВ с гражданско приложение, главно за добивната промишленост. Един от масово произвежданите състави включва 30% тринитротолуен - ТНТ и 70% амониев нитрат – АН. Едно от най-важните изисквания след цената на тези материали е тяхната водоустойчивост. Затова в нашите изследвания беше обърнато необходимо внимание за повишаване на тази характеристика на изследваните ВВ.

Водоустойчивостта на АН бе изследвана при:

- Капсулиране
- Използване на опаковки

Известно е, че АН е водоразтворимо съединение: в 100 г вода при 10 °С се разтварят 150 г. АН; при 32.3 °С се разтварят 363 г. АН е силно хигроскопичен и е нестабилно при нагряване съединение. Топи се при 169.6 °С, като при по-високи от тези температура се разлага с отделяне на N₂O и вода. Над 300 °С се взривява. АН се разтваря в метанол, етанол, пиридин. Произвежда в гранулиран вид с насипна маса от 0.83 т/м³ до 1.16 т/м³.

Намаляването на водоразтворимостта на АН може да се осъществи в предприятието производител чрез технология при използване на железни съединения, но този материал има по-висока цена. Затова бяха проведени опити със стандартен АН за нуждите на селското стопанство, производство на България при цена 115 лв/тон

1.2.1.1. Капсулиране с тринитротолуен.

ТНТ не се разтваря във вода, не е хигроскопичен, не е скъп и главното му предимство е, че е съставна част от ПВВ. Основният недостатък на ТНТ е, че е крехък. Следователно не може да образува здрава, еластична обвивка върху зърната АН.

Бяха проведени опити за пластифициране на ТНТ по описаните в опитната част методики. Получените резултати са:

- при използване на фталатен пластификатор до 20% веществата се смесват отлично при стапяне, но след формиране на филм той е с повишена, но недостатъчна якост. Използването на този пластификатор е неприемливо, понеже вече той е с ограничено приложение у нас след директиви на ЕС.

- 4% разтвор на каучук в дибутилфталат или в диоктиладипинат до 20%. Веществата се смесват отлично при стапяне, но не формират достатъчно здрав филм.

- използване на средномолекулна епоксидна смола на база на Бисфенол А без втвърдител. При смесване само с епоксидна смола се получава хомогенен материал с повишена якост и с лепливи свойства. Материалът удовлетворява изискванията за капсулиращо вещество. Резултата от неговото приложение при дебелина на покритието от ТНТ с епоксидна смола около 10 μ , определена чрез изчисление на повърхността на гранулите от АН, капсулирани с този състав е отличен. Главен недостатък на този състав е цената му – последните данни за цената на средномолекулната епоксидна смола, производство на „Лакпром”

ЕООД е 10 лв/ кг. Вносните аналози имат приблизително същите цени, както произвежданата у нас епоксидна смола.

1.2.1.2. Полимерни капсулиращи материали.

Поради разтворимостта на АН само в алкохоли и вода, за капсулиране могат да се използват разтвори на почти всички водоустойчиви полимери. Особено перспективна е възможността за капсулиране с разтвори на едно- и двuosновни барути. За установяване на тази възможност по описаните в опитната част методики бяха проведени изследвания с:

Лак 1 - разтвор на отпаден едноосновен пироксилинов барут в ацетон с концентрация 6%.

Лак 2, - разтвор на отпаден двuosновния нитродигликолов барут в ацетон с концентрация 11%.

Лак 3 - разтвор на отпаден двuosновния нитроглицерионов барут в ацетон с концентрация 12%.

Лак 4.– нитроцелулозен лак

Лак 5 – разтвор на съполимер етилен-винилацетат и полиетиленов восък, разтворен в толуен с концентрация 10%.

Лак 6 – разтвор в смес от етилацетат и ацетон на целулозен ацетобутират, с концентрация 10%.

По описаната в опитната част методика беше определена ефективността на лаковете при капсулиране на АН. Резултатите са дадени в таблица 25.

Таблица 25. Резултати от определяне разтворимостта на гранули от АН, , капсулирани със изследваните разтвори

№	Лак №	1	2	3	4	5	6	0*	тнт
	показател								
1	Дебелина, μ	8	10	10	10	10	10	-	10
2	Време на разтваряне, мин.	2.2	2.4	2.4	2.5	2	3	0.35	1.9
3	Увеличение, %	786	686	686	714	571	857	100	551

0* гранули без покритие;

Получените резултати показват аналогични характеристики на използваните лакове и възможност за намаляване на разтворимостта на АН. Най-високи резултати са получени при лак № 6. Като се имат предвид цените на материалите при рекуперация на разтворителите се получава резултата за предимства на лакове № 1, 2 и 3, както и за състава с ТНТ. Като се отчете обаче възможността за получаване на почти двойно по-концентрирани лакове от двуосновните барути се показва тяхното предимство пред едноосновните пироксилинови барути. Същото се отнася и за състава с ТНТ и епоксидна смола, още повече, че при него не се използват разтворители, което не налага тяхното рекупериране. Освен това, така равномерно се разпределя и втория компонент на експлозивния състав – ТНТ.

1.2.1.3. Получаване на опаковки за ВВ.

Във литературната справка беше споменато, че ВВ не трябва да се влияят от използваните опаковки, като има съответни тестове за съвместимост. Описаните в опитната част материали, изследвани с тези тестове, са съвместими с дадения по-горе състав – АН : ТНТ = 70 : 30.

Водоустойчивостта на опакованите ВВ с изследваните материали се увеличава в реда:

комбиниран материал хартия – полиетилен (1) < комбиниран материал хартия - полиетилен – алуминиево фолио (2) < комбиниран материал полиетилен – алуминиево фолио – полипропилен (3) - 1 < 2 < 3.

В същия ред се увеличават и цените на опаковките

1.2.2. Получаване на промишлени взривни вещества без амониев нитрат.

Оползотворяването на ТНТ може да стане чрез формиране на монолити (пресовки). За премахване на съществуващите технологии чрез разтапяне бяха проведени опити за замонолитване на люспи от ТНТ със свързващи състави. По описания в опитната част методика и състав беше получен монолитен материал, който показва отлични характеристики след взривяване. Тук няма да бъдат изброени литературни източници за подобни състави. Ще отбележим само, че такива има и че по този начин се произвеждат монолитни пресовки. С направените изследвания се уточнява състава и технологията за получаването им.

1.3. Изследвания на дълго време старели барути

1.3.1. Термични и термо - механични изследвания на дълго време старели барути

Популярните методики за изследване на дълго време старели барути са:

- изследване на ЕОБ с апарат „Кратер” - стандартен метод за тяхното характеризиране.
- определяне на понижаването на молекулната маса и увеличението на разпределението по молекулна маса.
- изследване на процесите на стареене с ИЧ спектроскопия.

В следващи наши работи са публикувани изследванията ни с приложение на спектралните методи за характеризиране на ВВ и Б. Така спектралните данни потвърждават процесите през стареенето на ВВ и барутите.

Стойностите на температурите на встъкляване (T_g) и на втечняване ($T_{вт}$) на полимерите са свързани с техните молекулни маси. Според уравнението на Flory-Fox-Biky

$$T_g = T_g(\infty) - K/M, \quad (3)$$

където K е константа, различна при всеки полимер. Стойностите на T_g нарастват с нарастване на молекулната маса до границата $T(\infty)$. Според някои

автори, основание за това уравнение е намалението на крайните групи. Стойностите за ЕОБ са:

$$\begin{aligned} T_g(\infty) &= 390 \text{ K}; & K &= 1630 \cdot 10^3 \text{ (от данните за бройната молекулна маса } M_n) \\ T_g(\infty) &= 416 \text{ K}; & K &= 1520 \cdot 10^3 \text{ (от данните за тегловната молекулна маса } M_n) \end{aligned}$$

Стойността на T_g на НЦ е 440K. Известно е, че над 393 K от барутите започва да се отделят газове и по този начин получените за по-високи температури резултати не са реални. Съдържанието на стабилизатори в ЕОБ и на ниско молекулни компоненти в ДОБ също променят стойностите на T_g . По такъв начин получените опитни резултати са характерни само за анализирани проби.

