

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

М.А. Фиошина, Д.Л. Русин

**ОСНОВЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОРОХОВ
И ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ**

Москва 2001

АННОТАЦИЯ

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор Московского государственного университета инженерной экологии *Л.А. Смирнов*

Доктор химических наук, профессор Института прикладной химической физики РАН *Ю.М. Михайлов*

Фиошина М.А., Русин Д.Л.

Основы химии и технологии порохов и твердых ракетных топлив:

Учеб. пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева. - М., 2001.

Рассматривается классификация порохов и твёрдых ракетных топлив с целью определения круга интересов технологов-пороходелов.

Рассматриваются вопросы физико-химических особенностей изготовления пороховых (топливных) масс, комплекса их реологических характеристик, а также технологии производства нитроэфиров и пороховых композиции различного типа (пироксилиновых, баллиститных, сферических, вязкозных, смесевых, дымных). На основе анализа материалов открытой литературы представлена проблема технологии порохов твёрдых ракетных топлив в обобщённом и взаимосвязанном виде.

Пособие содержит данные о процессах производства и основном оборудовании применяемом для изготовления порохов и твердых ракетных топлив. Предназначено для студентов и аспирантов высших учебных заведений, обучающихся по специальности №25.12.00 «Химическая технология полимерных композиций, порохов и твердых ракетных топлив», а также для инженерно-технических работников соответствующе отрасли промышленности.

СОДЕРЖАНИЕ

Глава 1. Физико-химические основы процессов получения и переработки пороховых (топливных) масс

Глава 2. Производство порохов и твердых ракетных топлив на основе нитроцеллюлозы

Глава 3. Производство порохов (смесевых твердых топлив) на основе синтетических полимеров

Глава 4. Производство дымного пороха

Основные принятые сокращения

АСУТП - автоматизированная система управления технологическими процессами
БК -бутилкаучук
БП - баллистический порох
ВВ МВБ - взрывчатое вещество; мощное взрывчатое вещество
ВТО - возвратно-технологические отходы
ГМС - гранулометрический состав
ГСХ - гарантийный срок хранения
Щ, ДЭГ - глицерин, диэтиленгликоль
ДБФ - дибутилфталат
ДНП - динитразопентан
ДНТ - динитротолуол
ДОФ - диоктилфталат
ДП - дымный порох
ДФА - дифениламин
ДЭГДН - диэтиленгликольдинитрат
ЗКС - защитно-крепящий слой
КВВ - коллоксилино-водная взвесь
КСП - каскадный смеситель-пресс
МГД - магнитогидродинамический
НГЦ - нитроглицерин
НДМ - непрерывнодействующий мешатель
НКТС - нижняя критическая температура смешения
НЦ; НЦ-12, НЦ-13 - нитроцеллюлоза; нитроцеллюлоза с содержанием азота 12%;
нитроцеллюлоза с содержанием азота 13%
НЭ - нитроэфир ОК - отработанная кислота
П - порох
ПАВ - поверхностно-активное вещество
ПВВ - пироксилино-водная взвесь
ПГС - полимерное горючее-связующее
ПДК - предельно-допустимая концентрация
ПП - пироксилиновый порох
ПХА - перхлорат аммония
ПЭНП - полиэтилен низкой плотности
РДТТ -ракетный двигатель на твердом топливе
РСП - рабочая смесь порошков
СКН-18; СКН-26 - синтетический каучук нитрильный с содержанием нитрильных групп 18%; синтетический каучук нитрильный с содержанием нитрильных групп 26%;
СНД - смеситель непрерывного действия
СНЭ; СЭ - сульфонитроэфир; сульфозэфир
СП - степень полимеризации
СТТ; СРТТ - смесевое твердое топливо; смесевое ракетное твердое топливо
СфП - сферический порох
ТАЦ - триацетин
ГРТ; РТТ _ твердое ракетное топливо; ракетное твердое топливо
ФМХ - физико-механические характеристики
Ц - Целлюлоза
ЭА – этилацетат

ВВЕДЕНИЕ

Прежде чем приступить к описанию технологии порохов (П) твердых ракетных топлив (ТРТ) необходимо дать общие понятия о них, рассмотреть их классификацию с тем, чтобы очертить круг интересов технологов-пороходелов. Следует показать, какие составы пороховых (топливных) масс нужно получать и как их перерабатывать в изделия сложным комплексом эксплуатационных характеристик.

Определение порохов и ТРТ

Пороха по своей природе относятся к классу метательным взрывчатых веществ [1-6]. Это - энергетические конденсированные системы (ЭКС), характеризующиеся высокой концентрацией энергии в единице объема. Они способны к устойчивому закономерному горению без доступа извне кислорода воздуха или других окислителей с выделением значительного количества тепла и газообразных продуктов.

