



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ПОЛИМЕРНО ИНЖЕНЕРСТВО“

маг. инж. Милена Петкова Недкова - Щипска

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация на тема:

Стареене на високоенергийни азотсъдържащи съединения и възможност за използване на получените продукти като адхезиви

представена за придобиване на образователната и научна степен „доктор“
по научна специалност 5.10. Химични технологии (Химична технология на
лакобояджийските материали и адхезивите)

Научни ръководители:

проф. д.т.н. инж. Николай Дишовски

проф. д.т.н. инж. Иван Главчев

Научно жури: 1. доц. д-р инж. Маргарита Симеонова – председател, рецензент

2. проф. д.т.н. инж. Николай Дишовски

3. доц. д-р инж. Даринка Христова

4. доц. д-р инж. Христо Константинов - рецензент

5. доц. д-р инж. Ради Ганев

София, 2017 г.

Дисертационният труд е написан на 118 (сто и осемнадесет) страници и съдържа 32 (тридесет и две) фигури и 34 (тридесет и четири) таблици. Цитирани са 106 (сто и шест) литературни източника.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 08. 05. 2017 г. от 14:00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

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

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

A – адхезиви, лепила

АСВЕМ - азотсъдържащи високоенергийни материали

B – вискозиметрия

BB – взривни вещества

ГПХ - гелпроникваща хроматография

ДОБ - двуосновни барути

ДСК - диференциална сканираща калориметрия

ЕА – елементен анализ

ЕОБ - едноосновни пироксилинови барути

M_n M_p M_w – вискозиметрична, бройна и масова молекулни маси

ММР – молекулно – масово разпределение

ОБ - отпадни барути

ОВВ - отпадни взривни вещества

C, CP и SP - силен, среден и слаб максимум в ИЧ спектри

ТГ - термогравиметрия

ТОБ - триосновни барути

УВ-ВИС - ултравиолетова - видима спектроскопия

ФТИЧ - Фуриетрансформ - инфрачервена спектроскопия

ч.з.а. - чист за анализ

В дисертацията се срещат и съкращения на боеприпаси и въоръжение, специфични за въоръжените сили на Република България, които не са обяснени поради особения им характер.

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

ВЪВЕДЕНИЕ, ТЕЗА, ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Изследванията, включени в дисертационния труд са продължение на научната тематика в катедра „Полимерно инженерство“ при ХТМУ – София по характеризиране и оползотворяване на високоенергийни материали.

Поради специфичните особености на тези изследвания, които включват разрешения и условия, предписани от специалните служби към Министерството на вътрешните работи на Република България, в материалите по дисертацията няма каквито и да е било резултати, характерни за високоенергийните материали (барути или взривни вещества), определени по съответните военни стандарти. В дисертацията са включени само получените резултати от изследванията на тези материали като високо- и нискомолекулни органични азотсъдържащи съединения.

Обект на изследванията са високоенергийни материали, получени при утилизация на снаряжение от арсеналите на армията.

След разснарядяване на бойните припаси от арсеналите на Българската армия, съгласувано с международните спогодби, както и на бойните припаси с изтекъл гаранционен срок от армията на Република България се получават отпадни азотсъдържащи високоенергийни материали (АСВЕМ). Тяхното безопасно съхранение изисква определени съоръжения, мощности и инвестиции. Унищожаването им чрез изгаряне в атмосферата е неприемливо поради отделянето на токсични вещества. Заравянето в почвата също довежда до екологични проблеми вследствие образуването на киселини и техни производни. Освен това обществото се лишава от ценен суровинен източник, от който могат да бъдат произведени стоки и материали с висока стойност.

При закрития и открит добив на полезни изкопаеми, при инженерно-строителни работи и при други дейности като геоложки проучвания, нефтодобив, гасене на пожари се използват АСВЕМ. Преди да бъдат използвани тези вещества трябва да бъдат анализирани с бързи, надеждни и финансово достъпни методи. Годишната потребност от ВВ в България за добив на полезни изкопаеми е голяма, което е сериозна предпоставка за провеждане на такива изследвания. Това формира и тезата на дисертационната работа:

Теза:

Анализът и охарактеризирането на ниско– и високомолекулни енергийни азотсъдържащи съединения, получени при разснарядяването на боеприпаси, с бързи и надеждни методи е предпоставка да се намерят начини за тяхното оползотворяване, един от които е използването им като адхезиви.

Цел:

Изследване на промените, настъпващи в отпадните взривни вещества и барути при тяхното дългогодишно стареене с помощта на спектрални, термични, хроматографски и други представителни методи за анализ, както и провеждането на експерименти за използването на получените продукти в адхезивни състави.

Задачи:

- уточняване на обектите за изследване;
- разработване на надеждни методики за анализиране и охарактеризиране на отпадните взривни вещества и барути чрез спектрални методи;
- установяване на промените, настъпващи в отпадните взривни вещества в процеса на тяхното стареене;
- установяване на кинетиката и вероятният механизъм на стареене;
- проучване на възможността за използване на отпадните барути с намалено азотно съдържание като адхезиви.

Литературният обзор даде възможност да се направят няколко заключения:

- В литературата не са описани и обяснени ширините на ивиците, получени чрез УВ- ВИС спектроскопия на ОВВ;
- Не е обяснено отместването на ивиците при използването на различни разтворители и при различни концентрации на разтворите;
- Не е разгледано влиянието на разтворителя за ОБ в получените ФТИЧ спектри, както и валидността на закона на Буге – Ламбер – Беер;
- Не е обсъдено получаването на максимуми при ивицата около 1640 cm^{-1} на ЕОБ, ДОБ и пироксилин, старели дълго време;
- Не е обяснено влиянието на НЦ, добавката от нитроглицерин или нитродигликол, както и на използвания разтворител върху якостните характеристики на лепилата, базирани на нитроцелулозна основа.

В разгледаните литературни източници няма данни за промените в отпадните нискомолекулни високоенергийни материали и барутите при тяхното продължително стареене в естествени условия.

Няма проучвания и за използването им като адхезиви.

Това беше повод да се потърси отговор на посочените по-горе въпроси в настоящата дисертационна работа.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Бяха изследвани следните материали:

ЕОБ – проби от 7 канални ЕОБ, производство на „Арсенал“ ООД, съхранявани в неотопляеми военни погребни от производството на оръжията до тяхното разснарядяване през 1990 г. и в отопляема сграда на ХТМУ в метален шкаф до анализа на материалите;

пироксилин, производство на „Арсенал“ ООД през 1990 г. и съхраняван в стъклени банки в отопляема сграда на ХТМУ в метален шкаф;

ДОБ, производство на „Арсенал“ ООД, съхранявани в неотопляеми военни погребни от производството на оръжията до тяхното разснарядяване през 1990 г. и в отопляема сграда на ХТМУ в метален шкаф до анализа на материалите;

ВВ: ТД – 50, тетрил.

Проби от ТД-50, тетрил, пироксилин, ЕОБ и ДОБ бяха претеглени с точност 0.0001 g и разтворени до прозрачни разтвори. Разреждени разтвори бяха получени чрез прибавяне на различни количества ацетон или толуен. От всички максимуми в УВ-ВИС спектри бяха изчислени средните стойности на отместването, ($\Delta\lambda$), $\Delta\lambda/C_1/C_n$ nm, и $\Delta\lambda/\Delta C$ (където $\Delta C = C_1 - C_n$ nm.ml.mg⁻¹).

ФТИЧ спектри от тънки слоеве на изследваните проби, разтворени в ацетон или толуен бяха подготвени като малки количества от разтворите бяха поставяни върху плочки от алкален халогенид (NaCl) и след изпаряване на разтворителя бяха снети съответните спектри. От всички ФТИЧ спектри по уравнение 1 е изчислена абсорбцията на изследваните ивици:

$$A = \log (100-i)/I, \quad (1)$$

където: i е разстоянието между 100% A и пресечната точка на базовата линия на изследваната ивица с перпендикулярната линия, прекарана през максимума; I е разстоянието от края на пика до нулевата абсорбция.

От получените абсорбции на пиковите (A) са изчислени и стойностите на редуцираните абсорбции $A_1, A_2, A_3 \dots A_n = A/A_{в.с.}$ (в.с. е абсорбцията на пиковите за $-CH_2$ групи или абсорбцията за глюкозидния пръстен). Стойностите за A^* са изчислени от сложния широк максимум около 3500 cm⁻¹ с уравнение 2:

$$A^* = A/A_{max} \quad (2)$$

Разстоянието $\Delta h_{1/2}$ от максимумите за $-NO_2$ или за $-CH_2$ са измерени от ФТИЧ спектри и стойностите на редуцираните полуширини $\Delta h_{1/2}^*$ бяха изчислени с уравнение 3:

$$\Delta h_{1/2}^* = \Delta h_{1/2}/\Delta h_{1/2 \text{ в.с.}} \quad (3)$$

където $\Delta h_{1/2}$ е полуширината на абсорбционната ивица на $-NO_2$ и $\Delta h_{1/2 \text{ в.с.}}$ са за вътрешния стандарт, измерени от пиковите на $-CH_2$ групи.

Използваните за анализ проби от ЕОБ са гранули с маса 1,8 g. ФТИЧ спектри са снети под формата на тънки слоеве. За получаване на тънки слоеве с една и съща дебелина бяха направени разтвори на ЕОБ в мерителни колби от 25 ml с точност 0.0001g и разтваряне на претеглените проби в ацетон. Стойностите на абсорбцията (A) на изследваните пикове са изчислени с уравнение (1) по метода на „базова линия”.