Известно е, че коефициента на топлинно разширение (КТР) се изчислява от данни за дължините на пробното тяло при различни температури. В литературата е публикувано уравнението

$$(\alpha_L - \alpha_G) \cdot T_g = \text{const}, \quad (4)$$

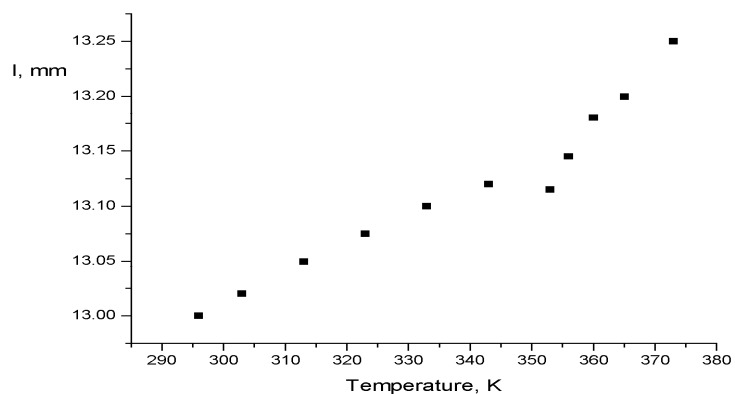
където α_L и α_G са КТР под и над T_g .

В работа, публикувана в България е дадено уравнението

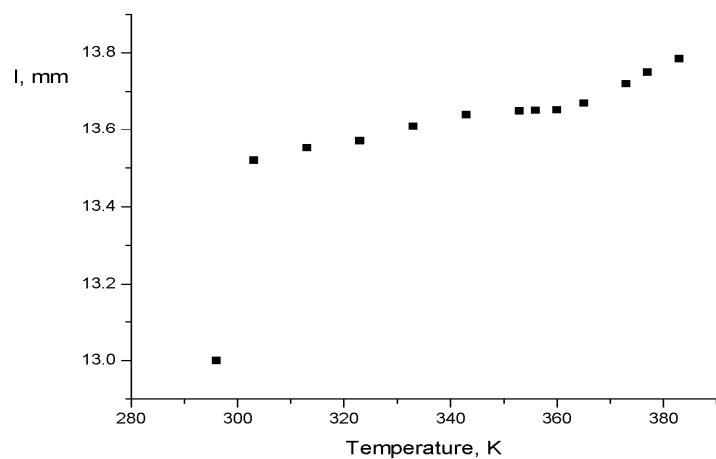
$$\Delta = (\alpha_{\max} - \alpha_{\min}) / \alpha_{\max} \quad (5)$$

и тази стойност зависи от твърдостта на материалите.

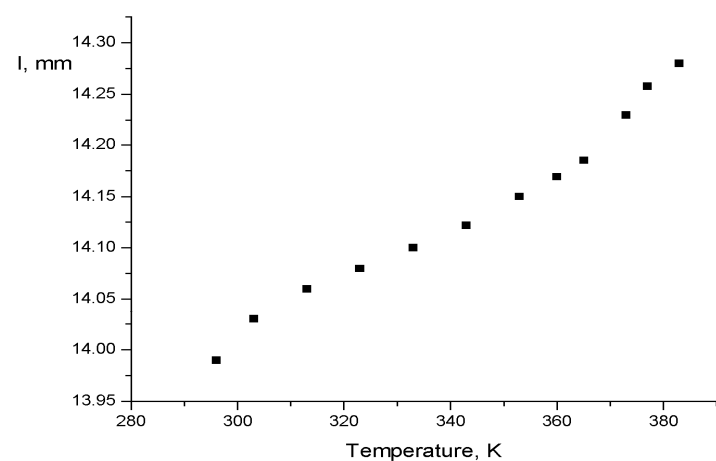
От зависимостта на КТР от температурата е възможно да се определи стойността на T_g . Стойността на T_g е възможно да бъде получена и пряко от термо-механичните криви. Целта на тези изследвания е да се определят стойностите на КТР, T_g и $T_g(\infty)$ за ЕДБ и за ДОБ, техните термо-механични криви и зависимостта на получените резултати от времето за съхранение на барутите в неотопляеми военни погребени – времето за стареене на барутите. Зависимостите дължина - температура на пробите от ЕОБ и ДОБ, съхранявани различно време в неотопляеми военни складове са дадени на фигури от 1 до 7.



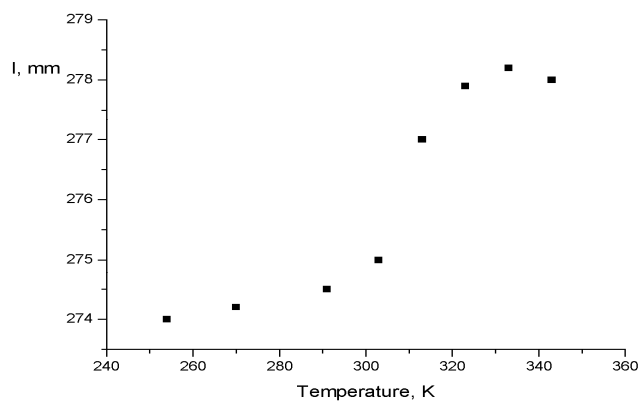
Фиг. 1. Зависимост на дължината l , [mm] на ЕОБ, съхраняван 45 год. от темпер. [K]



Фиг. 2. Зависимост на дължината l , [mm] на ЕОБ, съхраняван 27 год. от темпер. [K]

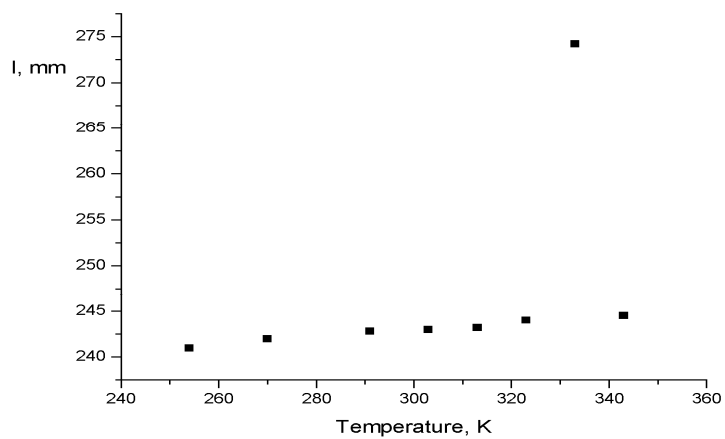


Фиг. 3. Зависимост на дължината l , [mm] на ЕОБ, съхраняван 21 год. от темпер. [K]

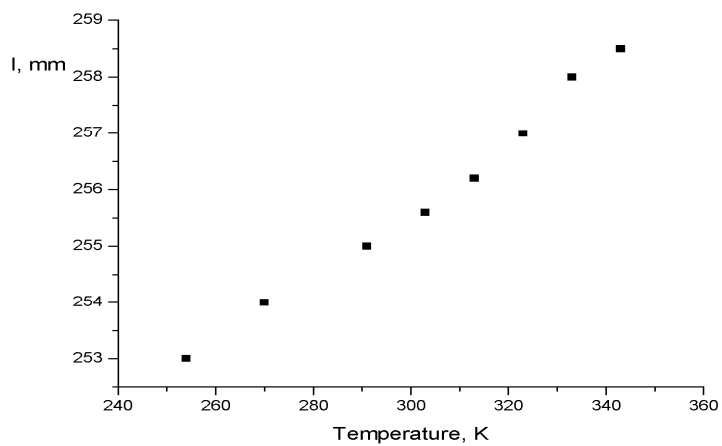


Фиг. 4. Зависимост на дължината, l [mm] на НДГБ съхраняван 21 години

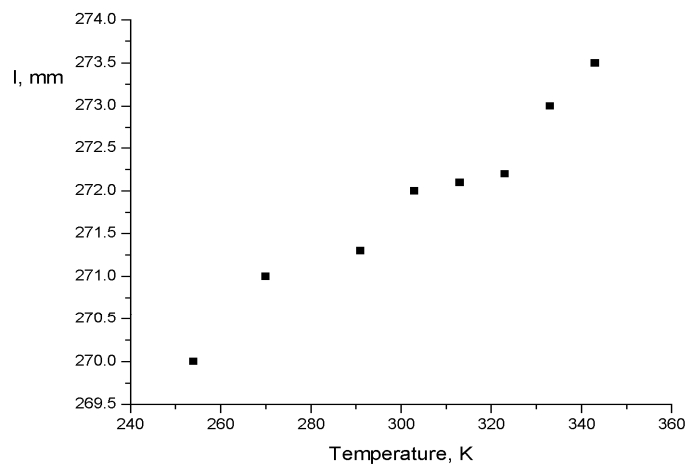
Фиг.5, 6, 7. Зависимост на дължината, l [mm] на проби от НГБ , съхраняван 50 (5), 30 (6), 21 (7) години