Пороха - унитарные твердые системы, так как в их составе содержатся горючее и окислитель в заданном соотношении (коэффициент избытка окислителя α изменяется от 0,4 до 1,0), что и обеспечивает возможность горения пороха без доступа окислителя извне, и другие вещества, придающие необходимые технологические и эксплуатационные свойства пороху в зависимости от его назначения и также принимающие участие в процессе горения.

Пороха, применяемые в ракетных двигателях, называются обычно твердыми ракетными топливами или ракетными твердыми топливами (РТТ), что идентично. Они также являются унитарными твердыми системами в отличие от ТРТ раздельной подачи [5, 7].

Все пороха, за исключением дымных - композиционные полимерные материалы [2, 3, 6, 8 -15]. Отдельные виды композиций пиротехнического назначения [16] и аэрозольобразующие топлива [17] удовлетворяют выше перечисленным отличительным особенностям порохов; также являются унитарными твердыми полимерными композиционными материалами и будут рассматриваться в настоящем учебном пособии.

Согласно оригинальной мысли академика В.С.Шпака: *"Бездымный порох - это разновидность пластмассы, своего рода целлулоид в погонах"*. Эти "погоны" приносят большую специфику как в составы П, так и в их технологию. Пороходелие - наиболее сложная и ответственная отрасль полимерной науки и техники. Пороховые заводы - национальное богатство страны. Они работают по сложной наукоемкой технологии и оснащены уникальным автоматическим оборудованием.

Специфику пороходелия можно кратко обосновать приведенными ниже положениями, которые и обуславливают многокомпонентность порохов и сложность их производства.

- К **эксплуатационным** характеристикам пороховых изделий предъявляются очень высокие и многообразные требования для обеспечения заданной скорости и дальности полета метаемого объекта (пули, снаряда, ракеты), а также выполнения других специфических задач. Пороха обеспечивают не только оборонный потенциал страны, но широко используются в различных отраслях

народного хозяйства: в космической технике, при получении технических алмазов, для поиска полезных ископаемых на больших глубинах, прогноза землетрясений, эффективной борьбы с пожарами, градом, снежными лавинами, для сварки, штамповки, резки металлов и других целей [2].

В комплекс эксплуатационных требований входят энергетические, баллистические, физико-химические, физико-механические и другие характеристики, а также производственно-экономические и экологические показатели.

Порох должен обладать необходимой потенциальной энергией, определенной скоростью горения U и зависимостью ее от давления в канале ствола или камере ракетного двигателя P и температуры заряда T_0 [1]. Давление и температура горения не должны превышать определенных величин. Горение должно быть стабильным и не переходить во взрыв (детонацию).

Порох должен иметь высокую химическую стойкость и физическую стабильность (в том числе и термостабильность), малую гигроскопичность, низкую чувствительность к механическим, тепловым и прочим импульсам, определенный комплекс физико-механических характеристик в заданном температурно-скоростном интервале (долговременную прочность, относительное удлинение, модуль упругости, прочность на растяжение, сжатие, срез, ударный сдвиг и другие).

Для порохов необходимо обеспечить гарантийный срок хранения (ГСХ), то есть требуемый временной интервал стабильности эксплуатационных характеристик при длительном его хранении на складах или на борту ракеты при заданном интервале температуры и относительной влажности.

В зависимости от назначения пороха к нему могут предъявляться и различные специфические требования, например:

- высокая электропроводность продуктов сгорания композиций, используемых в магнетогидродинамических (МГД) генераторах [18];

- содержание, наряду с газообразными продуктами горения, также и заданного количества мелкодисперсных твердых частиц соединений щелочных и щелочноземельных металлов для аэрозольобразующих пожаротушащих композиций [17, 19, 20];

- образование при сгорании лазерного пороха газовой смеси, содержащей главным образом N_2 , небольшое количество CO_2 , H_2O и не имеющей в составе конденсированных продуктов.

Производственно-экономические и экологические требования будут рассмотрены при дальнейшем изложении материала.

Потенциальная опасность производства порохов существенно ограничивает температурный диапазон как операций получения и переработки пороховых и топливных масс (как правило, 20-80°C), так и других стадий производства. Это обстоятельство, а также высокое содержание порошкообразных наполнителей в составе таких композиций, достигающее иногда до 90 мас. %, существенно усложняет реологические характеристики топливных масс, а, следовательно, и условия их переработки.