За подобряване на съотношението сигнал/шум спектрите са снемани със 70 скана. Стойностите на A^* са изислени по уравнение (4) при вътрешен стандарт - абсорбцията при 1160 cm^{-1} на глюкозидния пръстен:

$$A^* = A/A_{\text{в.с.}} \quad (4)$$

Набъбването на ЕОБ бе направено след измерване на пробите с точност 0.0001 g в епруветки с диаметър 7mm и изчисляване на количеството на използвания разтворител (ацетон) при съотношение ЕОБ към ацетон 1:1. От всяка проба бяха направени по две епруветки и съответно изчислени средните стойности на набъбването за различно време при температури $t_1 = 19^{\circ}\text{C}$ и $t_2 = 40^{\circ}\text{C}$. Площта на пробите бе измерена с точност 0.001 mm. Времето на набъбване бе измервано с точност 0.01 s с хронометър.

Изследване на дълго време старели нискомолекулни високоенергийни материали

Бяха изследвани проби от ТД-50 (№ 1) и тетрил (№ 2), получени при разснарядяване на оръжия, произведени през 1961г. в България. Теоретичното съдържание на основните елементи в изследваните материали е дадено в таблица 1.

Таблица 1 Теоретично съдържание на елементи в проби № 1 и 2

№.	Материал	C,%	H,%	N,%	O,%
1	ТД-50	46.02	2.48	15.67	35.83
2	Тетрил	29.27	1.74	24.39	44.60
3	Отношение 1/2	1.57	1.43	0.64	0.80

Отношенията на съдържанието на кислород (O_1/O_2), азот (N_1/N_2) и водород (H_1/H_2) са: 0.80, 0.64 и 1.43. Тези три елемента участват във формирането на водородни връзки и се очаква, че при процесите на стареене съдържанието на кислород и азот в молекулите на експлозивите намалява, което рефлектира и във възможността за образуване на водородни връзки.

От получените УВ-ВИС спектри се установява, че при разреждане има промяна в максимумите на абсорбция с постоянна и с променлива дължина на вълната. Стойностите на всички изследвани показатели са изчислени с променливите вълнови дължини при намаляваща концентрация на изследваните съединения. Получените стойности от ацетоновите и толуенови разтвори са дадени в таблици 2 и 3.

Таблица 2 Резултати, получени от УВ-ВИС спектрите на ацетоновите разтвори на ТД – 50 и тетрил

№	Материал	Отместване, ($\Delta\lambda$),nm	$\Delta\lambda / C_1/C_n$, nm	$\Delta\lambda/\Delta C$, nm.ml. mg ⁻¹
1	ТД-50	3.063	0.383	0.121
2	Тетрил	5,000	2.500	0.513
3	Отн. 1/2	0.610	0.150	0.240

Таблица 3 Резултати, получени от УВ-ВИС спектрите на толуеновите разтвори на ТД – 50 и тетрил

№.	Материал	Отместване, ($\Delta\lambda$),nm	$\Delta\lambda / C_1/C_n$, nm	$\Delta\lambda/\Delta C$, nm.ml.mg ⁻¹
1	ТД-50	2.000	0.286	2.235
2	Тетрил	2.182	0.159	1.223
3	Отн. 1/2	0.920	1.800	1.830

От резултатите в таблици 2 и 3 е очевидно, че отместването, ($\Delta\lambda$); $\Delta\lambda/C_1/C_n$,nm и $\Delta\lambda/\Delta C$, nm.ml.mg⁻¹ в ацетоновите разтвори и само отместването, ($\Delta\lambda$) в толуеновите разтвори са подходящи за характеризиране на образуването на водородни връзки в разтвори на ТД-50 и тетрил.

В различни работи е показано, че е възможно да се определи образуването на водородни връзки по следните показатели: отместването в абсорбците на характеристични ивици ($\Delta\nu$, cm^{-1}), както и абсорбциите на някои максимуми $A^* = A/A_{\text{в.с.}}$ и $\Delta h^*_{1/2}$, която е полуширината от съответната абсорционна ивица.

Има данни за стойностите на A^* за образуването на водородни връзки в нитроцелулоза на едноосновни барути. Посочено е, че при стареене на тези материали част от $-\text{NO}_2$ групи се превръщат в $-\text{OH}$ групи и наличието на максимум около 3500 cm^{-1} е мярка за този процес. Трудно е да се обясни наличието на този максимум при експлозивите ТД-50 и тетрил. От резултатите е очевидно, че вида на веществото променя стойността на максимума. Резултатът от ФТИЧ анализ на ТД-50 разтворен в ацетон е:

$$A^* = A_{3534} / A_{3411} = 0.7549$$

За определяне на отместването на ивиците са използвани стойностите на ивиците за ТД-50, представени в таблица 4.

Таблица 4 Характеристики (A_n , $\Delta h^{*n}_{1/2}$) от ФТИЧ спектър, получен от ацетонов разтвор на ТД-50

№	ν , cm^{-1}	A_1	A_2	A_3	$\Delta h^{*1}_{1/2}$	$\Delta h^{*2}_{1/2}$	$\Delta h^{*3}_{1/2}$
1	3534 (ср)	4.235	0.748	2.254	10.63	16.06	21.410
2	3411 (ср)	3.198	0.581	1.701	12.040	11.800	18.890
3	3100 (ср)	1.618	0.294	0.861	0.980	0.970	1.740
4	1611 (с)	2.644	1.479	1.407	1.080	1.060	1.930
5	1563 (с)	1.347	0.926	0.717	-	-	-
6	1546 (с)	4.939	3.337	2.628	1.280	2.370	2.280
7	1539 (с)	5.414	3.724	2.881	1.170	2.140	2.080
8	1537 (с)	5.728	1.040	3.047	1.170	1.140	2.070
9	1504 (ср)	1.204	0.828	0.641	-	-	-
10	1347 (с)	5.728	3.141	3.047	1.020	1.360	2.040
11	1073 (ср)	1.453	0.264	0.773	0.540	0.460	0.960
12	834 (ср)	1.739	0.954	0.925	0.540	0.720	1.060

Вътрешен стандарт, ν , cm^{-1} : 1 – 2918; 2 – 909; 3 – 723

Резултатите от ФТИЧ анализа на ТД-50, разтворен в толуен са представени в таблица 5:

$$A^* = A_{3532}/A_{3413} = 0.4581$$

Според резултатите, не само видът на изследваните съединения но и използвания разтворител променят стойността на A^* и на отчетените абсорбционни максимуми.

Таблица 5 Характеристики (A_n , $\Delta h^{*n}_{1/2}$) от ФТИЧ спектър, получен от толуенов разтвор на ТД-50

№	ν , cm^{-1}	A_1	A_2	A_3	$\Delta h^1_{1/2}$	$\Delta h^2_{1/2}$	$\Delta h^3_{1/2}$
1	3532 (ср)	2.731	0.473	0.266	8.570	13.330	14.120
2	3413 (ср)	5.961	1.032	0.581	7.860	12.220	12.940
3	3099 (ср)	5.514	0.958	0.540	0.790	1.220	1.290
4	1610 (с)	8.249	1.428	0.804	0.610	0.940	1.000
5	1538 (с)	26.969	4.669	2.631	1.140	1.780	1.880
6	1348 (с)	25.556	4.423	2.492	0.820	1.280	1.350
7	1082 (ср)	3.944	0.683	0.385	0.320	0.500	0.530
8	835 (ср)	5.229	0.905	0.510	0.640	0.780	1.060

Вътрешен стандарт, ν , cm^{-1} : 1 – 2880; 2 - 909; 3 – 725

Ивицата при 1538 cm^{-1} е сложна, подобно на ивицата при 1537 cm^{-1} във ФТИЧ спектъра на ТД-50 в ацетоновия разтвор.

Измененията във ФТИЧ спектрите, определени чрез представените характеристики могат да се обяснят с присъствие на малко количество влага или разтворител в препарираните тънки слоеве от материалите.

Резултатите от ФТ-ИЧ анализи на тетрил, разтворен в ацетон са:

$$A^* = A_{3382} / A_{3415} = 0.9647$$

Таблица 6 Характеристики (A_n , $\Delta h^{*n}_{1/2}$) от ФТИЧ спектъри на ацетонови разтвори на тетрил

№	ν , cm^{-1}	A_1	A_2	A_3	$\Delta h^1_{1/2}$	$\Delta h^2_{1/2}$	$\Delta h^3_{1/2}$
1	3438 (с)	0.797	0.473	0.266	1.560	6.490	7.270
2	3415 (с)	0.768	0.107	0.581	1.820	7.570	8.490
3	3098 (с)	1.350	0.862	0.845	0.420	1.730	1.940
4	2682 (сл)	0.646	0.413	0.405	0.560	2.320	2.610
5	2529 (сл)	0.560	0.358	0.351	0.260	1.080	1.210
6	1834 (ср)	0.698	0.445	0.437	0.230	0.920	1.030
7	1707 (ср)	0.905	0.579	0.567	0.240	0.970	1.090
8	1610 (с)	2.056	1.314	1.288	0.250	1.050	1.180
9	1564 (с)	3.178	2.030	1.989	-	-	-
10	1557 (с)	3.980	2.498	2.492	-	-	-
11	1548 (с)	3.996	2.553	2.501	-	-	-
12	1537 (с)	4.016	2.566	2.514	0.520	2.160	2.420
13	1504 (с)	0.595	0.374	0.366	-	-	-
14	1341 (с)	2.172	1.387	1.359	0.510	2.150	2.410
15	1281 (с)	1.945	1.244	1.218	0.360	1.510	1.690
16	1072 (с)	1.462	0.935	0.916	0.220	0.920	1.030
17	797 (с)	1.128	0.721	0.706	0.210	0.270	0.300

Вътрешен стандарт, ν , cm^{-1} : 1 – 2920 ; 2 – 917 ; 3 – 715

Таблица 7 Сравнение между някои характеристики на пробите от ТД-50 и тетрил, получени от техните ацетонови разтвори

№	Проби	A^*	A_{23100}	A_{21611}	A_{21539}	A_{21073}	A_{31073}
1	ТД-50 ₁	0.783	0.294	0.479	1.040	0.264	0.773
2	Тетрил ₂	0.965	0.862	1.314	1.948	0.916	0.918
3	Отношение 1/2	0.810	0.340	0.370	0.530	0.290	0.840

Талица 8 Сравнение между някои характеристики на пробите от ТД-50 и тетрил, получени от техните толуенови разтвори

№	Проби	$\Delta h^2_{1/2} 1539$	$\Delta h^2_{1/2} 1347$	$\Delta h^2_{1/2} 1073$	$\Delta h^3_{1/2} 1073$	$\Delta h^3_{1/2} 1539$	$\Delta h^3_{1/2} 1347$
1	ТД-50 ₁	1.170	1.360	0.460	0.960	2.070	2.040
2	Тетрил ₂	2.160	2.150	0.920	1.030	2.420	2.410
3	Отн. 1/2	0.540	0.630	0.500	0.930	0.860	0.850

От резултатите в таблици 7 и 8 бяха определени максимумите за вътрешния стандарт и за величината, отразяваща образуването на водородни връзки при изследваните продължително време старели ВВ.