Фиг. 5. Зависимост на дължината, l [mm] на проби от НГБ , съхраняван 50 години

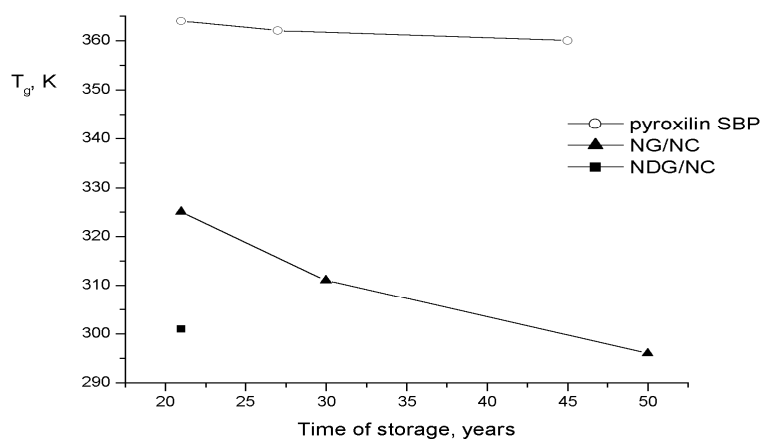


Фиг. 6. Зависимост на дължината, l [mm] на проби от НГБ , съхраняван 30 години



Фиг. 7. Зависимост на дължината, l [mm] на проби от НГБ , съхраняван 21 години

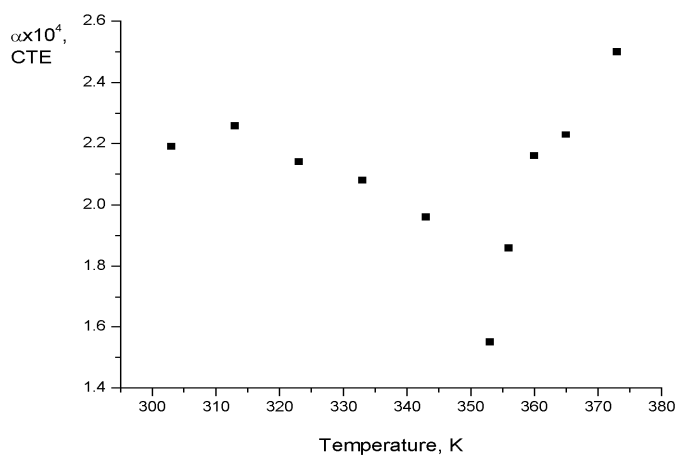
От точките на пречупване на линейните зависимости бяха определени стойностите на T_g , дадени на фигура 8.



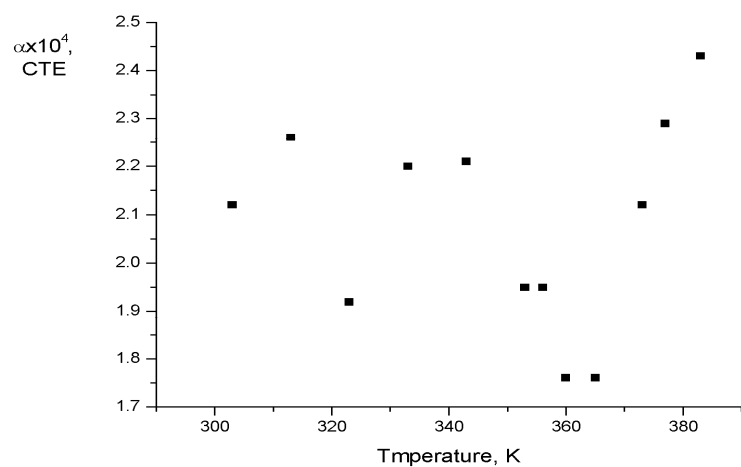
Фиг. 8. Зависимост на T_g от времето на съхраняване на барутите

Очевидно е, че стойностите на T_g намаляват с увеличение на времето на стареене, защото молекулните маси също намаляват. Със зависимостите дължина – температура бяха изчислени стойностите на КТР и получените резултати са дадени на фигури от 9 до 15.

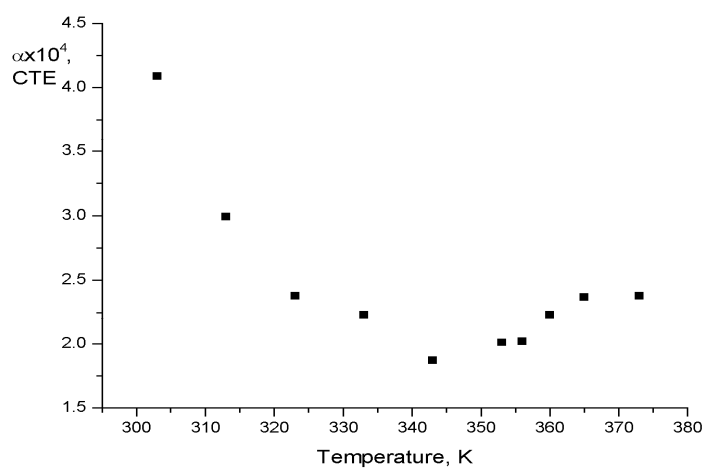
Фиг. 9, 10, 11. Зависимост на КТР от температурата за проби от ЕДБ, съхранявани 45 (9), 27 (10), 21 (11) години.



Фиг. 9. Зависимост на КТР от температурата за проби от ЕДБ, съхранявани 45 год.

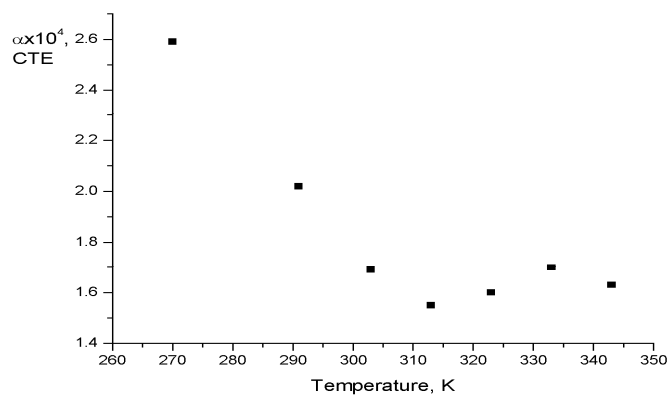


Фиг. 10. Зависимост на КТР от температурата за проби от ЕДБ, съхранявани 27 год.

