

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СФЕРИЧЕСКИХ ОХОТНИЧЬИХ ПОРОХОВ ИЗ УСТАРЕВШИХ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© Ляпин Николай Михайлович,*⁺ Енейкина Татьяна Александровна,
Латфуллин Наиль Султанович, Староверов Александр Александрович,
Арутюнян Андрей Саркисович и Шутова Ирина Владимировна
ФГУП ФНИИЦ "Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов".
Ул. Светлая, 1. г. Казань 420033. Россия.

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: нитроцеллюлозные материалы, устаревшие пороха, соли щелочных металлов, порообразователи, сферические охотничьи пороха, получение.

Резюме

Исследовано влияние солей одновалентных металлов, вводимых в дисперсионную среду перед процессом лакообразования, на пористость сферических гранул. Показано, что формируемая капиллярно-пористая структура элементов определяется видом и количеством соли, а также массовой долей пластификатора в составе пороха. Установлены технологические режимы изготовления порохов с требуемой насыпной плотностью равной 0.40...0.60 кг/дм³. Баллистические, характеристики пористых сферических порохов фракций 0.4...0.7 и 0.7...1.0 мм соответствуют требованиям технической документации охотничьих дробовых патронов 12 клб при обеспечении требуемого заполнения объема гильзы, отсутствии пламенности выстрела и удовлетворительной полноте сгорания метательного заряда.

Введение

Анализ физико-химических характеристик порохов к дробовым патронам для гладкоствольного оружия показывает, что отечественные пороха имеют достаточно высокую насыпную плотность и малый объем заряда (табл. 1 и 2), что затрудняет снаряжение патронов в связи с отсутствием пыжей-контейнеров, размеры которых обеспечили бы нормальную сборку.

Табл. 1. Насыпная плотность отечественных охотничьих порохов.

Порох	Сунар	Сунар СФ	Сунар Н	Сунар-Магнум	Супер-барс	Сунар СФ-Магнум	Сунар-410
Насыпная плотность, кг/дм ³	0.51... 0.75	0.58... 0.72	0.70... 1.00	0.60... 0.75	0.80, не менее	0.60... 0.72	0.65... 0.90

Табл. 2. Насыпная плотность отечественных спортивных порохов.

Порох	Сунар СВ	Сунар СВМ	Сунар СВС	Сокол
Насыпная плотность, кг/дм ³	0.49...0.59	0.45...0.55	0.50...0.65	0.50...0.60

Это является одной из главных причин ограниченного применения сферических порохов (СФП) в дробовых патронах. Для пористого пороха Сунар СФ эта проблема решена. Однако и для него верхний предел значения насыпной плотности на 0.1 кг/дм³ превышен. Поэтому для использования СФП при снаряжении патронов к гладкоствольному оружию необходимо снизить насыпную плотность пороха до уровня 0.40...0.50 кг/дм³ для спортивных патронов и 0.50...0.60 кг/дм³ - для охотничьих патронов.

Среди факторов, регулирующих капиллярно-пористую структуру пороховых элементов сферических порохов (СФП), получаемых эмульсионным методом, основными являются характеристики нитроцеллюлозосодержащих компонентов (вязкость, молекулярно-массовое распределение НЦ, наличие пластификатора, например, нитроглицерина), влагосодержание порохового лака, интенсивность отгонки растворителя. В свою очередь, влагосодержание определяется концентрацией соли в дисперсионной среде. При отсутствии соли в конце процесса диспергирования порохового лака содержание воды в частицах может составлять до 25% для двухосновных СФП и до 40% - для одноосновных СФП. В этом случае можно получить гранулы с пористостью в пределах указанных значений. По этой причине при изготовлении плотных СФП после окончания процесса диспергирования вводится соль (серноокислый натрий), выполняющая роль обезвоживающего агента. Количественная оценка влияния этого параметра на пористость гранул была изучена для штатных одно- и двухосновных СФП, изготавливаемых из пироксилина (волоконистой формы) и пороховой массы.

Кроме того, при изготовлении СФП на заводах отрасли было отмечено «сезонное» влияние степени минерализации технической воды на стабильность показателя плотности СФП. В частности, повышенное содержание солей в воде приводило к получению более пористого пороха. Этот эффект противоположен эффекту ввода солей после диспергирования. Однако, количественно влияние этого фактора на пористость гранул до настоящего времени не исследовалось. Использование устаревших порохов в качестве сырья при изготовлении СФП сопровождается увеличением плотности гранул при прочих равных условиях. Это делает актуальным уточнение степени влияния основных параметров процесса на пористость гранул.