Вътрешен стандарт, ν , cm^{-1} : 1 – 2920; 2 – 917; 3 – 715

Стареенето на експлозивите под въздействието на Фентън- и фото-Фентън процеси е коментирано в много работи, както и преобразуването на ТНТ и тетрила в биологичните системи. При това е показано, че $-\text{NO}_2$ групите в тетрила се трансформират до $-\text{NH}_2$ групи (основна трансформация) или до водороден атом.

Някои от тези съединения са характеризирани с УВ-ВИС спектрокопия. При изследване на термичното разлагане на тетрил и проследяване на ИЧ спектрите на продукта, получен при 225 °С са отчетени абсорбционни ивици при 3036 и 3273 cm^{-1} . Има данни за наличие на абсорбционни максимуми при 3450 cm^{-1} и при 3700 cm^{-1} . С елементен анализ са доказани минимални разлики между измерените и изчислените стойности за съдържанието на въглерод, водород и азот в експлозивите преди стареене. Съдържанието на влага в изследваните експлозиви би могло да обясни присъствието на максимум при 3450 cm^{-1} .

При нашите изследвания си поставихме за цел да се определят подходящите характеристики за определяне на стареенето на ТД-50 и тетрил, свързано с образуването на водородни връзки.

Стойностите на A_1 , A_2 , A_3 , $\Delta h^{*1}_{1/2}$, $\Delta h^{*2}_{1/2}$, $\Delta h^{*3}_{1/2}$ бяха изчислени от получените спектри и от спектри, публикувани в литературата с методите, описани по-горе. Стойностите на отместването $\Delta\nu$ и на разликите в

абсорбциите ΔA_1 , ΔA_2 и ΔA_3 бяха изчислени като разлики между стойностите на максимумите получени от ИЧ спектрите на тетрила и от ИЧ спектрите на тетрил, публикувани в литературата. По същия начин бяха изчислени стойностите на Δh^* . За да се определят разликите при стареенето на експлозивите, ивиците за максимума на $-\text{NO}_2$ групи в спектрите на ТД-50 и тетрил при 1537 cm^{-1} бяха направени с по-голям брой на сканирания, за подобряване на съотношението сигнал/шум.

Тези спектри на ТД-50 са направени за да се покаже сложната форма на ивицата за $-\text{NO}_2$ група при 1537 cm^{-1} . Максимумът при 1537 cm^{-1} във ФТИЧ спектрите на ТД-50 и тетрила след продължително стареене са сложни и съдържат няколко ивици. В ИЧ спектъра на тетрила след продължително стареене има няколко максимума, които не са дадени в таблица 6. Например максимума при 3020 cm^{-1} е с абсорбции $A_1 = 1.269$; $A_2 = 0.811$ и $A_3 = 0.794$. Основният продукт на тетрила за $-\text{N}-\text{N}$ колебания има максимуми при 3279 и 3047 cm^{-1} и при 2837 и 2744 cm^{-1} . Тъй като ФТИЧ спектъра на продължително време старял тетрил, даден в таблица 6 е за смес от трансформирани и нетрансформирани продукти, максимумите при 3020 , 2832 , 2682 и 2529 cm^{-1} са за трансформирани продукти на тетрил след продължително време на стареене. Тези ивици отсъстват в ИЧ спектрите на чистия тетрил. Максимумът при 3279 cm^{-1} е част от сложната ивица при 3409 cm^{-1} .

Сравнение между нашите резултати и тези в наличната специализирана литература е направено в табл.12 по отношение на отместването ($\Delta\nu$) на максимумите в съответните ИЧ спектри.

Таблица 12 Сравнение между отместванията ($\Delta\nu$) на максимумите от ИЧ спектър на пробата, получена от ацетонов разтвор на тетрил, старял 50 години (0) и ИЧ спектри, публикувани за чист тетрил

№	$\nu, \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\nu_1, \text{ cm}^{-1}$ 0 - 1	$\Delta\nu_2, \text{ cm}^{-1}$ 0 - 2	$\Delta\nu_3, \text{ cm}^{-1}$ 0 - 3
1	3094	+10.40	-2.23	-
2	1610	+5.75	-8.25	-2.15
3	1537	-5.08	-	-1.77
4	1504	-	-0.53	
5	1341	-4.12	-14.22	-1.62

От резултатите в таблицата е очевидно, че при стареене ивиците се преместват към по-малко вълново число, тъй като съдържанието на кислород и азот в молекулата на тетрила намалява. По-големите резултати са за $\Delta\nu_2$.

В табл. 13 е направено сравнение между нашите резултати от ИЧ спектрите за старял тетрил (0) и ИЧ спектри за чист тетрил, публикувани в литературата (1), (2), (3), означени съответно като 0-1, 0-2 и 0-3.

Таблица 13 Сравнение между разликите на абсорбционните максимуми (ΔA) от ИЧ спектър на пробата, получена от ацетонов разтвор на тетрил, старял 50 години (0) и ИЧ спектри, публикувани в научната литература за чист тетрил:(1), (2) и (3)

№	ν, cm^{-1}	ΔA_1 0-1	ΔA_1 0-2	ΔA_1 0-3	ΔA_2 0-1	ΔA_2 0-2	ΔA_2 0-3	ΔA_3 0-1	ΔA_3 0-2	ΔA_3 0-3
1	3094	-3.57	-4.53	-	0.87	-0.43	-	+0.55	-1.98	-
2	1610	-	-7.18	-1.75	-	-30.11	-10.52	-	-10.55	-1.26
3	1537	-21.10	-	-2.83	-1.65	-	-0.12	-0.54	-	-2.02
4	1504	-	-7.89	-	-	-10.46	-	-	-3.71	-
5	1341	-19.45	-13.50	-4.02	-1.84	-18.62	-0.78	-0.93	-6.17	-2.78

Стойностите в таблица 13 потвърждават резултатите в таблица 12, тъй като показват намаляване на концентрацията на $-\text{NO}_2$ групи при стареенето на тетрила.

Стойностите за $\Delta h^*_{1/2}$ са по-големи за максимумите от ИЧ спектри на тетрил, който не е стрял. Известно е, че по-големите стойности на $\Delta h^*_{1/2}$ са свързани с образуване на водородни връзки на база на по-големия брой конформации на изследваните молекули.

Получените резултати показват, че стойностите на отместванията на абсорбционните максимуми в ИЧ спектрите ($\Delta\nu$), разликите в абсорбциите (ΔA) и стойностите на $\Delta h^*_{1/2}$ са подходящи характеристики за проследяване на стареенето на високоенергийните нискомолекулни материали от типа на ТД – 50 и тетрил.

Резултатите потвърждават също така, че намаляването на образуването на водородни връзки при стареенето на тетрила е следствие от понижаването на съдържанието на кислород и азот в него.

Изследване на дълго време старели барути

Резултатите от азотното съдържание, получени по метода на Лунге са определени в предходни изследвания като бе изчислена стойността на $\Delta = N_{\text{[Лунге]}} - N_{\text{ea}}$ %. Резултатите от апарата за елементарен анализ бяха направени два пъти за определяне на разликите и бе определена Δ_A , дадени в таблица 15.

Таблица 15 Резултатите от елементния анализ на проби от ЕОБ за Δ и Δ_A

Година на производство	N, %	C, %	H, %	Маса на пробата, mg	Корелация	Δ_A , %	Δ , %
1944	12.969, 13.089	12.969	2.986	1.240	N - 0 99989	1.450	0.920
1955	12.423, 12.838	25.950	2.962	-	N - 0.99979	3.740	3.230
1959	12.642, 12.935	25.694	2.822	0.940	N - 0 99989	2.660	2.270
1962, *отвън	11.899, 11.739	27.202	3.015	1.040	N - 0 99989	-	1.300
1962, *отвътре	12.629, 12.277	28.213	2.940	1.370	N - 0 99989	-	2.870
1983	12,789, 12.998	29.437	3.015	0.720	N - 0 99989	1.930	2.610

*отвън, *отвътре – място на взетите проби за анализ от барутните гранули

- Разликите между резултатите за азотно съдържание, направени с апарата за елементарен анализ и по стандартизирания метод на Лунге са малки (Δ стойности);
- Изследваните проби с апарата за елементарен анализ са с малки маси и е от значение доброто хомогенизиране, за да се получи представителен резултат.