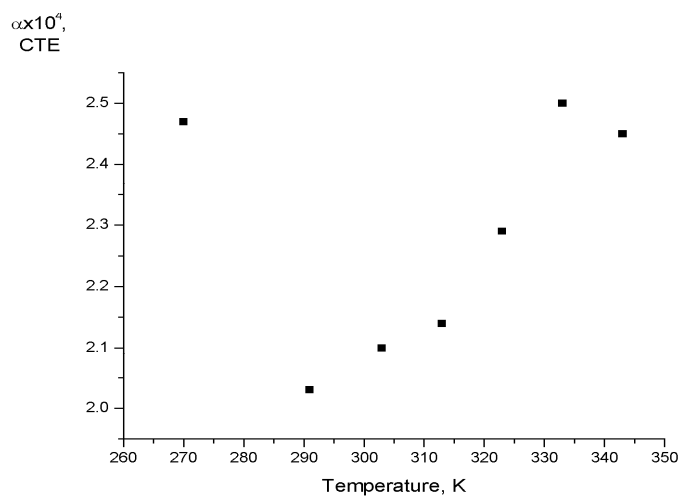


Фиг. 11. Зависимост на КТР от температурата за проби от ЕДБ, съхранявани 21 год.

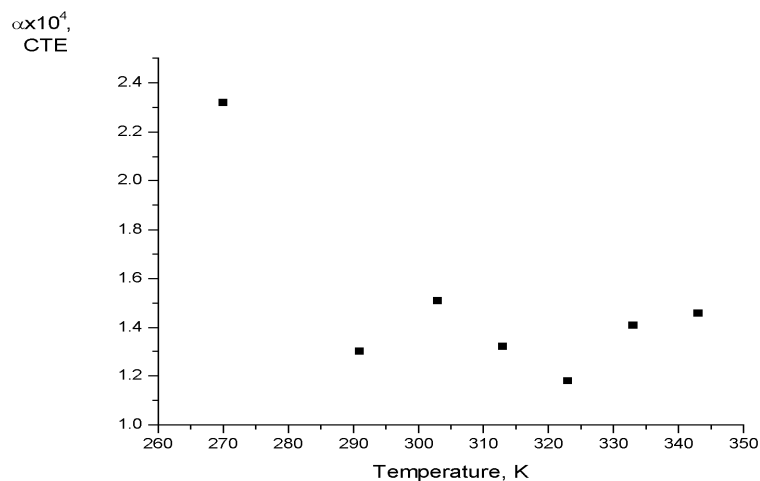
Фиг. 12, 13, 14. Зависимост на КТР от температурата за проби от НГ, съхраняван 50 (12), 30 (13), 21 (14) години



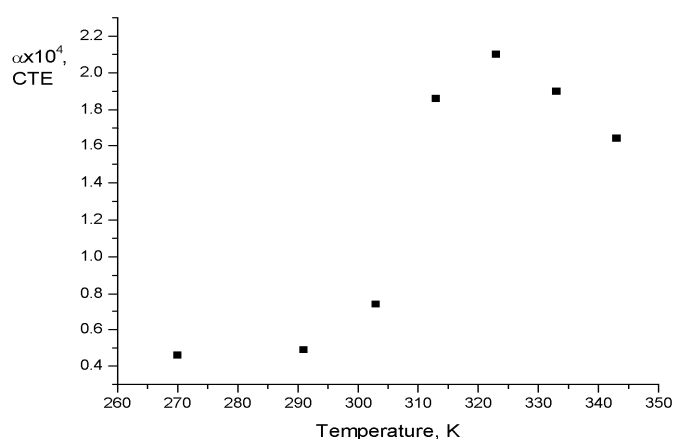
Фиг. 12. Зависимост на КТР от температурата за проби от НГ, съхраняван 50 год.



Фиг. 13. Зависимост на КТР от температурата за проби от НГ, съхраняван 30 год.



Фиг. 14. Зависимост на КТР от температурата за проби от НГ, съхраняван 21 год.



Фиг. 15. Зависимост на КТР от температурата за проби от НГБ, съхранявани 21 години

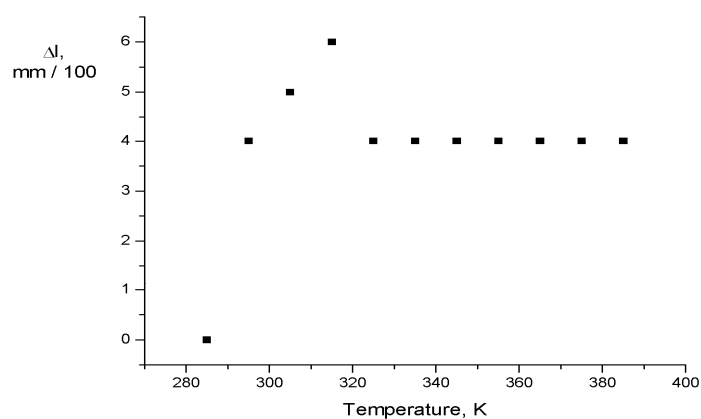
Вижда се, че в няколко зависимости КТР/температура има минимуми около T_g , но изчисленията с уравнение 3 са различни. Наблюдаваните минимуми около T_g са своеобразна депресия. При промяна на вида на кристалите в стомани, както и при различно омрежване на епоксидни състави бяха наблюдавани аналогични зависимости.

Въпросът е много интересен и се нуждае от целенасочени изследвания, които са извън тематиката на дисертационната работа. Ще споменем само това, че

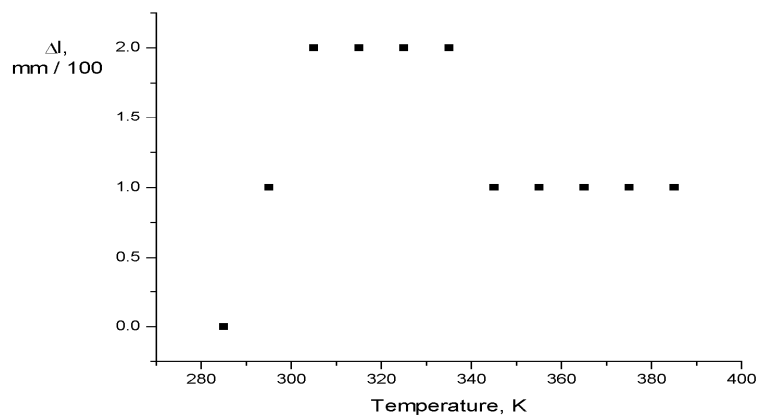
при високоенергетични материали, както и при каучукови състави са наблюдавани и са публикувани от други автори аналогични зависимости.

Термо-механичните криви на пробите от барути са на фигури от 16 до 19.

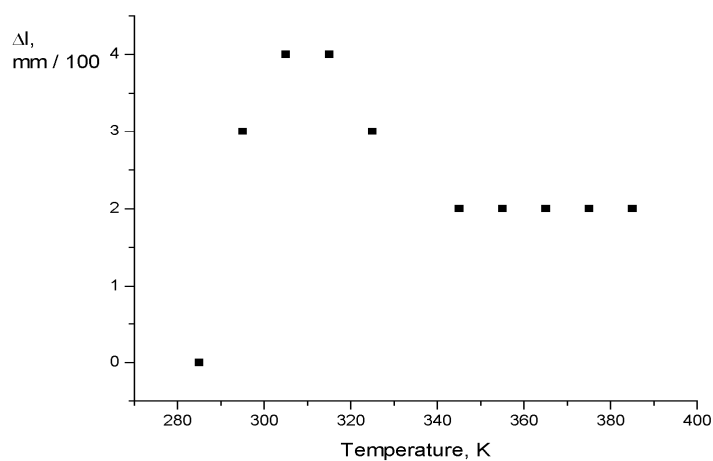
Фиг. 16, 17, 18. Термо-механични криви на проби от ЕОБ, съхранявани 60 (16), 45 (17), 21 (18) години