Пороховые изделия характеризуются очень большим разнообразием геометрических форм, размеров и массы. Они могут иметь форму сферы, пластинки, цилиндрического или кубического зерна с одним или несколькими каналами, трубки, бесканальной, одноканальной или многоканальной цилиндрической или

овальной шашки. Конфигурация каналов и внешней поверхности изделий при этом могут быть различной формы. Размеры пороховых изделий также существенно различаются - от десятых долей миллиметров до нескольких метров, а масса колеблется от десятых долей грамма до нескольких десятков и даже сотен тонн.

Необходимость абсолютного исключения участия человека в выполнении операций, сопряженных с опасностью для жизни, обуславливает высокий уровень автоматизации производства, дистанционный контроль и управление с пульта, и, естественно, высочайшую квалификацию обслуживающего персонала. Широко используются АСУТП, вплоть до полностью автоматизированных фаз производства, а в перспективе - создание заводов-автоматов.

Классификация химических ракетных топлив и порохов

В основу классификации химических РТ положен наиболее характерный признак - агрегатное состояние исходных топлив [7]. По этому признаку они делятся на жидкие - **ЖРТ**, твердые - **ТРТ**, гибридные - **ГРТ**, пастообразные - **ПРТ** ракетные топлива (см. рис.1).

Жидкие РТ могут быть унитарными (монотоплива) или раздельной подачи. Унитарными являются индивидуальные взрывчатые вещества (ВВ), а также жидкие смеси или растворы горючих компонентов и окислителей. Однако наиболее выгодные в энергетическом отношении смеси и растворы имеют повышенные взрывчатые характеристики; поэтому обычно используют избыток горючего и получают композиции с невысоким энергетическим уровнем. В настоящее время они практически не применяются или используются в подсобных агрегатах. Трудно реализовать также идею использования индивидуальных ВВ из-за их опасности в обращении. Поэтому, как правило, применяются ЖРТ раздельной подачи, то есть горючее (керосин, гидразин и другие) и окислитель (на основе HNO_3 , жидкий O_2 и другие) размещаются на борту ракеты в отдельных баках и порционно дозируются в камеру сгорания.

Производство компонентов и композиций ЖРТ не является задачей пороходелов, а все остальные типы РТ, представленные на рис.1, могут быть объектами пороховой промышленности. В ракетных двигателях на твердом топливе (РДТТ), созданных по схеме раздельного снаряжения, используются твердые горючие и окислители, которые химически не совмещаются в одном блоке; как правило, первые содержат небольшое количество окислителя, а вторые - горючего, которые хорошо совмещаются друг с другом (для обеспечения первичной газификации). Приведенные ниже расчетные данные для однокомпонентных модельных композиций показывают, что замена штатного окислителя перхлората аммония NH_4ClO_4 на более эффективный перхлорат нитрония NO_2ClO_4 , а штатного горючего-вулканизата бутилкаучука (БК) на аланат лития LiAlH_4 позволяет существенно повысить энергетические характеристики систем - удельный импульс $I_{уд}$ (отношение тяги, развиваемой ракетным двигателем, к массовому расходу топлива).

Твердый окислитель	Твердое горючее	$I_{уд}^{расчетный}$, кгс·с/кг
NH_4ClO_4	БК	239
NO_2ClO_4	БК	263
NO_2ClO_4	LiAlH_4	283