Результаты и дискуссия

Влияние начальной концентрации соли в воде, особенно при использовании двухосновных порохов, на капиллярно-пористую структуру пороховых элементов было исследовано на примерах следующих рецептур СФП, изготовленных из:

1. 50 мас.% пироксилинового пороха марки ВТМ + 50 мас.% баллистического пороха НБл (содержание нитроглицерина (НГц) по вводу ≈ 20 мас.%);
2. 80 мас.% пироксилинового пороха марки ВТМ + 20 мас.% НБл (содержание НГц по вводу ≈ 8 мас.%);
3. 100 мас.% пироксилинового пороха марки ВТМ (одноосновный).

Известно, что водорастворимые соли могут выполнять двойную функцию в зависимости от порядка их ввода в дисперсионную среду. Характер действия соли как обезвоживающего агента, вводимого после завершения процесса

диспергирования, хорошо известен и отмечен выше. При введении соли в дисперсионную среду перед процессом лакообразования она, напротив, выполняет функцию порообразователя [1].

Концентрацию воды в пороховом лаке обычно рассматривают как основной параметр регулирования пористости гранул СФП. Отталкиваясь от модели Г.А. Александровской, мы считаем, что при дистрибутивном способе формирования капли представляет собой агрегат микрокапель, которые не слились в сплошную структуру и частично разделены капиллярными пленками воды (рис. 1). В свою очередь, каждая из микрокапель представляет собой эмульсию «вода в масле». В процессе обезвоживания, которое осуществляется путем ввода солей в дисперсионную среду после диспергирования, в первую очередь удаляется капиллярная (пленочная) вода (от 25...30 мас.% до 10...12 мас.%).



Рис. 1. Структура капли порохового лака.

Механизм обезвоживания сложен и включает изменение равновесного состояния лаковых и водных фаз, осмотические явления, сжатие частиц в связи с повышением межфазного натяжения при вводе солей. Эффективность процесса обезвоживания определяется и степенью проницаемости жидкой мембраны защитного коллоида для раствора данной соли, активность которой определяется степенью гидратации катиона и аниона, а также их специфическим взаимодействием с мембраной. Растворы солей одновалентных металлов (лития, калия, натрия и др.), катионы и анионы которых слабо гидратированы, проникают через мембрану защитного коллоида внутрь капли порохового лака. Проникновение электролита внутрь капли снижает действие осмотического фактора в процессе обезвоживания и, следовательно, снижается эффект обезвоживания. Иными словами, действует не концентрация электролита в дисперсионной среде, а градиент концентраций между дисперсионной и дисперсной средами. При нулевом градиенте, которой создается при предварительном вводе соли в дисперсионную среду, пористость СФП максимальна при прочих равных условиях. При этом, чем выше концентрация соли во внутренней области гранулы, тем больше воды остается внутри пороховой частицы и тем выше ее пористость.

Учитывая это, в качестве порообразователей были исследованы соли Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , NaKSO_4 , KNO_3 , которые вводились в дисперсионную среду (дистиллированная вода) перед лакообразованием в количествах 0.5; 1.0; 2.0 и 3.0 мас.%. Модуль по воде (4.5) и этилацетату (ЭА) (4.0) был аналогичен во всех опытах, чтобы обеспечить равное влагосодержание лаков.

Капиллярно-пористая структура гранул оценивалась по показателям кажущейся плотности ($d_{\text{каж}}$) и пористости (Π), которые определялись для фракции 0.4...0.7 мм, как наиболее целесообразной для конструирования метательного заряда (МЗ) к дробовому патрону. Кажущаяся плотность устанавливалась по ОСТ по ОСТ В 84-1927-89 методом гидростатического взвешивания в бензине. Пористость рассчитывалась в соответствии с формулой

$$\Pi = \frac{d_{\text{ист}} - d_{\text{каж}}}{d_{\text{ист}}}, \quad (1)$$

где $d_{\text{ист}}$ - истинная плотность пороха, равная отношению массы материала к его объему, исключая поры.

Для образцов с повышенной пористостью гранул $d_{\text{каж}}$ определялась по формуле [1]

$$d_{\text{каж}} = \frac{\gamma}{K}, \quad (2)$$

где γ - насыпная плотность пороха;
K - коэффициент порозности, равный 0.675 для сферических порохов.