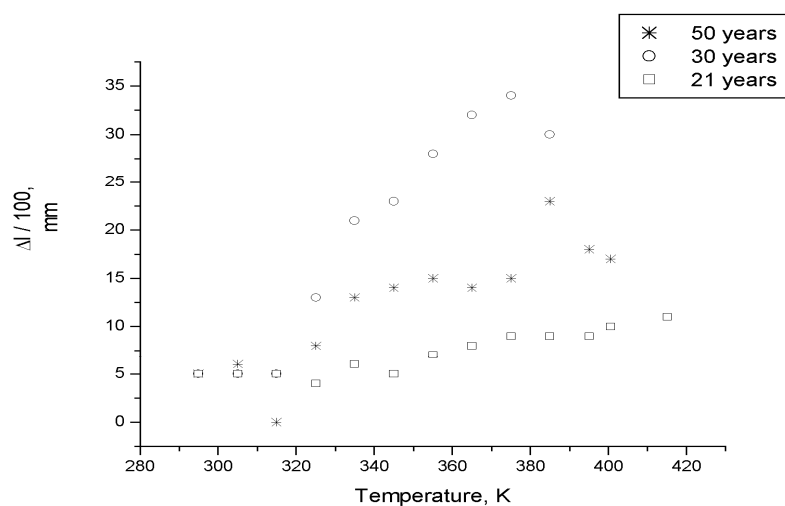
Фиг. 16. Термо-механични криви на проби от ЕОБ, съхранявани 60 години



Фиг. 17. Термо-механични криви на проби от ЕОБ, съхранявани 45 години



Фиг. 18. Термо-механични криви на проби от ЕОБ, съхранявани 21 години



Фиг. 19. Термо-механични криви на проби от НГБ

Вижда се, че протича процес на „студена кристализация“ при ЕОБ. За НГБ стойностите за КТР са 323 K, 333 K и 345 K за проби, старели 50, 30 и 21 години. Получените резултати потвърждават данните във фигура 8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ: С определянето на КТР и термомеханичните криви на ЕОБ и ДОБ се потвърждава, че тези методи са чувствителни на времето на съхранение, т.е. - на стареенето на барутите. Изследванията са публикувани в [131], което е указание за тяхната оригиналност и новост.

С определянето на КТР и термо-механичните криви на ЕОБ и ДОБ се потвърждава че тези методи са чувствителни на времето на съхранение – на стареене на барутите. Изследванията са публикувани (P.Shishkov, T.Tzvetkov, I.Glavchev, R.Ganev, Thermal and Thermo – mechanical Investigation of Long Time Stored Propellants, 7th International Seminar “New Trends in Research of Energetic Materials”, Pardubice, 20 – 23.04.2004, CZ, Part 1, 263 – 267.), което е признание за тяхната оригиналност и новост.

1.4. Получаване на изделия от високо молекулни високоенергетични материали

1.4.1. Утилизация на старели дълго време едно – и дву- основни барути до порьозни барути.

Технологиите за получаване на порьозни барути са няколко:

- от смеси на разтвори на барути с разтворими пълнители;
- смеси от финни барутни прахове / разтворители / разредители;
- диспергиране във вода на разтвори на барути;
- метод с разпръскване и сушене;
- зол – гел метод;
- метод при омрежване и други.

Разтворимостта на всеки полимер в определен разтворител зависи от химическата му структура, температурата, концентрацията, молекулната маса, и от полидисперсността му. Коефициента на взаимодействие между разтворител и полимер χ в уравнението на Flory зависи от химическата им структура и от температурата. Този коефициент определя стойността на σ_0^s в уравнението за фракциониране на полимерите:

$$\phi_{xs}/\phi_{xp} = \exp(\sigma_0^{s \cdot x}),$$

където ϕ_{xs} и ϕ_{xp} са полимерните фази с дължина на макромолекулите x в разтвора (ϕ_{xs}) и върху утайката (ϕ_{xp}). По този начин е възможно от полимерни разтвори при смесване с утаители да бъдат получени проби от твърди полимери с дефинирана молекулна маса. Полимерите не се разтварят в утаителите. Смесите от различни количества разтвори и утаители имат

различна разтворимост. Процесът се прилага и при технологиите за ултра филтрационни мембрани.

При стареенето на нитроцелулозните барути протичат процеси на разлагане и деструкция на полимера. Резултатите са намаляване на азотното съдържание и на молекулната маса и увеличаване на полидисперсността и разтворимостта.

Целта е получаване на технология за производство на порьозни материали на база скоростите на изпарение от барутни разтвори.

Известно е, че нитроцелулозните барути са отлично разтворими в ацетон. Тяхната разтворимост намалява в съединенията 1- бутанол > етиленгликол > полиетиленгликол. Тези съединения са разтворими в ацетон и по този начин са утаители на нитроцелулозата. Бяха направени проби на 15 и 20% ацетонови разтвори на барутите. Бяха получени прозрачни смеси от разтворите с определено количество различни добавки. Бяха определени скоростите на изпарение. Част от получените скорости на изпарение са дадени в таблица 26.

Таблица 26. Стойности на скорости на изпарение (%/min.)

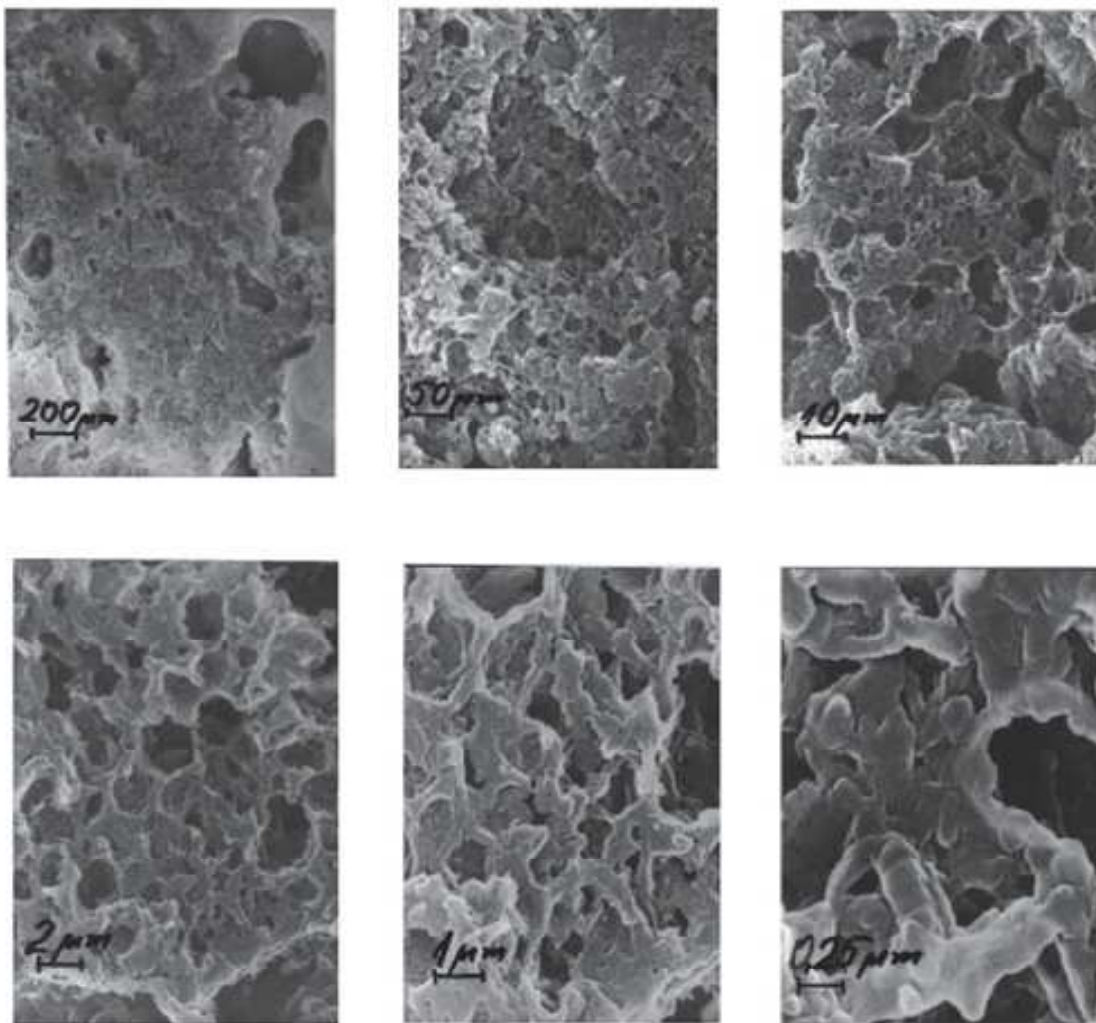
време, min	0.5	1	10	60	300
Състави					
Пир./Бу	22	1.2	0.15	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$
НЦ-НГЛ/Бу	20	1.1	0.13	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$
Пир./ЕГ	24	1.3	0.2	$5.8 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$
НЦ /ЕГ	23.5	1.2	0.19	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$
Пир/ПЕГ 400	25	1.38	0.22	$6.1 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$
НЦ/ПЕГ 400	24.1	1.32	0.21	$5.4 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$