- Стойностите на $\Delta_A, \%$ са изчислени по даденото по-долу уравнение по данни само за ивицата при 836.2013 cm^{-1} , тъй като при абсорбцията 92 % - 55% единствено тя е подходяща за количествено определяне:

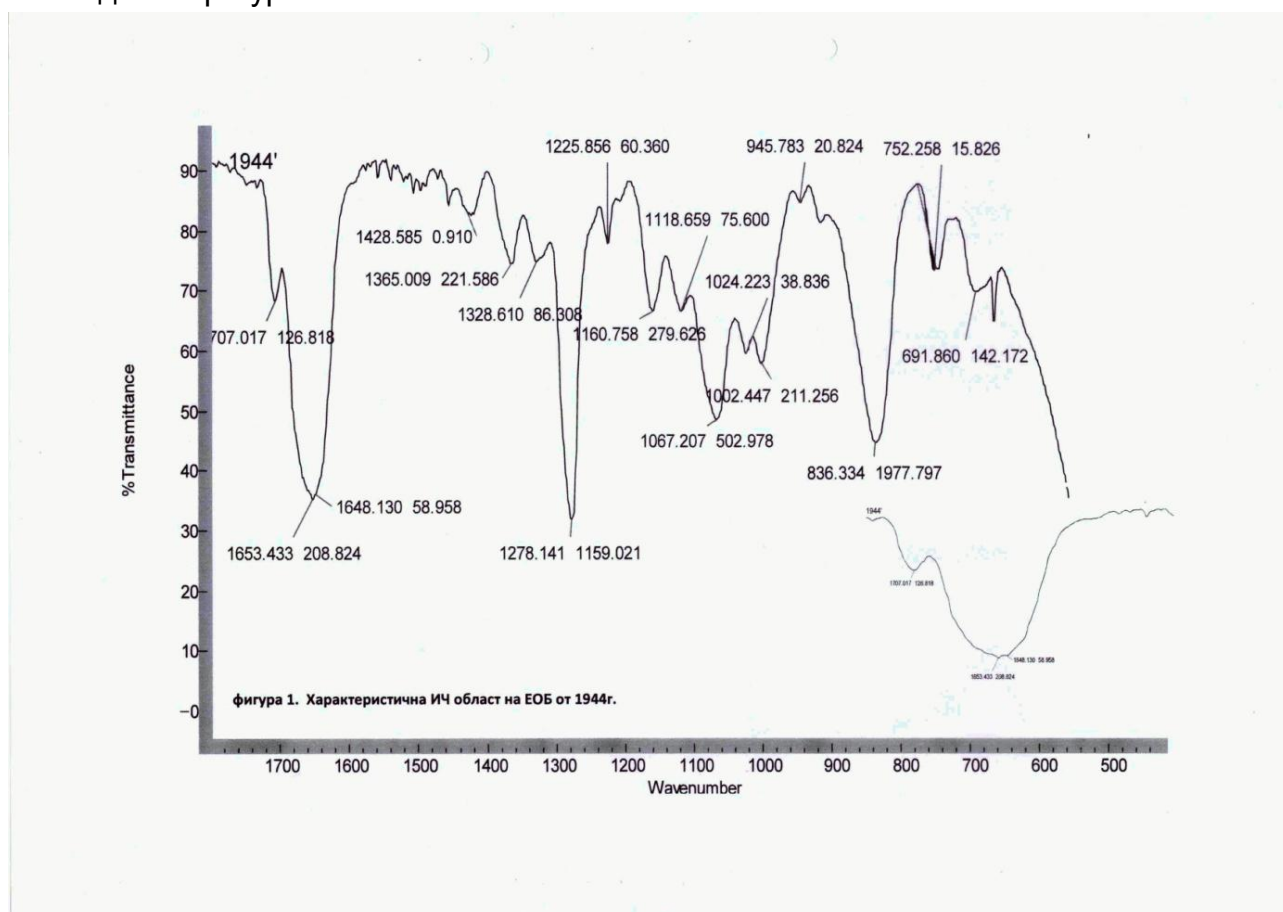
$$\Delta_{836} \% = A^*_{836,201} - A^*_{836,199} / A^*_{836,201}$$

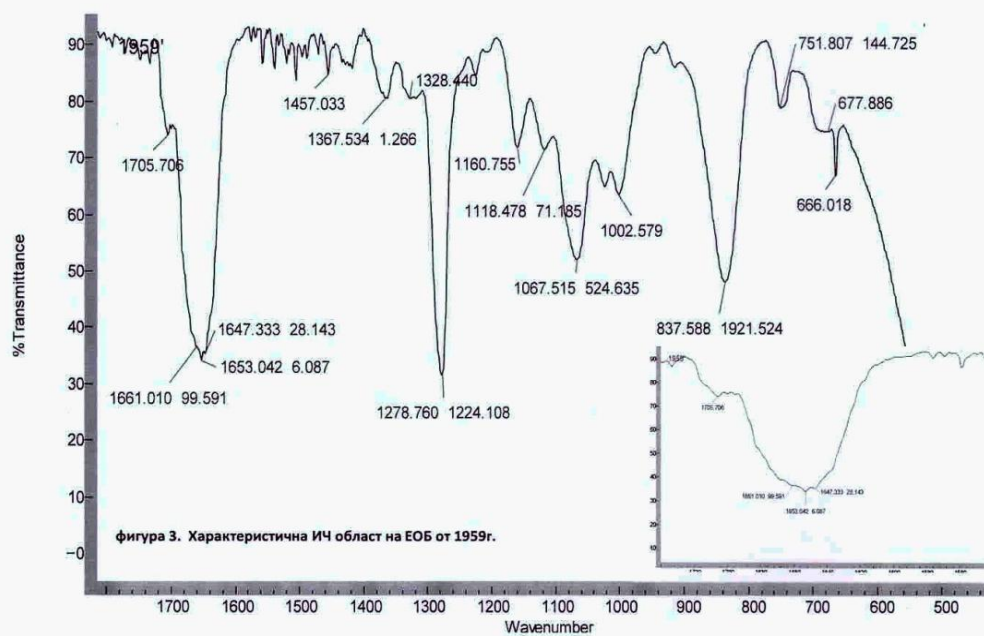
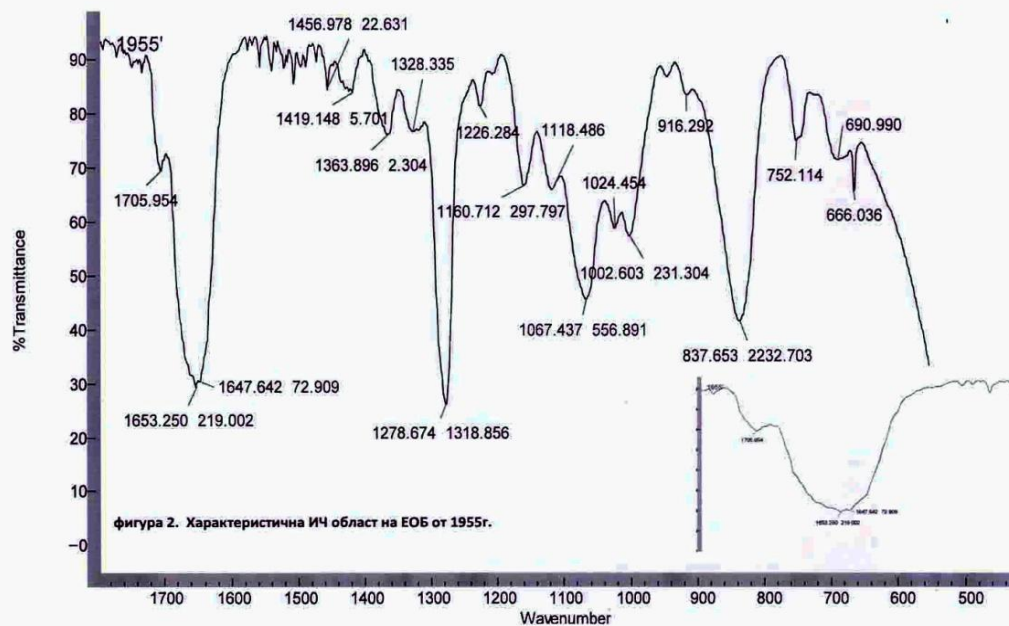
- Стареенето се придвижва от външната повърхност на ЕОБ към тяхната вътрешност.