Полученные результаты приведены в табл. 3 и на рис. 2-4.

Анализ представленных данных показывает, что увеличение ввода соли в дисперсионную среду во всех случаях закономерно приводит к повышению пористости НЦ-матрицы. Однако это справедливо лишь до определенной концентрации. Увеличение концентрации соли более 2 мас.% нецелесообразно, так как при этом пористость пороховых элементов меняется незначительно.

Из рис. 2 и табл. 3 и 4 видно, что эффективность действия Li_2SO_4 примерно на 15% выше, чем Na_2SO_4 , а замена одного атома натрия на атом калия (KNaSO_4) снижает пористость на 5%.

Следовательно, если использовать соль K_2SO_4 , то эффективность ее как порообразователя по сравнению с Na_2SO_4 снижается \approx на 10%. Таким образом, степень влияния одновалентного катиона в молекуле соли аналогична известному лиотропному ряду $\text{Li}^+ (R = 0.68\text{\AA}) > \text{Na}^+ (R = 0.98\text{\AA}) > \text{K}^+ (R = 1.33\text{\AA})$, выведенному для процесса обезвоживания гранул СФП, что вероятно связано с различиями в изменении радиуса катиона (R). Так, ΔR между ионами Li^+ и Na^+ составляет $\sim 31\%$, а ΔR между Na^+ и K^+ равно $\approx 26\%$. Таким образом, $\Delta(\Delta R_{\text{Li-Na}} - \Delta R_{\text{Na-K}}) = 5\%$, что соответствует полученной разнице в эффективности действия солей. Замена Na_2SO_4 на KNO_3 (рис. 2) приводит к аналогичному эффекту, что и в случае замены иона лития на ион натрия. Сульфат лития превосходит по эффективности действия азотнокислый калий \approx на 30%.

Максимальное значение пористости, полученное для гранул СФП с содержанием НГц = 7.5 мас.% составляет 76% (табл. 3). Согласно литературным данным [2] верхняя граница пористости лимитируется пределом сохранения устойчивой связности структурных элементов по всему объему твердой части и составляет 70-90%. Предельные значения пористости обычно характерны для ячеистых пеноматериалов.

Чтобы исключить влияние динамики удаления растворителя на пористость гранул, режимы отгонки растворителя были аналогичны для всех типов порохов. Ограниченная взаимная растворимость ЭА и воды определяет условия фазового равновесия и движущую силу процесса удаления растворителя, для которого характерны три стадии: диффузионный перенос

растворителя внутри лаковых частиц к границе раздела фаз, перенос растворителя с поверхности эмульгированной частицы в дисперсионную среду и конвективный перенос растворителя с поверхности дисперсионной среды в газовую форму.

Табл. 3. Характеристики сферических порохов при вводе в дисперсионную среду водорастворимых солей.

Вид соли	Образец	Дозировка соли, мас. %	Кажущаяся плотность, кг/дм ³	Насыпная плотность, кг/дм ³	Пористость, %
Двухосновный СФП (массовая доля НГц 7.5%)					
-	Обр.1 (стандарт)	-	1.07	0.72	34
Li ₂ SO ₄	Обр.2	0.5	0.86	0.58	47
	Обр.3	1.0	0.67	0.46	59
	Обр.4	2.0	0.44	0.30	73
	Обр.5	3.0	0.40	0.27	76
Na ₂ SO ₄	Обр.6	0.5	0.90	0.57	44
	Обр.7	1.0	0.77	0.55	52
	Обр.8	2.0	0.62	0.42	62
	Обр.9	3.0	0.61	0.41	62
KNaSO ₄	Обр.10	0.5	0.97	0.70	41
	Обр.11	1.0	0.86	0.66	48
	Обр.12	2.0	0.68	0.46	59
	Обр.13	3.0	0.66	0.45	60
KNO ₃	Обр.14	0.5	1.06	0.78	36
	Обр.15	1.0	0.89	0.60	46
	Обр.16	2.0	0.81	0.55	51
	Обр.17	3.0	0.77	0.52	53
Двухосновный СФП (массовая доля НГц 18.2%)					
-	Обр.18 (стандарт)	-	1.37	0.93	17
Na ₂ SO ₄	Обр.19	0.5	1.28	0.86	22
	Обр.20	1.0	1.03	0.83	38
	Обр.21	2.0	0.88	0.53	47
	Обр.22	3.0	0.87	0.47	50
Одноосновный СФП					
-	Обр.23 (стандарт)	-	1.03	0.70	37
Na ₂ SO ₄	Обр.24	0.5	0.85	0.57	48
	Обр.25	1.0	0.73	0.49	55
	Обр.26	2.0	0.58	0.39	64
	Обр.27	3.0	0.58	0.39	64

Табл. 4. Сравнительная характеристика пористости гранул СФП при 2%-ой концентрации соли в дисперсионной среде.