Очевидно е влиянието на вида на барутите и добавките върху скоростите на изпарение. Определените скорости са главно от изпарението на ацетона и по такъв начин отношението разтворител / утаител се намалява през времето на изпарение. По такъв начин количеството на утаителя се увеличава и се получава твърда полимерна фаза от разтворите.

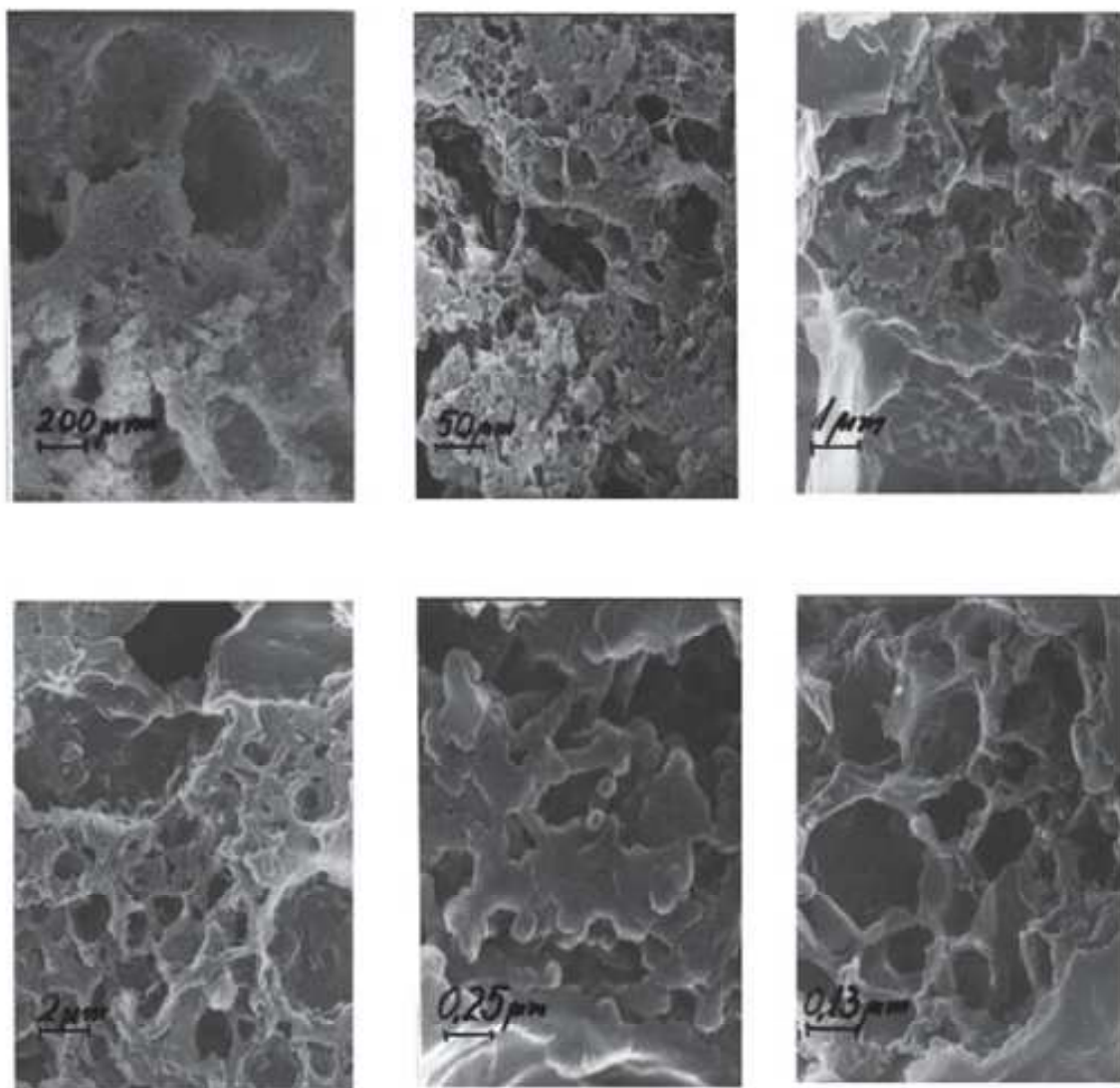
Бяха направени слоеве от композициите. След известно време, определено от скоростите на изпарение, беше формирана „кора“ върху слоевете при което протича утаяване на полимера при промяна на количествата на разтворителя и утаителя. Известно количество вода се добавя върху твърдите повърхности. Екстракцията на останалия ацетон и добавки от слоевете продължава няколко часа. Получените проби от порьозни барути бяха изсушени при 105 °C. Пробите, получени с добавката 1-бутанол имат малки и няколко милиметра големи пори, разпределени неравномерно. Размерите на големите пори в пробите, получени с добавка етилен гликол са около 1 mm. и са разпределени също неравномерно. Само в пробите, направени с полиетилен гликол 400 порите са разпределени равномерно и размерите им са от 0.1 до 500 μm . (фигури 20, 21). Стойностите на плътността на пробите, направени с полиетилен гликол 400 са от 0.5 до 0.7 g/cm³.

Заклучение

Бяха получени порьозни барути с малки, равномерно разпределени пори чрез екстракция с вода на останалата част от разтворител и полиетиленгликол 400 от слоевете на полимерни разтвори след известно време на изпарение. Известните технологии за производство на порьозни барути са несравнимо по-скъпи и по-неефективни от предлаганата и публикувана наша технология.



Фиг. 20. Електронна микроскопия, направени от проби Пир/ПЕГ 400



Фиг. 21. Електронна микроскопия, направени от проби НЦНГ/ПЕГ 400

1.5.2. Изследвания за получаване на пиротехнически изделия

Набъбване на барути

Бяха изследвани пироксилинови и нитроглицеринови барути, произведени у нас и получени при разснарядяване на бойни припаси (Пироксилинов барут - седем канален, производител – “Арсенал” АД – гр. Казанлък, година на производство 1983. и нитроглицеринов барут – едноканален, производител “Арсенал” АД – гр. Казанлък.), като от тях след набъбване в ацетон бяха получени гели.