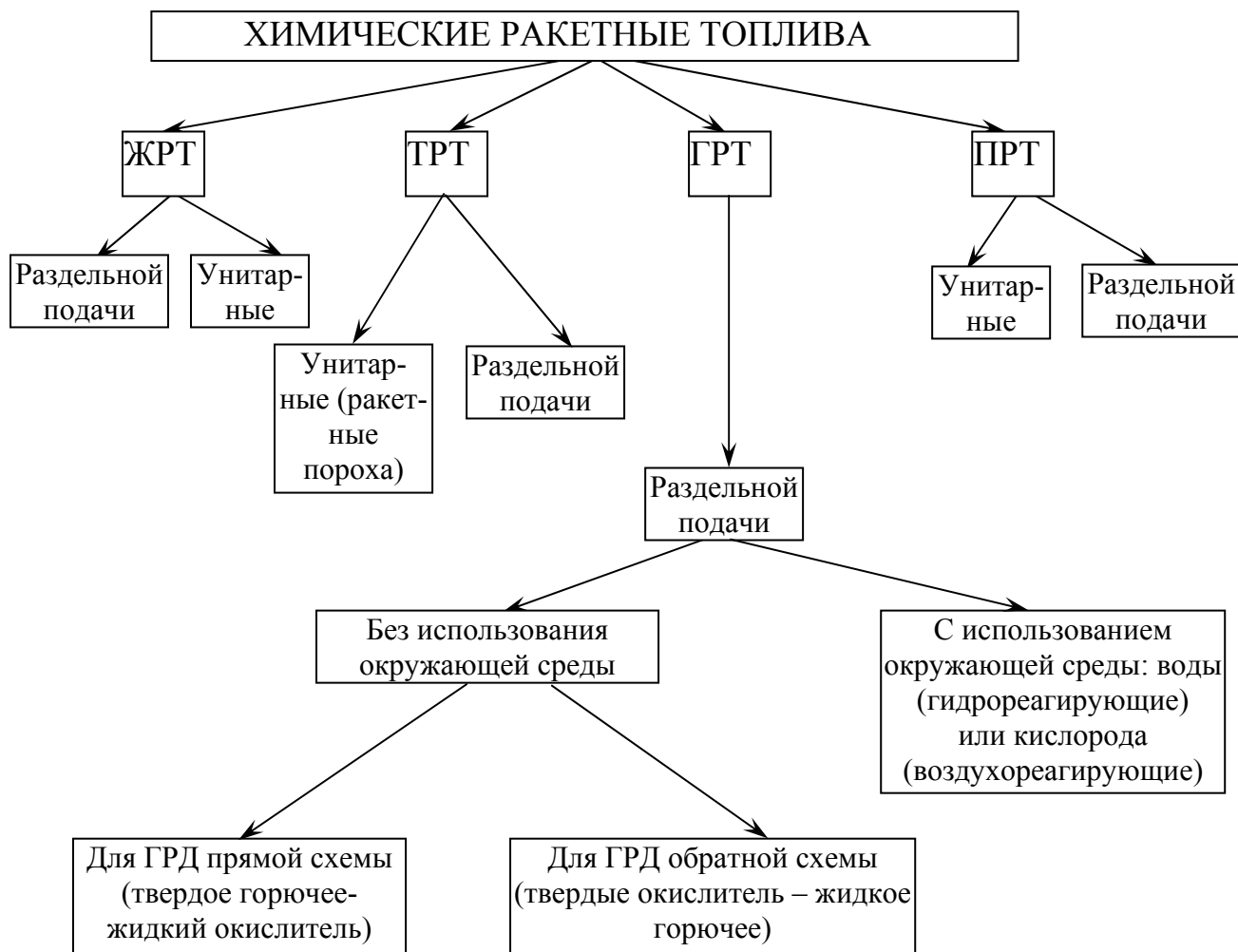


Рис. 1 Классификация химических ракетных топлив

Твердые блоки окислителя и горючего определенных размеров и формы размещаются в камере сгорания. Система подачи топлива в процессе работы двигателя отсутствует, что является характерной особенностью РДТТ. Твердый блок горючего или окислителя обдувается продуктами первичного разложения одного из них и дожигается за счет взаимодействия с продуктами газификации другого блока.

Гибридные ракетные топлива называются также топливами смешанного агрегатного состояния (ТСАС). В зависимости от агрегатного состояния компонентов они делятся на две группы:

- а) ГРТ без использования окружающей среды;
- б) ГРТ с использованием окружающей среды.

ТСАС первой группы применяются в гибридных ракетных двигателях (ГРД) прямой схемы, для которой характерна композиция: блок твердого горючего (ТГ) - жидкий окислитель (ЖО) или в ГРД обратной схемы, где используется блок твердого окислителя (ТО) - жидкое горючее.

Блоки компонентов размещаются в камере сгорания, а жидкие компоненты - в соответствующих баках и порционно дозируются в камеру сгорания.

Наиболее перспективны ТСАС первой группы, потому что:

- имеется широкая сырьевая база для производства жидких окислителей и большой опыт их использования в ЖРД;

- большая эффективность ЖО по сравнению с ТО;
- процесс изготовления крупных блоков ТО вызывает серьезные осложнения.

Целесообразно получать самогазифицирующиеся блоки ТГ, то есть содержащие небольшое количество окислителя, так как они легко воспламеняются, полностью и равномерно сгорают при взаимодействии с жидким окислителем.

Ниже приводятся сравнительные энергетические характеристики композиции ТГ на полимерной основе (содержит небольшое количество перхлората аммония; коэффициент избытка окислителя $\alpha \approx 0,1$) в сочетании с твердым окислителем и жидкими окислителями (при оптимальном соотношении окислителя и горючих компонентов).

Композиция	$I_{уд}^{расчетный}$, кгс·с/кг
ТГ + NH_4Cl_4	241
ТГ + АК-27 ($NO_3 + 27\%N_2O_4$)	250
ТГ + ЖИДКИЙ N_2O_4	256

По энергетическим характеристикам ТСАС превосходят ТРТ и находятся на уровне ЖРТ.