Вид соли	Пористость, %	Изменение пористости, в зависимости от вида соли, ΔП, %	
		абсолютное	относительное
Li ₂ SO ₄	73	11	ΔП Li ₂ → Na ₂
Na ₂ SO ₄	62	3	ΔП Na → K
KNaSO ₄	59	9	ΔП Na ₂ SO ₄ → KNO ₃
KNO ₃	51	22	ΔП Li ₂ SO ₄ → KNO ₃

Табл. 5. Физико-химические и баллистические характеристики опытных образцов и партии в дробовом патроне 12 калибра.

№ образца (Na ₂ SO ₄ мас.%)	Фракционный состав, мм	Насыпная плотность, кг/дм ³	Баллистические характеристики		V ₁₀ , м/с	Наибольшее максимальное давление пороховых газов, P _{max} , МПа (кгс/см ²)
			Масса дробового снаряда, г	Масса порохового заряда, г		
Обр. 28 (1,5)	0.4-0.7	0.54	28	1.60	331	46.9 (479)
			32	1.70	325	63.5 (648)
	0.7-1.0	0.52	32	1.85	331	46.8 (477)
	1.0-1.25	0.51	32	2.0	332	56.7 (578)
			35	2.0	320	40.2 (410)
Обр. 29 (2,0)	0.4-0.7	0.37	24	1.0	306	79.3 (808)
Оп.п. 1/03 (2,5)	0.7-1.0	0.44	24	1.40	340	79.4 (810)
	0.4-0.7	0.41	18	1.1	340	57.7 (589)
Требования: ТУ 7506804-128-91			35	1.7-2.0	325, не менее	67 (680), не более
ТУ 7506804-151-93			24	1.55, не более	340, не менее	90 (918), не более

По мере удаления растворителя содержимое капли проходит жидкое состояние с возрастающей вязкостью, высокоэластическое и стеклообразное состояния. Для каждого из них характерен свой уровень коэффициента диффузии растворителя. При удалении растворителя наступает фазовое разделение системы с выделением фазы, обогащенной полимером, и далее возможен обратный переход в однофазное состояние. На макроуровне процесс структурообразования внутри капли и в пограничном слое в крупной и мелкой капле может находится на разных стадиях. Падение коэффициента внутренней диффузии, уменьшение поверхности раздела дисперсии и дисперсионной среды, общего количества ЭА в системе, с одной стороны, и повышение температуры, с другой, могут изменять по мере протекания процесса характер лимитирующей стадии. В

начале процесса, когда сопротивление переносу растворителя внутри частицы незначительно, внутренний перенос не лимитирует удаление растворителя из дисперсионной среды. Процесс может лимитироваться подводом тепла, зеркалом испарения другими факторами, связанными с тепломассопереносом. На конечном этапе удаления ЭА из частиц, когда их диффузионное сопротивление значительно увеличивается, межфазная поверхность и концентрация растворителя в гранулах уменьшаются, лимитирующей стадией становится внутридиффузионный процесс. При этом концентрационный профиль распределения предполагает наименьшую концентрацию растворителя в пограничном слое гранулы.

Отверждение гранулы по достижении критической концентрации растворителя начинается с пограничного слоя, и образовавшееся оболочка далее определяет не только массоперенос растворителя в дисперсионную среду, но и усадочные явления. При ориентации на получение плотной гранулы режим удаления растворителя должен быть регламентирован внутренней диффузией растворителя в капле, чтобы критическая концентрация растворителя на поверхности, при которой происходит отверждение, достигалась при минимальном значении концентрации (по массе капли). Напротив, при интенсивном удалении растворителя отверждение пограничного слоя возможно при более высоком среднем содержании растворителя в грануле, что приведет к образованию пористых гранул. Также логично, что чем меньше значение критической концентрации (чем больше НГц или другого структурного пластификатора), тем более плотную структуру гранулы следует ожидать (рис. 3).