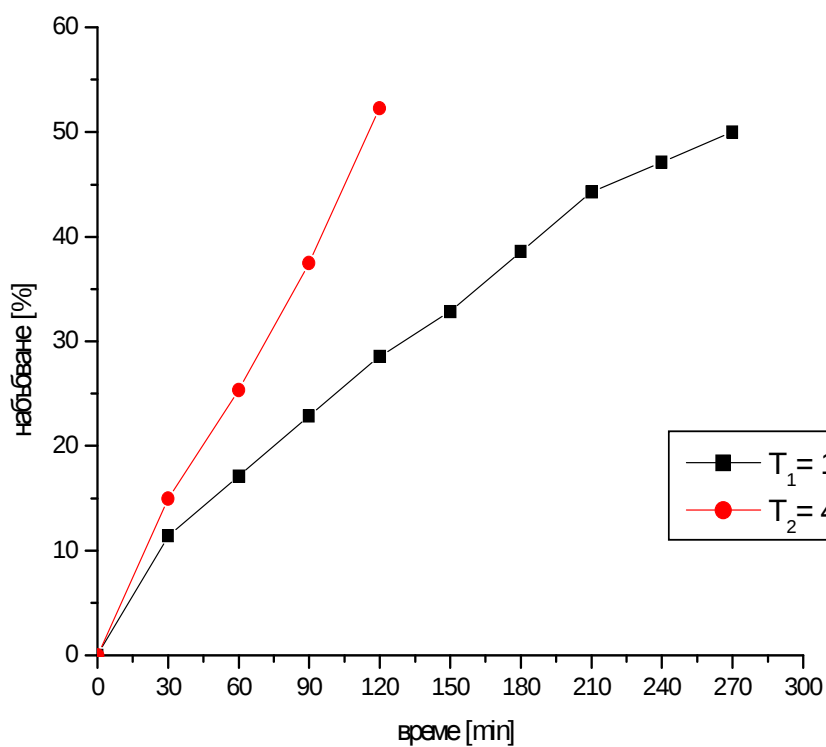
Бяха снети кинетичните данни на набъбването на ПБ в ацетон при различни съотношения и температура 19 °С.

За определяне на активиращата енергия ($E_{\text{акт}}$) на процеса бе необходимо, да се направят и аналогични изследвания при друга температура (40 °С). Средноаритметичните стойности на набъбването на ПБ при $T_1 = 19\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_2 = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ са дадени в таблица 35.

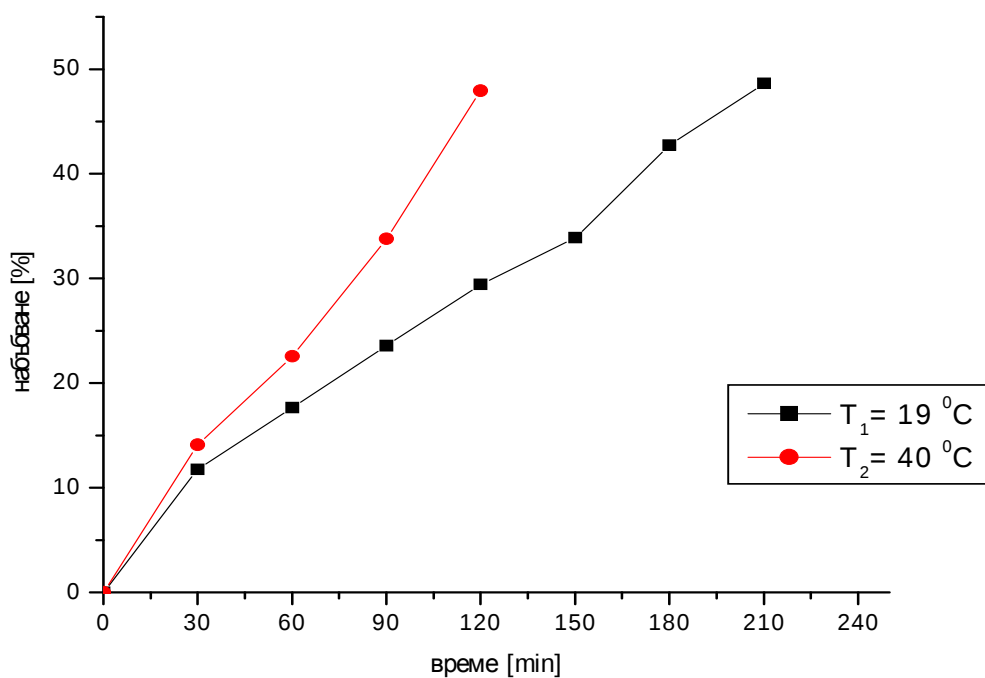
Таблица 35 Средноаритметични стойности на набъбването на ПБ

Състав	А		В		С	
Време	% при T_1	% при T_2	% при T_1	% при T_2	% при T_1	% при T_2
30	11,43	14,98	11,77	14,09	12,12	16,98
60	17,14	25,35	17,66	22,54	21,21	23,10
90	22,86	37,46	23,55	33,77	24,24	29,26
120	28,57	52,28	29,44	47,90	28,78	36,93
150	32,86	-	33,89	-	30,30	-
180	38,57	-	42,72	-	31,81	-
210	44,28	-	48,62	-	31,81	-
240	47,14	-	48,62	-	31,81	-
270	50,00	-	48,62	-	31,81	-

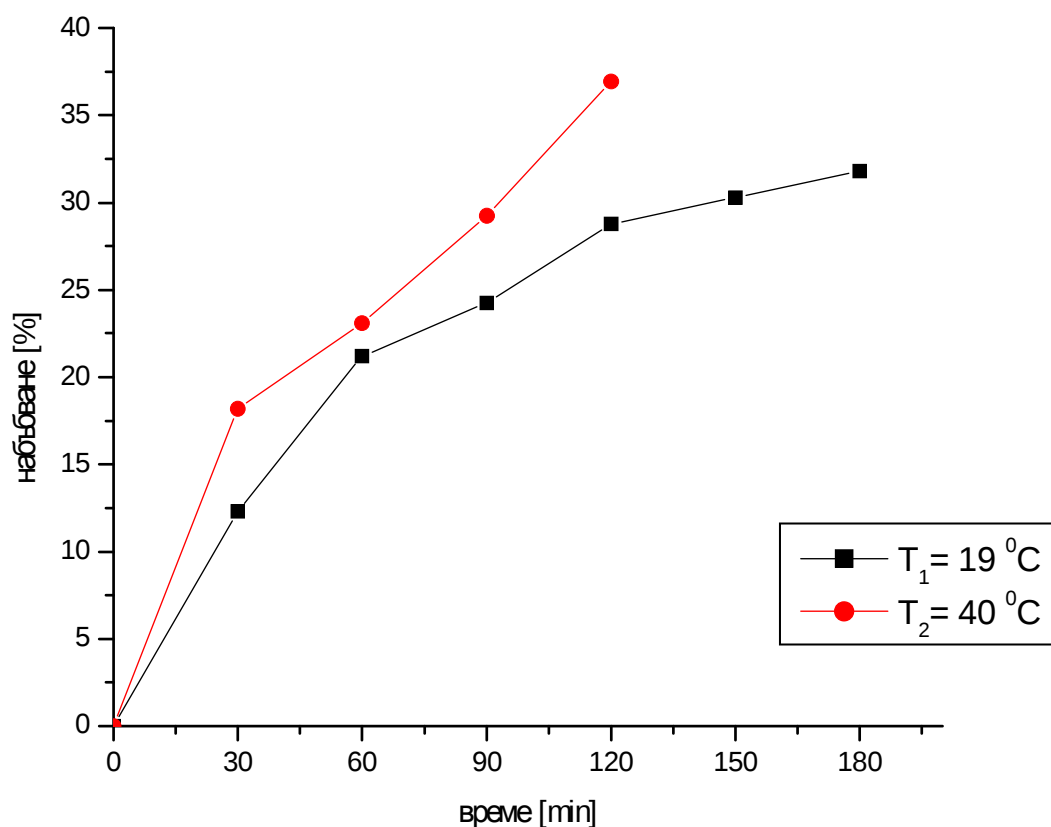
От данните в таблица 35 бяха построени зависимостите на фиг 22, 23 и 24.



Фигура 22. Влияние на времето за набъбване върху процента на набъбване на смес ПБ:Ацетон = 1:1 (г/мл)



Фигура 23: Влияние на времето за набъбване върху процента на набъбване на ПБ:Ацетон = 1:0,75 (г/мл)



Фигура 24. Влияние на времето за набъбване върху процента на набъбване на ПБ:Ацетон = 1:0,5 (г/мл)

Както се вижда от фиг.22, 23 и 24 при опитите не бе достигната равновесната степен на набъбване.

Получените резултати са удобни за определяне на скоростта на процеса.