Основным компонентом ГРТ с использованием окружающей среды - гидрореагирующего топлива (твердого или пастообразного) является высокотеплотворное порошкообразное металлическое горючее (Al, Mg, их смеси и сплавы). Окислитель (например, NH_4ClO_4) берется в минимальном количестве (около 20%, $\alpha \approx 0,1$), необходимом для обеспечения начальной газификации топлива и образования паро-дымогазовой смеси. Эта смесь с большим содержанием частиц магния и алюминия вступает во вторичном контуре во взаимодействие с заборной водой, и реакция развивается до установления термодинамического равновесия, отвечающего заданным параметрам. Истечение из сопла продуктов горения, воды в парообразном и жидком виде создает реактивную силу. Таким образом, заборная вода используется в качестве окислителя и рабочего тела.

Гидрореактивные двигатели нашли широкое применение в торпедах. Известно, что вода содержит большое количество кислорода (89 мас.%); больше, чем любой окислитель, за исключением H_2O_2 и чистого O_2 . Наиболее высокую теплотворную способность при реакции с водой имеет бериллий; однако он не нашел применения из-за высокой стоимости и токсичности продуктов его сгорания.

Воздухореагирующее твердое топливо (ВРТТ) также содержит большое количество металлического горючего и минимальное количество окислителя для обеспечения начальной газификации. Процесс дожигания продуктов неполного сгорания за счет кислорода воздуха осуществляется во вторичном контуре воздушно-реактивного двигателя (ВРД). Заряд может помещаться и непосредственно в камеру и сгорать там в потоке воздуха. Воздушно-реактивные двигатели на твердом топливе обычно используются в качестве маршевых и разгонных двигателей зенитных управляемых ракет в относительно плотных слоях атмосферы. Таким образом, атмосферный воздух является окислителем и составляет значительную часть рабочего тела, что существенно повышает $I_{уд}$. Понятие «топливо» включает вещества, которые транспортируются на борту ракеты.

Пастообразные РТ представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсионной средой могут быть углеводорода, жидкие каучуки, жидкие ВВ и

другие. Для их загущения (перевода в гелеобразное состояние) используются поверхностно-активные вещества (ПАВ), полимерные добавки. Дисперсной фазой являются порошкообразные окислители и горючие компоненты. По агрегатному состоянию такие топлива занимают промежуточное положение между ЖРТ и ТРТ и эксплуатируются в пастообразном состоянии. Они кратко рассматриваются в этом пособии потому, что при эксплуатации унитарных ПРТ рабочий процесс может быть организован по типу РДТТ, когда все топливо загружается в камеру сгорания. При этом (в отличие от ТРТ) имеются меньшие ограничения в размерах и форме камеры. Но этот процесс можно организовать и по типу ЖРД, то есть регулировать расход топлива. Кроме того, способы получения ПРТ и топливных масс смесового твердого топлива (СТТ) имеют много общего; и в том, и в другом случае особое внимание уделяется реологическим характеристикам получаемых композиций. Пастообразные РТ для систем раздельной подачи представляют собой, как правило, металлизированные горючие для ЖРД, то есть суспензии Al, Mg в керосине, гидразине и других жидких горючих.

Пороха можно классифицировать по различным признакам. Наиболее распространенной является классификация по физико-химической природе и по областям применения. Под физико-химической природой подразумевают химический состав, структуру и свойства полимерной основы (главный признак), а также вид пластификатора (растворителя), который используется при производстве порохов. В определенной степени учитывается и способ производства порохов (рис.2).