Зависимость скорости отгонки ЭА от температуры для лаков с разным содержанием НГц до температуры 75° С одинакова, затем НГц способствует более быстрой и полной отгонке ЭА. При достижении 81-82° С (для двухосновных СФП) из дисперсных частиц отгоняется основное количество ЭА (остаточная концентрация ≈ 10 мас.%). После этого скорость отгонки мало влияет на пористость гранул.

Таким образом, процесс структурообразования в основном реализуется на второй стадии отгонки растворителя и определяется структурой и фазовым состоянием системы растворитель - полимер, а также на макроуровне образованием твердой оболочки гранулы, определяющей характер диффузии растворителя и усадочные явления. С учетом сказанного, при аналогичных с двухосновными порохами температурно-временными режимами отгонки растворителя, в одноосновных СФП будет оставаться большее количество остаточного растворителя (1.5-3.5 мас.%), что в 2-5 раз больше по сравнению с двухосновными СФП (табл. 3). При этом, чем выше пористость (количество вводимого электролита), тем больше остаточного растворителя в грануле одноосновного СФП. Это приводит к завышенным значениям d_k при определении этого показателя методом гидростатического взвешивания в бензине. Поэтому для образцов с содержанием ЭА ≥ 2.5 мас.% d_k определялось, исходя из значений насыпной плотности по формуле 2 (табл. 3).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о целесообразности введения в состав пористых СФП НГц до 6-8 мас.%, так как при этом улучшаются условия диффузионного удаления ЭА из порохового зерна при отгонке и промывке (60° С, 1 ч., для одноосновных СФП – 90-95° С, 3 раза по 1 ч.).

Проведенные исследования показали возможность создания порохов с требуемой насыпной плотностью гранул. По разработанным режимам были изготовлены опытные образцы и партия СФП с содержанием НГц = 7.5 мас.% при вводе в дисперсионную среду Na_2SO_4 в количестве 1.5; 2.0 и 2.5 мас.%. Образцы СФП испытывались в гладкоствольных ружьях 12 клб. При сборке патронов использовались:

- гильзы полиэтиленовые с капсюлем СХ 2000 фирмы «Чедетте»;
- пых-контейнер Кировского завода охотничьего и рыболовного снаряжения (КЗОРС) с амортизатором мягкой конструкции;
- дробь свинцовая №6 в охотничьих патронах и №7 в спортивных патронах (ГОСТ 7837-78).

Закатка спортивных патронов производилась «звездой», закатка охотничьих патронов - «завальцовкой». Результаты баллистических испытаний приведены в табл. 5.

Анализ приведенных данных показывает, что баллистические характеристики пористых порохов фракций 0.4-0.7 и 0.7-1.0 мм соответствуют м технической документации при обеспечении требуемого заполнения объема гильзы, отсутствии пламенности выстрела и удовлетворительной полноте сгорания МЗ.

Использование СФП с насыпной плотностью 0.40-0.50 кг/дм³ для спортивных патронов и 0.50-0.60 кг/дм³ для охотничьих патронов обеспечивает сборку дробовых патронов с использованием существующих пыжей-контейнеров. Это позволяет расширить производство и использование СФП, а широкие возможности регулирования структуры и геометрических характеристик СФП, обусловленные технологией его производства, обеспечивает высокое качество отечественных дробовых патронов.

Выводы

Исследовано влияние ряда солей одновалентных металлов, вводимых в дисперсионную среду перед процессом лакообразования, на пористость сферических гранул. Показано, что формируемая капиллярно-пористая структура элементов определяется видом и количеством соли, а также массовой долей пластификатора в составе пороха. Установлены технологические режимы изготовления порохов с требуемой насыпной плотностью 0.40-0.60 кг/дм³.

Баллистические характеристики пористых порохов фракций 0.4-0.7 и 0.7-1.0 мм соответствуют требованиям технической документации охотничьих дробовых патронов 12 клб. при обеспечении условий сборки на существующих пыжах-контейнерах, отсутствии пламенности выстрела и удовлетворительной полноте сгорания порохового заряда.

Литература

[1] Гиндич В.И. Технология пироксилиновых порохов. Т.2. Производство порохов. В.И. Гиндич. *Казань: Татарское газетно-журн. изд-во. 1995.* 391с.: ил., диагр. библиогр.: С.387-388.

[2] Плачев Т.Г., Порометрия, Т.Г. Плачев, С.Д. Колосенцев. *Л.: Химия. 1988.* 175с.: диагр. библиогр. С.170-175.