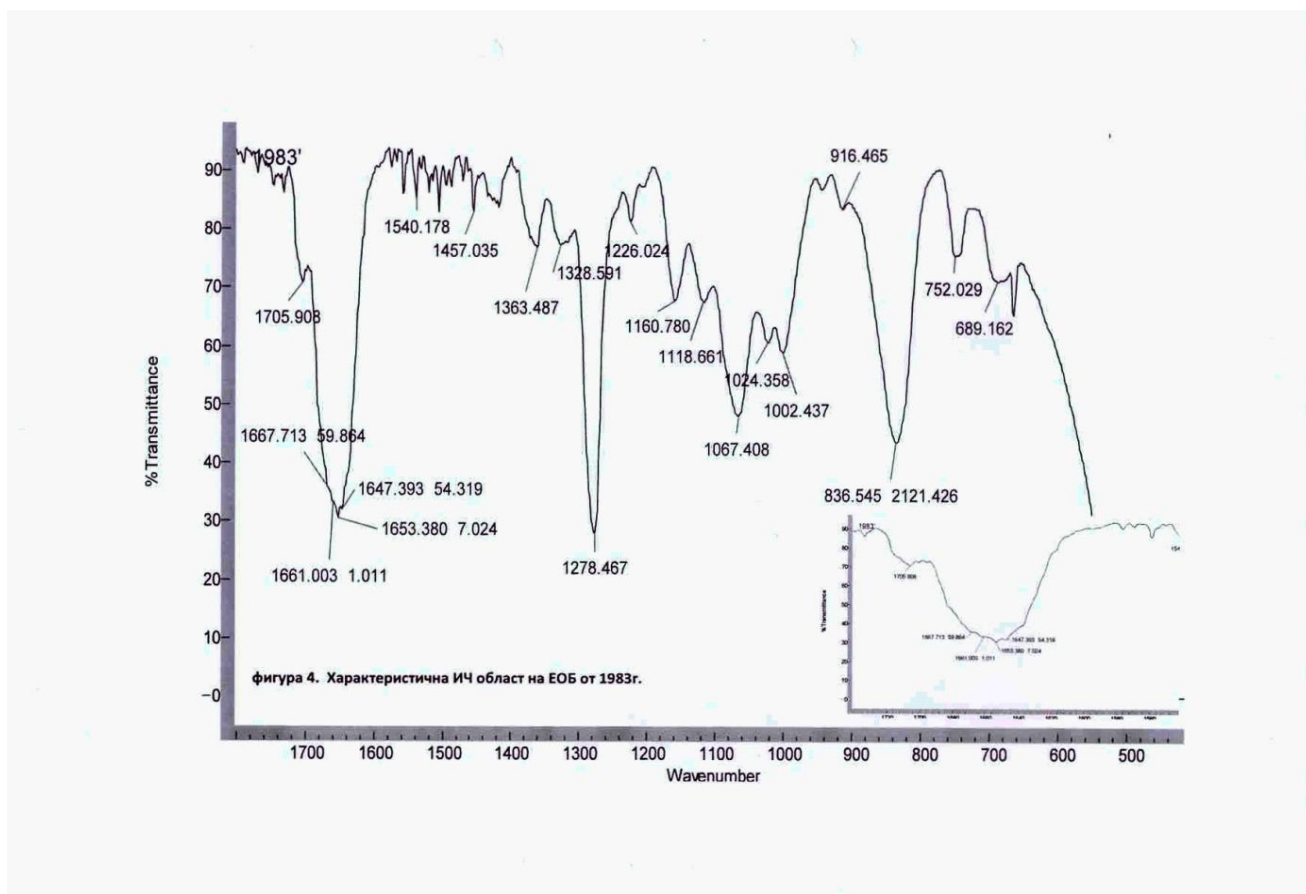
В това изследване бяха направени повторни ФТИЧ спектри на ЕОБ, произведени в „Арсенал“ ООД - България, но областта на абсорбция е 70 – 30 %, подходяща за количествен ИЧ анализ. Беше изчислена абсорбцията не само на ивиците, но и на стъпалата.

Резултатите за A^* за стъпалата във ФТИЧ спектрите са отбелязани със звезда *

Пробите от ЕОБ имат 4 ивици или ивици и стъпала, които се виждат ясно от следните фигури:







фигура 4. Характеристична ИЧ област на ЕОБ от 1983г.

Не е новост, че взаимодействието на високомолекулни вещества с разтворители зависи от тяхната молекулна маса и започва с набъбване - повишаване на обема на полимера с масата на разтворителя. Този процес се характеризира със скорост и степен на набъбване. Скоростта на набъбването $W = dx/dt$ бе определена по следното уравнение :

$$dx/dt = k \cdot (\alpha_{\max} - \alpha_t),$$

където k е скоростна константа, $\alpha_{\max}$ и α_t са максималната степен на набъбване и степента на набъбване за определено време. От това уравнение е възможно да се изчисли стойността на k по следното уравнение:

$$k = 1/t \cdot \ln \alpha_{\max} / (\alpha_{\max} - \alpha_t)$$

Скоростта на процеса се изчислява като $\tan \alpha$ от ъгъла α , който се сключва между допирателната, прекарана към максималния наклон на зависимостта количество/време. В този случай $\alpha_{\max} = 92$. Получените резултати са представени в таблица 20.

Таблица 20 Резултати от набъбването на ЕОБ

Година на производство	Време на стареене, г.	$W, \% / s / \text{cm}^2$	$\alpha_t \%$	$K \times 10^4$
1944	(46) + 23	17.17 – t_1 18.55 – t_2	34.10 5.26	0.2966 0.2139
1955	(35) + 23	16.34 – t_1 16.55 – t_2	19.59 21.01	0.2257 0.2331
1959	(31) + 23	15.00 – t_1 18.20 – t_2	18.18 15.39	0.2032 0.2376
1983	(7) + 23	5.20 – t_1 8.75 – t_2	6.78 4.49	0.0610 0.0999
1983	(7) + 12	4.83 – t_1 6.33 – t_2	2.69 2.79	0.0540 0.0710

Очевидно е, че със стареенето на ЕОБ нарастват стойностите на W , α_t и K .

За потвърждаване на получените резултати от набъбването, бяха направени измервания на вискозитетите на ацетонови разтвори на ЕОБ и ДОБ с различни концентрации, което позволи да бъдат изчислени вискозиметричните молекулни маси на третираните барути. Резултатите са представени в таблици 21 и 22.

Таблица 21 Вискозитетни характеристики и вискозиметрична молекулна маса на на ЕОБ

1944 година							
№	C, g/dl	τ _{ср} , min	η _{отн}	η _{сп}	η _{сп} /C	[η] dl/g	M _η · 10 ³
1	0,2	0,33	1,43	0,43	2,15	0,4326	155 · 10 ³
2	0,4	0,42	1,83	0,83	2,08		
3	0,7	0,60	2,61	1,61	2,30		
4	1,0	1,66	7,22	6,22	6,22		
1955 година							
1	0,2	0,33	1,43	0,43	2,15	1,7961	642 · 10 ³
2	0,4	0,54	2,34	1,34	3,35		
3	0,7	1,47	6,39	5,39	7,70		
4	1,0	3,40	14,78	13,78	13,78		
1959 година							
1	0,2	0,30	1,30	0,30	1,50	0,7705	275 · 10 ³
2	0,4	0,43	1,87	0,87	2,18		
3	0,7	1,16	5,04	4,04	5,77		
4	1,0	2,16	9,39	8,39	8,39		
1983 година							
1	0,2	0,33	1,43	0,43	2,15	3,7392	1335 · 10 ³
2	0,4	1,25	5,43	4,43	11,08		
3	0,7	3,71	16,13	15,13	21,61		
4	1,0	7,20	31,30	30,30	30,30		

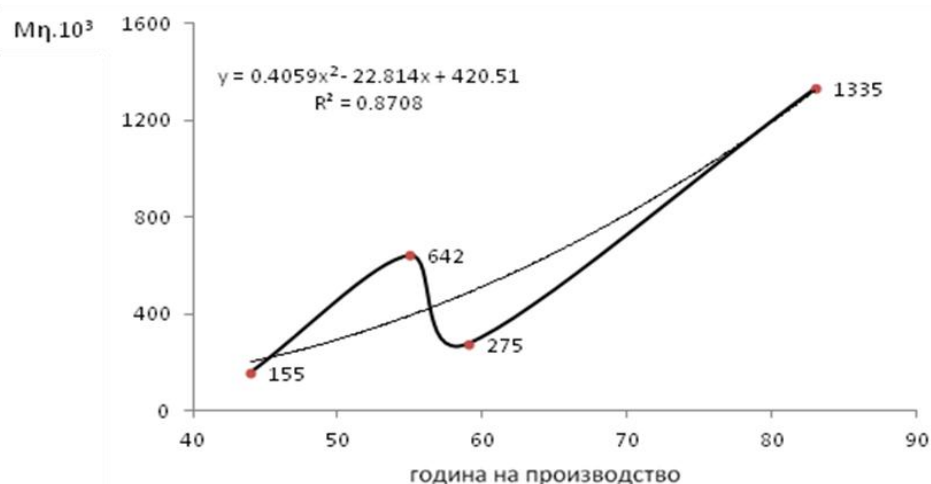
Таблица 22 Вискозитетни характеристики и вискозиметрична молекулна маса на ДОБ

1977 година							
№	C, g/dl	τ _{ср} , min	η _{отн}	η _{сп}	η _{сп} /C	[η] dl/g	M _η · 10 ³
1	0,2	0,25	1,10	0,10	0,50	0,4621	165 · 10 ³
2	0,4	0,33	1,33	0,33	0,75		
3	0,7	0,48	2,09	1,09	1,46		
4	1,0	0,98	4,26	3,26	3,26		
1983 година							
1	0,2	0,28	1,22	0,22	1,10	0,8882	317 · 10 ³
2	0,4	0,30	1,30	0,30	0,97		
3	0,7	0,50	2,20	1,20	1,73		
4	1,0	1,30	5,70	4,70	4,70		
1986 година							
1	0,2	0,26	1,13	0,13	0,65	1,2013	429 · 10 ³
2	0,4	0,37	1,61	0,61	1,53		
3	0,7	0,61	2,65	1,65	2,36		
4	1,0	1,13	4,91	3,91	3,91		

ДОБ производство 1977 и 1986г. – нитроглицеринови;

ДОБ производство 1983г. – диетиленгликолдинитратен.

Получените резултати от проведените от нас вискозиметрични определяния на ММ на едноосновните барути са представени на фиг 5.

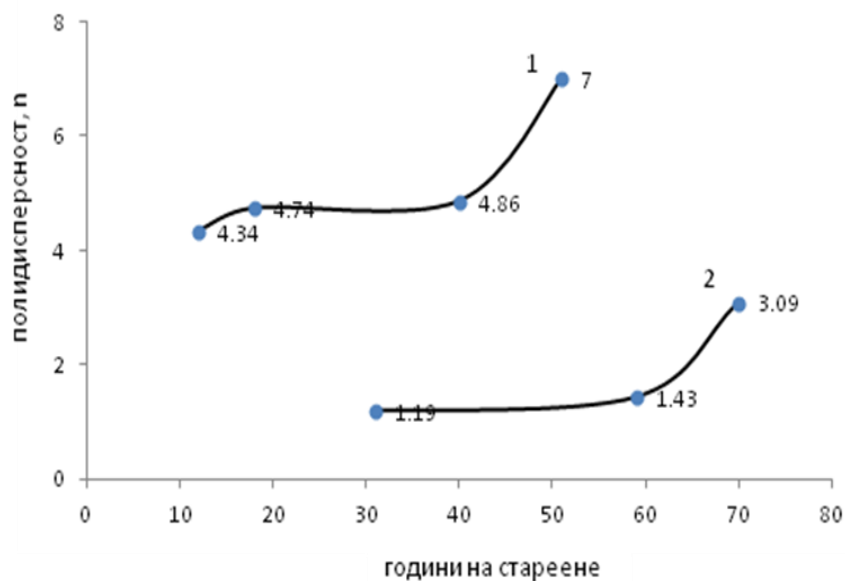


Фигура 5 Вискозиметрична молекулна маса на ЕОБ с различни години на производство

От данните в литературата и нашите резултати става ясно, че с напредването на годините на съхранение на барутите намалява и вискозиметричната ММ, което е естествено свързано с различните видове деструкционни процеси на съставния полимер и съпътстващите го компоненти. При получените от нас резултати се наблюдава депресия при барута, произведен през 1959г., което най-вероятно се дължи на включените към него помощни вещества (стабилизатори, разтворители или остатъци на киселинни разтвори от обработката на НЦ), които са го направили се по-податлив на въздействието на времевия фактор и околната среда.