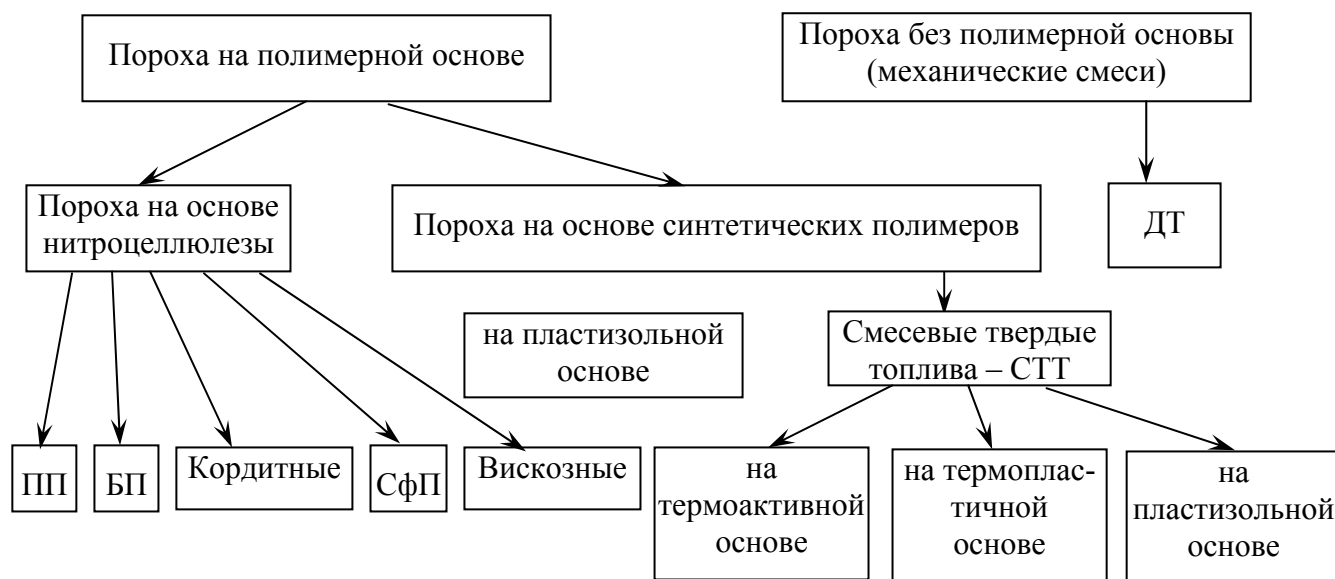


Рис. 2. Классификация порохов по физико-химической природе

Пироксилиновые пороха (ПП) готовятся из пироксилина с применением пластификатора (растворителя), который удаляется из пороха на последних стадиях производства (например, спиртоэфирная смесь) [8, 9].

Для получения *баллиститных порохов* (БП) применяются энергетически активные пластификаторы (нитроглицерин и другие), которые остаются в порохе и наряду с нитроцеллюлозой определяют весь комплекс эксплуатационных характеристик пороха [9, II].

Кордитные пороха готовятся на смешанном пластификаторе (например,

растворе нитроглицерина в ацетоне или спиртоэфирной смеси); летучий компонент удаляется на последних стадиях производства. Использование такого пластификатора позволяет применять высокоазотную нитроцеллюлозу (пироксилин №1) и повышать энергетические характеристики пороха. Кроме того, его производство менее опасно, чем БП, так как процесс прессования осуществляется при комнатной температуре.

Сферические пороха (СфП) по составу могут соответствовать как БП, так и ПП, но способ их производства принципиально от них отличается. Они готовятся эмульсионным методом с использованием летучего растворителя - этилацетата [9, 10, 60].

Вязкозные пороха по своему составу очень близки к пироксилиновым порохам, но способ их получения принципиально отличается от производства ПП.

В *порохах на пластизольной основе* используется нитроцеллюлоза, частицам которой придается специальная форма и пастообразующие свойства. По составу эти пороха близки к БП.

Пороха на основе синтетических полимеров (смесевые твердые топлива) представляют собой высоконаполненные полимерные композиционные материалы [13-15, 66, 71-73, 76]. Они содержат неорганические окислители, главным образом, перхлорат аммония (50-70%), полимерные горючие-связующие (ПГС), главным образом каучуки и каучукоподобные вещества, пластификаторы, горючие компоненты (А1, АГНз), отверждающие и другие добавки.

Дымные пороха (ДП) представляют собой механическую смесь калиевой селитры, серы и угля [6, 85-88].

Анализируя классификацию порохов по физико-химической природе, необходимо отметить, что иногда достаточно сложно провести четкую границу между некоторыми видами порохов, так как существуют различные смешанные композиции.

В связи с этим целесообразно привести международную классификацию топлив (МКТ), изложенную в энциклопедии Ульмана [4], в которой термин «топливо» является синонимом термина «порох».

Одноосновные топлива, состоящие в основном из НЦ, то есть содержащие один основной компонент, технологические и другие добавки, являются аналогами отечественных пироксилиновых порохов.

Двухосновные топлива, содержащие два основных компонента: НЦ и энергетически активный пластификатор, например, нитроглицерин (НГЦ), а также технологические и другие добавки, являются аналогами отечественных баллиститных порохов.

Одноосновные и двухосновные топлива, согласно МКТ, относятся к *гомогенным* системам. В отличие от них, *гетерогенные* или *композиционные* топлива, помимо полимерного горючего-связующего (каучуков и других полимеров), содержат до 90 мас.% наполнителей - кристаллических окислителей (NH_4ClO_4 и других) и порошкообразных металлов. Эти композиции аналогичны отечественным смесевым ракетным твердым топливам (СРТТ). Если связующим в композиционных топливах является только пластифицированная НЦ, то они относятся к двухосновным композиционным топливам и аналогичны высоконаполненным баллиститным порохам.