От данните на фиг. 22, 23 и 24 бяха изчислени скоростите на набъбване (w_i) при 19 и 40 $^{\circ}\text{C}$, при различните съотношения ПБ:Ацетон. Скоростта на набъбване е равна на тангенса на ъгъла на допирателната към максималния наклон на кривите - $w_i = \text{tg } \alpha$

От получените стойности за скоростта (w), бе изчислена стойността на $E_{\text{акт}}$ (kJ/mol). Получените резултати са дадени в таблица 36.

Таблица 36 Стойности на w_i (%/min) и $E_{\text{акт}}$ (kJ/mol)

Величина	Т, (K)	Съотношение ПБ:Ацетон		
		1:1	1:0,75	1:0,5
W_i (%/min)	292	0,37	0,33	0,39
	313	0,49	0,40	0,56
$E_{\text{акт}}$ (kJ/mol)		10,5	7,06	13,4

Данните от таблица 36 поставят редица въпроси. Не може да се обясни например наличието на минимум при съотношение ПБ:Ацетон = 1: 0.75 с нашите представи за кинетиката на процеса. Явно е необходимо да се проведат допълнителни изследвания при повече съотношения полимер – разтворител, както и с барути с различно азотно съдържание.

По описаната методика в опитната част бяха получени **пробни тела за пиротехнически цели** (бенгалски огньове). Резултатите от изследваните им характеристики и скоростите им на изгаряне са дадени в таблица 37.

Таблица 37. Състав и характеристики на получените бенгалски огньове

Рецептура и характеристика на състава	Номер на получения състав			
	1	2	3	4
Компоненти:				
ПБ [%]	40	50	60	70
Стронциев нитрат[%]	48	40	32	10
Магнезиев прах [%]	12	10	8	6
Характеристики на съставите				
Изменение на диаметъра,%	1	1	1	1
Изменение на дължината,%	2	2	2	2
Изкривяване	не	не	да	Да
Време горене [s]	38,3	29,5	39,2	42,5

Искроотделяне	да	да	да	Да
Цветност	Задоволителна			
Скорост на изгаряне [mm/s]	1,5	1,9	1,4	1,3

Както се вижда от таблица 37, съставите на бенгалските огънове осигуряват необходимите характеристики и скорост на горене на изделията, получени от отпадни барути.

III. ИЗВОДИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Установена е възможността за извличане на ВВ (тротил - ТНТ и тетрил) от отпадни бойни припаси, като са намерени най – подходящите топлоносители и методики за тяхното прилагане. Установената методика е екологично целесъобразна. При необходимост получените данни могат да се използват за разработване на нова технология и за замяна на съществуващата у нас за извличане на ВВ с водна пара, която е екологично нецелесъобразна.
2. Разработени са бързи и евтини методи за количествен анализ на водни дисперсии на тротил - ТНТ и динитронафталин при използване на УВ – ВИС и с инфрачервена спектроскопии. Установени са най – подходящите вълнови числа и максимуми за количествен анализ. Получените резултати са публикувани.
3. Определени са условията за получаване на проби за анализ на старели дълго време ТНТ и тетрил, за количествени УВ-ВИС и ИЧ анализи на тези ВВ. Установено е за пръв път, че при тези материали има максимуми в УВ – ВИС спектри, които имат постоянни и променливи вълнови числа при разреждане на разтворите на ВВ. Определени са за пръв път ИЧ спектралните характеристики на старели 50 г. ТНТ и тетрил, както и на сложния характер на максимума за нитро-групи при 1538.231 cm^{-1} , което е указание за наличност на увеличен брой конформации на изследваните ВВ, вследствие превръщането на част от техните нитро-групи в хидроксилни.
4. Установено е, че видът на разтворителите променя стойностите на максимумите, на производните величини, изчислени от тях, както и на коефициентите на корелация R и R^2 . Чрез изчисляване на отместването ($\Delta\lambda$, $\Delta\nu$) nm, cm^{-1} е доказано образуването на водородни връзки, което потвърждава протичането на денитриране при стареене на тези материали. Получените резултати са публикувани.

5. Проведени са системни изследвания за утилизация на старели дълго време ВВ до материали с гражданско приложение – промишленни експлозивни, като са спазени изискванията за работа с високоенергетични материали.
6. Основните изследвания са свързани с промишления експлозив амониев нитрат – тринитротолуен (70:30), като са намерени методи за повишаване на водоустойчивостта на АН чрез лакиране с подходящи пластифицирани състави, чрез покриване на гранулите от АН с водоустойчиви покрития, получени от полимерни разтвори, като е построена и експериментирана лабораторна инсталация за осъществяване на този процес. Създадена е методика за определяне на разтворимостта на лакиран АН. Изследвана е възможността за намаляване на разтворимостта на АН чрез опаковане, като са характеризирани опаковъчните материали по ефективност и цени.
7. Получени са проби от експлозива АН : ТНТ = 70 : 30 с и без катализатор на горене технически NiCl_2 , както и на метод за неговото внасяне във ВВ. С две от получените проби бяха осъществени успешни експлозии на полигона на “Дунарит АД” – Русе. Поради липса на финансиране не беше изследвано влиянието на катализатора за горене върху вида на газовете след експлозиите.
8. Бяха получени без пресоване и успешно взривени ВВ без АН на база ТНТ със свързка средномолекулна епоксидна смола.
9. Бяха проведени успешно термични и термо - механични изследвания на дълго време старели барути с цел определяне на техните коефициенти на линейно разширение. За пръв път беше установена депресия в зависимостите размери – температура около T_g , както и линейни зависимости между тази величина и времето на съхранение на барутите, което ни дава основание да препоръчаме този метод за прилагане при определяне на тези зависимости. Резултатите са публикувани.
10. Беше осъществена утилизация на старели дълго време едно – и дву-основни барути до порьозни барути по оригинална технология, характерна за производството на полимерни мембрани, при използване

на състави ОБ – разтворител (ацетон) – утаител (полиетиленгликол 400). Бяха определени скоростите на изпарение на летливите компоненти от разтвори на отпадни старели едно- и двuosновни барути. При екстракция с вода на проби след частично изпарение на разтворителите бяха получени порьозни барути с равномерно разпределение на пори с размери от 0.1 до 500 μm и с плътност от 0.5 до 0.7 g/cm^3 . Тези изследвания са публикувани.

11. Беше осъществено успешно получаване на пиротехнически състави от старели дълго време едно- и двuosновни барути. За целта беше изследвано за първи път набъбването на продължително време старели ОБ в ацетон. Чрез смесване на получените гели с подходящи компоненти и изсушаване бяха получени пиротехнически материали с отлични експлоатационни характеристики.

IV. СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ, СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИЯТА

- **1.** P.Shishkov, T.Tzvetkov, I.Glavchev, R.Ganev, Thermal and Thermo – mechanical Investigation of Long Time Stored Propellants, 7th International Seminar “New Trends in Research of Energetic Materials”, Pardubice, 20 – 23.04.2004, CZ, Part 1, 263 – 267.
- **2.** P.Shishkov, R.Ganev, T.Tzvetkov and I.Glavchev, Utilization of Waste Nitrocellulose Propellants by obtaining Porous Materials, CEJEM, Vol. 8, Nr. 2, (2011), 93 – 98.
- **3.** R.Ganev, P.Shishkov, Iv.Glavchev, UV and IR Analysis of Water Waste Dispersion of Trinitrotoluene and Dinitronaphtalene, Butlerovskie soobshtenia, T 28, N 19, (2011), 67 – 70.
- **4.** Petar SHISHKOV, Milena NEDKOVA, Petia ATANASOVA, Ivan GLAVCHEV, UV-VIS and FTIR Investigations of Long-term Aged Explosives, Part 2, CEJEM, Vol. 8, Nr. 4, (2011), 293 – 301
- **5.** Petar SHISHKOV, Milena NEDKOVA, Petia ATANASOVA, Ivan GLAVCHEV, UV-VIS and FTIR Investigations of Long-term Aged Explosives, Part 2, CEJEM, Vol. 8, Nr. 4, (2011), 303 – 310