Три проби от ЕОБ бяха изследвани с гелпроникваща хроматография и получените стойности на среднобройната и среднотегловната молекулни маси бяха сравнени с данните от аналогични изследвания на сходни материали.

От хроматографските данни беше възможно да се определи промяната на полидисперсността на старелите различно време ЕОБ (фиг. 8)



Фигура 8 Зависимост на полидисперсността от годините на стареене на ЕОБ;
(1) – данни, публикувани в литературата; **(2)**- получени резултати за
 полидисперсността на ЕОБ от проведеното изследване

От резултатите става ясно, че напредването на времето на съхранение и стареене на едноосновните барути рязко се отразява на молекулно масовото разпределение на изграждащата ги нитроцелулоза в посока повишаване на нискомолекулните фракции, което неминуемо се отразява на техните качествени характеристики. Повишаването на броя на нискомолекулните фракции се потвърждава и от изменението на полидисперсността.

Стареенето на ЕОБ, ДОБ и пироксилин е предмет на много дискусии, тъй като определя възможността за повторно им използване в други области.

Обикновено се изследва процеса на промяна на стабилизаторите, от които най-често използваното съединение е дифениламин. Определянето на азотното съдържание е решаващо за последващото приложение на барутите и взривните вещества. Известно е, че азотното съдържание е свързано с топлината на изгаряне на барутите. По тази причина би било интересно да се определят тези стойности чрез други методи. С ДСК и с ЕА бяха определени стойностите на азотното съдържание и на горене на барути и пироксилин. Доказано беше образуването на 3 миксима в ИЧ спектрите на дълго време складирани ЕОБ около ивицата при 1650 cm^{-1} . Обяснението на този резултат бе получаването на нискомолекулни фракции на тези барути при стареенето им. По литературни данни нискомолекулните азот съдържащи съединения имат 2

или 3 максимума за $-\text{ONO}_2$ в техните ИЧ спектри около 1650 cm^{-1} . Тези максимуми са резултат от конформации на техните молекули. При проучването не беше открито изследване на спектри на ДОБ и пироксилин. Друга цел на тези анализи беше получаването на ДСК и ЕА за дълго време складирани ЕОБ, ДОБ и пироксилин.

Резултатите от ЕА на пробите от ЕОБ бяха направени по стандартна методика. ДСК анализи бяха правени в температурния интервал от 20°C до 250°C , скорост на нагряване $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, в стандартна въздушна атмосфера.

От стойностите на абсорбцията (A) изчислени от ИЧ спектрите, за вътрешен стандарт бе приета абсорбцията при 1160 cm^{-1} за глюкозидните пръстени. Бяха изчислени стойностите на $A^* = A/A_{\text{в.с.}}$. От ФТИЧ спектри беше измерено отместването на някои максимуми в cm^{-1} . Стойностите за „девствена (сурова) нитроцелулоза“ бяха определени от данни, публикувани в литературата.

Получените резултати от ЕА са представени в таблица 23.

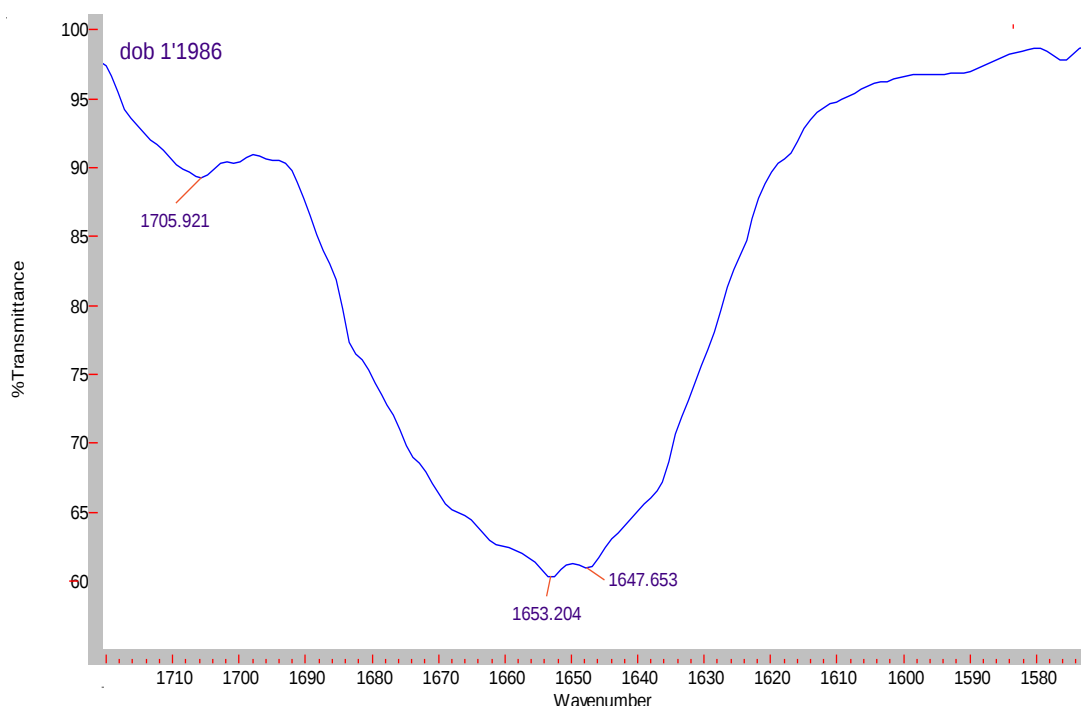
Таблица 23 ЕА на проби от ДОБ и пироксилин

Година на производство	N, %	C, %	H, %	Маса на пр., mg	Корелационен коефициент
ДОБ, 1983	12.969	12.969	2.986	1.240	0 99989
Пироксилин, 1993	12.423	25.950	2.962	1.130	0 99978

От резултатите, дадени в таблица 23 е възможно да се направят следните заключения:

- При измерването с апарата за елементарен анализ се вземат проби с малки маси и е от съществено значение пробата да бъде хомогенизирана, тъй като се показва, че стареенето на високоенергийните материали започва от външната им повърхност към вътрешността;
- Стареенето е свързано с намаляване на азотното съдържание;
- Липсата на стабилизатори в чистия пироксилин са причина за по-голямото стареене.

Нашето изследване бе разширено като бяха направени ФТИЧ спектри не само на изследваните преди време ЕОБ, но и на ДОБ и пироксилин в областта на абсорбция 70 – 30 %, подходяща за количествен ИЧ анализ.



Фигура 12 Абсорбция на NO₂- групи на ДОБ'86 при 1653 cm⁻¹

Таблица 25 Стойности на A* за някои максимуми от ФТИЧ спектри на проби от ДОБ и пироксилин

Година на производство	Време на стареене, години	A* _{1653 cm⁻¹}	A* _{1278 cm⁻¹}	A* _{836 cm⁻¹}
ДОБ, 1983	(7) + 23	5.152	6.080	3.872
Пироксилин, 1993	20	4.736	5.473	3.211

Стойностите на A* за пироксилина във ФТИЧ спектри са при 1637, 1652, 1664, 1671 и 1681 cm⁻¹

Броят на ивиците в ИЧ спектрите на ДОБ и пироксилина са 5. Трудно е да се даде обяснение за получения различен брой ивици в изследваните проби, но

най- вероятно е разпадането на нитроцелулозата на по - нискомолекулни фракции. Този резултат е особено забележим при пироксилина, където се наблюдава най-ниска абсорбция на нитрогрупите. Това от своя страна е показател за бързото напредване на деструкционните процеси, поради липсата на стабилизатори в него.

Известно е, че при стареенето на барутите намалява азотното съдържание с образуване на –ОН на мястото на –ONO₂ групи. Данни за мястото на водородсъдържащите групи в барутите и пироксилина са включени в таблица 27.

Таблица 27 Връзка между времето на стареене и някои максимуми за -СН групи

Година на производство	Време на стареене, години	A, cm ⁻¹	A, cm ⁻¹	A, cm ⁻¹	A, cm ⁻¹
1944, ЕОБ	(46) + 23	2976.320	2925.104	1422.138	839.536
1955, ЕОБ	(35) + 23	2975.351	2919,851	1423.017	839.795
1959, ЕОБ	(31) + 23	2971.571	2917.896	1422.890	836.493
1962, ЕОБ	(28) + 23	2973.253	2918.124	1422.999	838.544
1983, ЕОБ	(7) + 23	2975.515	2920.443	1422.820	838.811
1983, ДОБ	(7) + 23	-	-	1429.452	752.647
1993, пироксилин	20	2924.922	2853.728	1429.019	-

Факт е, че получаването на -ОН на мястото на -ONO₂ групи е свързано с образуване на водородни връзки. В литературата намерихме данни за ФТИЧ спектри на “девствена (сурова) нитроцелулоза” (ДНЦ) с азотно съдържание 13.1-13.2 % преди денитрирането, което след денитриране намалява до 12.2 – 12.4 % азот.