Рассмотрим кратко классификацию П по областям применения. Пороха широко используются в стрелковом оружии различных типов (ПП, СфП, ДП), в артиллерии (1111, БП); в качестве воспламенителей основных зарядов (ПП, ДП), а также в ракетных системах, предназначенных как для военных, так и для мирных целей (БП, СРТТ).

Твердотопливные ракеты, в отличие от жидкостных, по своей природе пригодны для любого базирования: стационарного (шахтного); мобильного наземного (автомобильного, железнодорожного и других), воздушного (самолетного или вертолетного), морского и речного. Особенно актуальной является задача создания унифицированной ракеты многоцелевого профиля для различных видов базирования. Высокая физическая и химическая стабильность, высокая надежность как ТРТ, так и ракетных двигателей на твердом топливе (РДТТ), длительные гарантийные сроки служебной пригодности, удобство эксплуатации, малочисленность обслуживающего персонала дополняется снятием проблемы борьбы с коррозией от воздействия высокоагрессивных и токсичных жидких компонентов топлива.

Ракетные двигатели на ТТ успешно используются и для мирных целей, например в космических объектах, в частности в системах аварийного спасения, в качестве тормозных двигателей и двигателей мягкой посадки, двигателей коррекции орбиты и других.

Твердотопливные ракеты успешно применяют для борьбы с градом, для образования дождя при борьбе с засухой и лесными пожарами, для сверхскоростного бурения грунта. В последнем случае ракетный двигатель, содержащий пороховой заряд, объединен с буровой головкой. Такая конструкция обеспечивает полную автономность работы без энергетической связи с поверхностью земли.

Новым видом боеприпасов являются активно-реактивные снаряды (АРС), которые сочетают конструктивные признаки как обычного артиллерийского, так и реактивного снаряда. В АРС применяется бронированная шашка твердого топлива (БП, СРТТ), к которой предъявляются повышенные требования по физико-механическим характеристикам, так как в момент выстрела и на траектории полета вращающегося снаряда она подвергается значительным перегрузкам, поэтому возможно растрескивание шашки. Применение АРС в системе ствольной артиллерии позволяет увеличить дальность полета снаряда на 20 - 40%.

Развитие ракетной и космической техники привело к необходимости разработки большого ассортимента вспомогательных устройств - газогенераторов на основе газогенерирующих топлив. Наибольшее применение находят БП и СТТ. Газогенерирующие твердотопливные системы, работающие в замкнутом объеме, называются *пороховыми аккумуляторами давления* (ПАД), а работающие в свободном объеме *газогенераторами*. Для первых основной характеристикой процесс является изменение давления во времени $P=P(t)$, для вторых - расход во времени $G=G(t)$. Характер кривых $P(t)$ и $G(t)$ может быть прогрессивным, депрессивным, постоянным, программным (ступенчатым). Чаще всего требуется постоянный расход газа и постоянное давление.

Пороховые аккумуляторы давления широко используются для запуска ЖРД и управления его агрегатами. Это - малогабаритные пороховые агрегаты высокой

надежности и эффективности. Они же используются также при метании жидкой огнесмеси в огнеметах, для вытеснения балластной воды из цистерн подводных лодок и для других целей. Важным этапом создания ракетных комплексов является отработка оптимальной схемы старта. Для ракет стратегического назначения (всех видов базирования) реализована минометная схема старта и старт на двигателях первой ступени. Минометная схема реализуется с помощью ПАД, который размещается в подракетном объеме пусковой установки. Такой старт упрощает конструкцию пусковой установки, снижает стартовую массу ракеты, увеличивает дальность ее полета. Рабочее тело (пороховой газ) должно поступать в подракетное пространство по определенному закону с прогрессивным характером изменения, так как подракетный объем резко возрастает. Необходимо обеспечить давление в этой зоне, близкое к постоянному; оно не должно превышать определенной величины, которая лимитируется допустимыми перегрузками ракеты и прочностью контейнера (шахты). Таким образом, ракета приобретает начальную скорость 10-25 м/с без использования топлива РДТТ первой ступени.