Таблица 28 Данни за вълновите числа ν (cm^{-1}) и за разликата $\Delta\nu$ (cm^{-1}) за някои ивици за CH_2 във ФТИЧ спектри на ЕОБ и спектрите, публикувани в научната литература

Година на производство	CH	CH ₂	CH ₂	CH ₃	CH ₂
1944	2971.288	2927.350	1423.419	1225.910	693.870
$\Delta\nu$ 1944	21.603	6.299	27.169	3.502	17.895
1955	2971.314	-	-	1226.346	-
$\Delta\nu$ 1955	21.577	-	-	3.066	-
1959	2969.814	2916.029	-	1226.351	751.807
$\Delta\nu$ 1959	23.077	9.265	-	3.061	2.664
1983	2973.616	2909.590	1423.271	1226.024	752.029
$\Delta\nu$ 1983	19.275	25.704	3.553	3.388	2.442
ДНЦ	2992.891	2933.649	1450.588	1229.412	711.765
НЦ	2985.782	2921.801	1447.059	1225.882	700.000
$\Delta\nu$ на ивиците	7.110	11.848	3.529	3.530	11.765

Вижда се, че при стареенето на ЕОБ някои ивици променят мястото си вследствие образуването на водородни връзки. Същия процес се извършва и при денитрирането на нитроцелулозата.

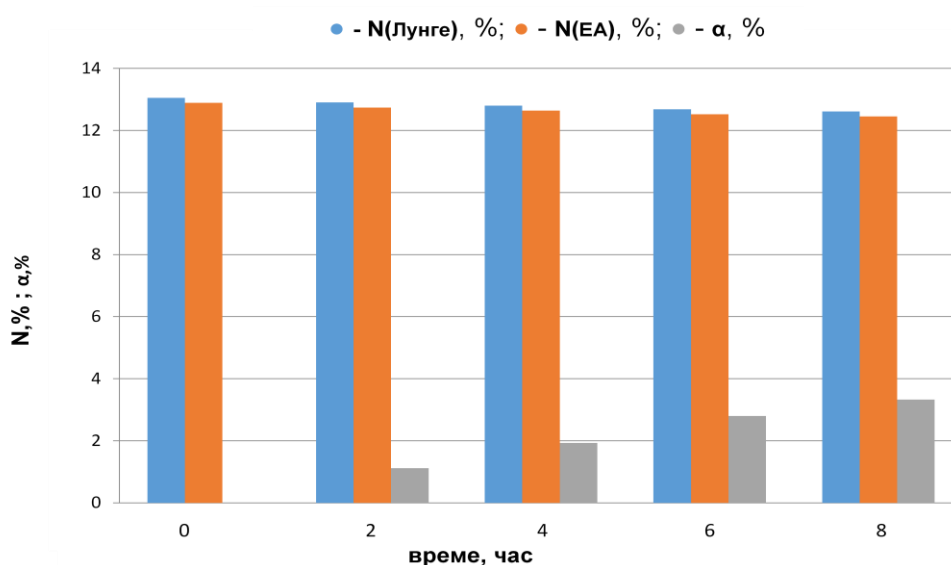
Данни от изследването с термични анализи (ДСК, ТГ)) са обобщени в таблица 29. Стойностите на активиращата енергия на процеса на термично разлагане са изчислени с класическите уравнения, използвани в термогравиметрията и останалите методи за термичен анализ.

Таблица 29 Данни от термичните анализи на ЕОБ

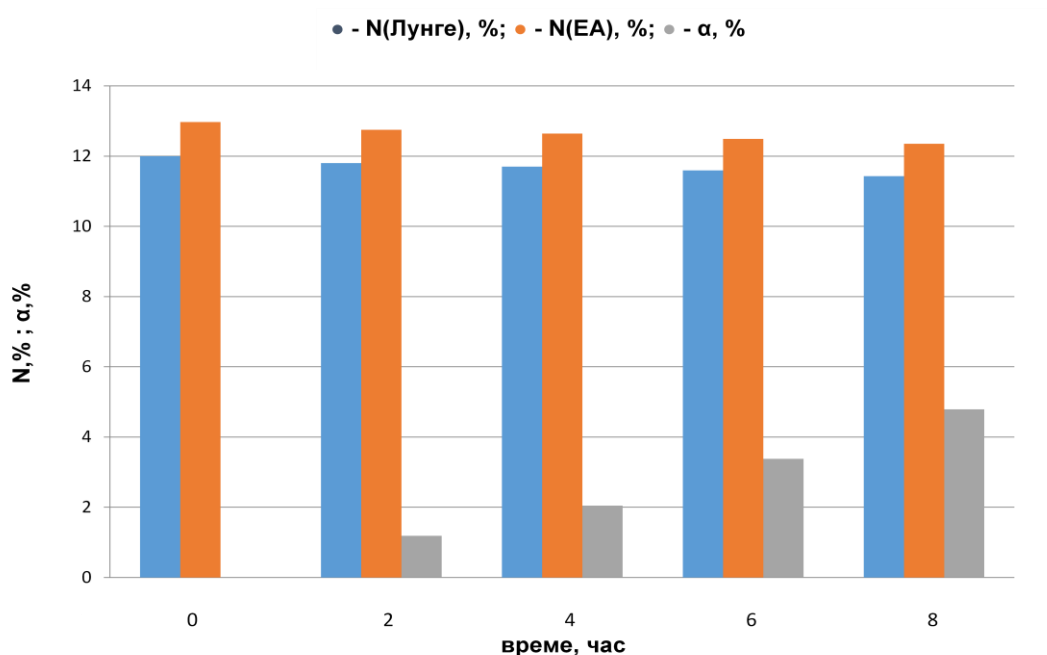
Година на произв.	Начало, °C	Край, °C	Макс., °C	Точка p, °C	Енталпия, J/g	ΔC_p J/gK	$E_{\text{акт.}}$ Kcal/mol	n
1944	158.0	171.0	169.0	162.5	40.5324	0.5070	4.824	1.18
1955	159.5	171.0	160.6	162.0	25.9466	0.0033	-0.410	0.79
1959	150.9	164.6	160.1	159.8	16.1046	0.1304	3.498	1.18
1983	163.0	172.0	167.4	166.1	41.7661	0.4470	6.626	2.06

При някои резултати минимумът е при проба ЕОБ, произведен през 1955 година, и за други – проба от ЕОБ, произведен през 1959 година. Отчетено е и увеличение на стойността на порядъка на реакцията - n при стареене на ЕОБ и получаването на нискомолекулни фракции на нитроцелулозата. Резултатът за азотно съдържание, получен с апарата за елементарен анализ е като резултатите, получени по метода на Лунге. Това предполага не само денитрация, но и накъсване на кислородните мостове между глюкозидните пръстени на нитроцелулозата, както и образуването на вече споменатите нискомолекулни фракции.

Известно е, че хидролизата зависи от вида на барута. Знае се, че ДОБ са по податливи за хидролиза, защото ниско молекулните компоненти (нитроглицерин и нитродигликол) хидролизират по бързо. За използваните хидролизиращи агенти скоростта на хидролиза на НГ е по-бърза, следвана от НЦ и от НМХ. Авторски колектив изследва хидролизата на ЕОБ с NaOH и определя стойностите на активиращата енергия $E_{\text{act}} = 100 \text{ kJ/mol}$ и за пред експоненциалната константа на Арениус 4.73×10 . От публикувани различни изследвания става ясно, че хидролизата зависи не само от вида на барута, но и от условията на реакциите. От друга страна е известно, че кинетиката на химичните реакции е точна, ако се прави до получаване на 20%-ен преход към нови продукти. Това е основание да се направи хидролиза на ЕОБ и ДОБ при малки стойности на степента на промяна (α).



фигура 22 Изменение на съдържанието на азота и степента на хидролиза с времето на ЕОБ при 40°C



фигура 24 Изменение на съдържанието на азота и степента на хидролиза с времето на ДОБ при 40°C

В литературата има формули за изчисляване на активиращата енергия ($E_{\text{акт}}$) от две температури:

$$E_{\text{акт}} = K \cdot \log W_2/W_1; \quad K = 4.576 \cdot T_1 \cdot T_2 / (T_2 - T_1) = 19916$$

Скоростите W бяха изчислени от зависимостите азот, % / време, min. ($E_{\text{акт}}^1$) или α , %/ време, min ($E_{\text{акт}}^2$) като наклон на допирателна линия, прекарана през опитните стойности. Получените стойности за W и $E_{\text{акт}}$ са в таблица 30.

Таблица 30 Стойности на W и $E_{\text{акт}}$ за ЕОБ (№ 1 и 2) и за ДОБ (№ 3 и 4)

Температура, К	W, Азот, %/ min	W, α %/ min	$E_{\text{акт}}^1$, kJ/mol	$E_{\text{акт}}^2$, kJ/mol
292	0.0926,0.0083	0.0055	2.1636,2.7572	2.8297
313	0.1189,0.0138	0.0077		
292	0.0870 ,0.0010	0.0060	3.6935,4.3412	5.1751
313	0.1333,0.0018	0.0109		

Таблица 32 Данни от ФТИЧ за абсорбцията на –NO₂ групи, cm⁻¹

Производство на ЕОБ	A, * cm ⁻¹	A, * cm ⁻¹	A, cm ⁻¹	Дебелина, μ.10 ⁻²
1944	A ₁₆₅₃ =4.5344	A ₁₂₇₈ =4.0620	A ₈₃₆ =2.6702	9.0
1955	A ₁₆₅₃ =4.4597	A ₁₂₇₈ =5.0134	A ₈₃₇ =3.2996	8.5
1959	A ₁₆₅₃ =5.4328	A ₁₂₇₈ =6.0992	A ₈₃₇ =3.7024	10.0
1983	A ₁₆₅₃ =5.0616	A ₁₂₇₈ =5.5018	A ₈₃₆ =3.6463	7.8

Стойностите на абсорбциите за -NO₂ групи намаляват в реда (година на производство): 1959 > 1983 > 1955 > 1944.

Стойностите на всички абсорбции не са в зависимости отговарящи на закона на Буге - Ламбер – Беер може би поради получаването на различни фракции на нитроцелулозата в ЕОБ, подкрепени от стойностите на вискозиметричната, среднобройната и среднотегловната молекулни маси, както и полидисперсността.

Някои приложения на отпадните барути като адхезиви

. За получаването на адхезиви бяха използвани ДОБ, произведени в периода 1969 – 1986 година. От барутите бяха направени лепила чрез изготвянето на 25 % - ни ацетонови разтвори. Средните стойности на якостта на опън (σ_{оп.}) на пробни тела от изследвания материал и хартия, производство на “Mondi Stamboliiski”—България, бяха получени от 5 измервания.

Използваните барути за производството на лепила са характеризирани чрез ФТИЧ спектроскопия, елементен анализ, термичен анализ, вискозиметрия и др. методи.

При сравняването на ИЧ спектрите на ДОБ става ясно, че разликите в годините на съхранение, независимо от еднаквите условия, се отразяват на техните качествени характеристики. Разбира се, неминуемо отражение оказва и вторият компонент (нитроглицерин или нитродигликол), който влиза до 50% в състава на съответните барути.

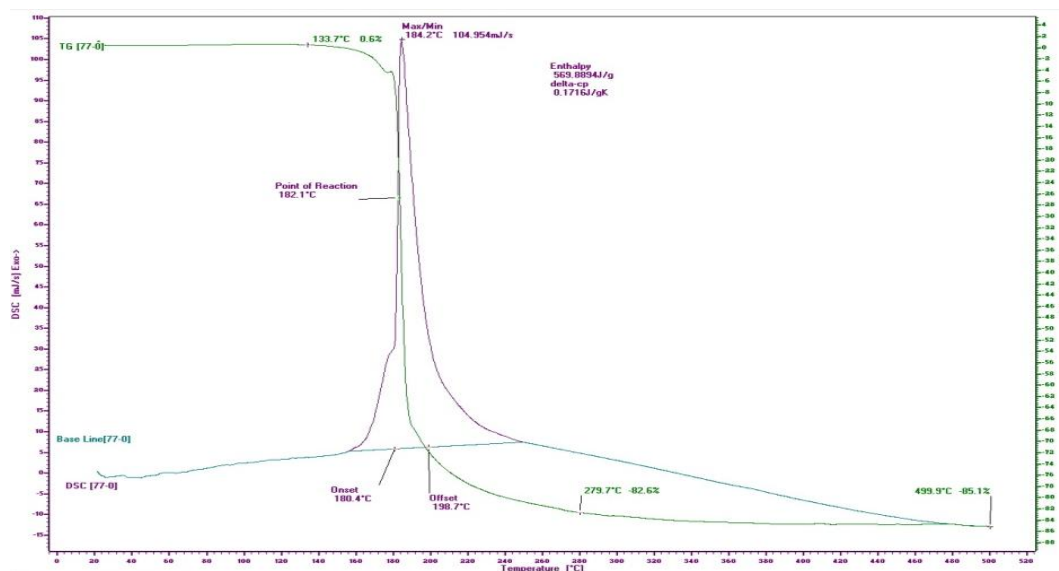
Резултатите от елементните анализи на двусловните барути с различни години на производство са представени в таблица 33.

Таблица 33 Резултати от елементни анализи на ДОБ

N	ДОБ, год. на произв.	Водород, %	Въглерод, %	Азот, %	R*
1.	1969, нагриван	3.288	31.098	12.015	0.9967 – 0.9994
2.	1977, нагриван	2.825	25.972	11.792	0.9977 – 0.9998
3.	1986, ненагриван	3.256	29.368	12.113	0.9988 – 0.9997
4.	1986, нагриван	3.188	29.158	11.451	0.9978 – 0.9999

*Стойностите на коефициента на линейност - R са различни за различните елементи. Тук са дадени най голямата и най малката стойност.

От резултатите се вижда, че елементните анализи не могат да дадат ясна представа за втория компонент в състава на изследваните барути. Също така се разбира, че всяко едно външно въздействие, в случая – термично, се отразява в деструктивна посока на третираните материали.



Фигура 27 ТГ и ДСК на проба от ненагриван ДОБ, произведен през 1969 година

От ТГ и ДСК изследванията на пробите се вижда, че при по - продължително старелите ДОБ температурите на преходите се преместват към по – ниски стойности. Това важи и за загубата в теглото, скоростта на реакциите и енталпията на преходите. Влияние оказва и предварителната термична обработка при някои от пробите, която също измества температурите на термодеструкция в тази посока.

Стойностите на якостта на опън ($\sigma_{оп.}$) на пробните тела, подготвени с лепила от ДОБ са дадени в таблица 34.

Таблица 34 Якост на опън ($\sigma_{оп.}$) на проби, приготвени при слепване на изследвания материал с различни адхезиви

№	Вид на адхезива	F, kg	S, mm ²	$\sigma_{оп.}$, МПа
1	ДОБ, произведен през 1969 г.	1.70	94	0.168
2	ДОБ, произведен през 1969 г.	1.50	90	0.164
3	ДОБ, произведен през 1977 г.	2.00	100	0.200
4	ДОБ, произведен през 1977 г.	2.50	100	0.250
5	ДОБ, произведен през 1977 г.	2.20	90	0.284
6	ДОБ, произведен през 1986 г.	2.80	100	0.280
7	ДОБ, произведен през 1986 г.	3.50	100	0.350
8	Ново лепило на НЦ основа	3.60	90	0.392
9	Ново лепило на НЦ основа	3.60	92	0.379

Работен участък – 1cm; скорост – 50 mm/min; $\sigma_{оп} = F \cdot 9,81 / S$, МПа

Очевидно е че средните стойности на $\sigma_{оп.}$ са 0.166 МПа за адхезивите от ДОБ, произведен през 1969 г. , 0.315 МПа за лепилата от ДОБ, произведен през 1986 г. и 0.386 МПа за новопроизведеното лепило на нитроцелулозна основа.

От таблица 34 става ясно, че колкото по – стар е барута, толкова по – ниски са якостните показатели на полученото лепило.

Това е очакван резултат предвид представените по-горе данни, получени от ФТИЧ и УВ- ВИС спектроскопии, термичните анализи, гелпроникващата хроматография и вискозиметрията на изследваните барути,

които еднозначно доказаха протичането на различни деструкционни процеси при продължителното им съхранение.

Рефлекс от това е фракционирането на съставния полимер при барутите, което се отразява на вискозитета на получените лепилни разтвори и естествено на техните якостни характеристики, респ. лепилни свойства.

Все пак трябва да се подчертае, че якостните показатели на адхезивите, получени от барути старели по-малко време са в голяма степен съпоставими с показателите на новополучените лепила на нитроцелулозна база.

ИЗВОДИ

1. За първи път е установено наличието на два вида максимуми в УВ-ВИС спектрите на дълго време старели ВВ;

2. Процесите на стареене на тетрил и ТД-50, свързани с намаляване на съдържанието на кислород и азот в молекулите на тези експлозиви, могат да бъдат доказани с отместването ($\Delta\nu$), разликите в абсорбциите (ΔA) на максимумите в ИЧ спектри, със стойностите за $\Delta h^*_{1/2}$ на ивиците при промяна на максимумите за $-\text{NO}_2$ групи и с наличието на ивици в УВ-ВИС и ФТИЧ спектри за продукти на стареенето на изследваните материали;

3. Стойностите от набъбването потвърждават резултатите, получени с елементарен анализ и ФТИЧ спектроскопия – стареенето на ЕОБ се извършва не само с денитриране, но и с разкъсване на кислородните мостове между глюкозидните пръстени и с получаване на ниско молекулни фракции на ЕОБ;

4. С няколко метода: ЕА, ФТИЧ, ТГ, ДСК, вискозиметрия и ГПХ е определено, че стареенето на ЕОБ, ДОБ и пироксилин е свързано не само с денитрирането на тези материали, но и с образуване на нискомолекулни фракции в резултат на скъсването на кислородни мостове между глюкозидните пръстени;

5. Получени са нитроцелулозни адхезиви на база ацетонови разтвори на ДОБ и е определена якостта на опън при скъсване чрез стандартни методи, както и якостните характеристики на лепилните връзки с хартия;

6. Установена е връзката между стареенето на барутите и якостните показатели на получените от тях адхезиви. За стандартни цели е препоръчително да се използват адхезиви, получени от по-малко време старели барути.

Списък на публикациите свързани с дисертационната работа

1. Nedkova M., Shishkov P., Varadinova L., Glavchev Iv., An investigation of the extended storage of single-base propellants, Central European Journal of Energetic Materials, 11(4),2014, p. 613 – 624 (IF 2015/2016-1,280)
2. Milena Nedkova, Petar Shishkov, Ekaterina Serafimova, Nikolaj Dishovski, Investigation of long time stored propellants, 2014, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, Volume 49, Issue 4, pages 370 – 374;
3. Petar Shishkov, Milena Nedkova, Valeri Mitkov, Ivan Glavchev, Investigation of long term aged propellants, 17th Int.Seminar “New trends in research of energetic materials”, Pardubice, 09 – 11.04.2014, CZ, Part I, p. 263- 267;
4. Petar Shishkov, Milena Nedkova, Application of long term stored single and double base propellants for production of rocket engine, Proceeding of 41 – st International Pyrotechnics Seminar EUROPYRO, 2015, Toulouse, France, Sesion S4B, p. 696 -703;
5. Shishkov P., Nedkova M., Characteristics of long time stored single and double base waste propellants, Poster № 11, 2015, юни, ИП, БАН, София.