Магнитогидродинамические генераторы (МГД-генераторы) силовые установки преобразования тепловой энергии в электрическую. По каналу МГД-генератора, который расположен между полюсами магнита, пропускаются продукты горения плазменных топлив в виде потока плазмы, пересекающего магнитные силовые линии. В результате взаимодействия магнитного поля с движущейся плазмой на электродах, расположенных в стенках канала, наводится электродвижущая сила, то есть производится сьем энергии от высокоскоростного потока плазмы (часть кинетической энергии струи плазмы превращается в электрическую). Поток плазмы разгоняется за счет тепловой энергии, поэтому фактически происходит преобразование тепловой энергии в электрическую. Мощность генератора, использующего явление электромагнитной индукции, определяется электропроводностью плазмы, скоростью ее движения в магнитном поле и напряженностью этого поля.

В МГД-генераторах используется "холодная" плазма ($T=3000-4000\text{K}$). Разработка высокоэффективных топлив для этих аппаратов является сложной научной и технической задачей. С целью уменьшения затрат энергии на термическую ионизацию в качестве рабочего тела применяют пороховые газы, которые содержат легко ионизирующиеся добавки (с минимальной энергией ионизации их атомов). Атомы К или Cs имеют низкий потенциал ионизации, поэтому в состав плазменного пороха вводят CsNO_3 или KNO_3 [18].

МГД-генераторы можно использовать для кратковременного получения весьма больших электрических мощностей; установки пригодны для глубинного зондирования земной коры (прогнозирование землетрясений и поиска полезных ископаемых), так как имеют малые габариты, просты по конструкции и позволяют создавая транспортабельные, мощные энергетические системы. Они могут бы применены также и для повышения мощности и экономичности тепловых электростанций.

Разрабатываются газодинамические лазеры на твердом топливе [21], которые открывают широкую перспективу для создания компакты мобильных установок с высокой мощностью излучения. В этом случае требуются составы, в продуктах сгорания которых было бы минимальна содержание паров H_2O , H_2 и других

компонентов, которые снижают содержание N_2 в газовой смеси. Пороха используются и для многих другим целей.

При классификации порохов иногда рассматривают способ и производства и обозначают как "прессованные" пороха, "эмульсионные пороха и тому подобное.

Однако такая классификация является крайне ограниченной и не позволяет дать представление о типе и составе пороха, так как совершенно различные по составу пороха изготавливаются однотипными методами.

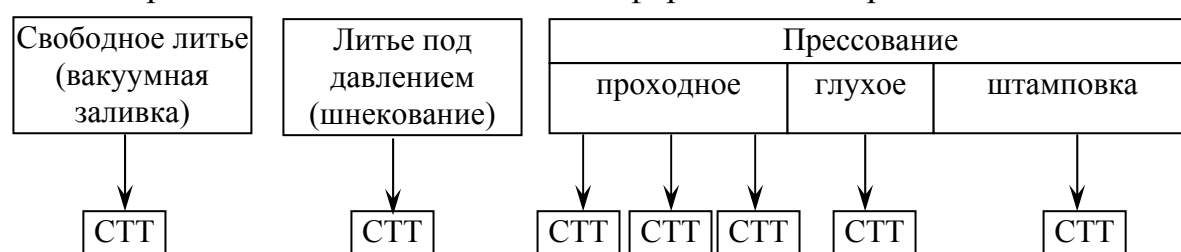
Композиции унитарных пиротехнических составов могут формироваться методами проходного и глухого прессования.

Изделия из БП на пластизольной основе получают методом свободного литья.

Для формирования пороховых изделий применяются также следующие способы: а) эмульсионный (СфП); б) суспензионный (ДП); в) метод намотки (БП).

Изделия БП и СТТ изготавливают также методом фильтрации (насыщения).

Ниже приводятся основные способы формирования пороховых изделий.



Принципиально отличающимся от всех рассмотренных выше способов является метод получения вязкого пороха. Все эти способы будут рассмотрены при дальнейшем изложении материала.

Основные требования, предъявляемые к рациональному способу производства порохов и твердых ракетных топлив:

- непрерывность, автоматизированность, высокопроизводительность и обеспечение заданного высокого уровня и однообразия эксплуатационных характеристик изделий;

- безопасность, что в значительной степени определяется составом П и ТРТ, комплексом реологических характеристик пороховых (топливных) масс, соблюдением оптимальных режимов на всех фазах производства и надежностью оборудования и средств автоматики;

- наличие быстрого, эффективного контроля с минимальным участием человека (или полным его исключением) в процессах сбора, обработки и передачи информации; а также необходимых экспресс-методов анализа с дистанционным отбором проб;

- универсальность, то есть возможность изготовления пороховых изделий различных размеров, формы и массы (в пределах данного типа пороха) одними и теми же технологическими приемами и при использовании одного и того же оборудования (с учетом необходимой корректировки);

- кратковременность и гибкость производственного цикла, то-есть возможность быстрой смены изготовления одной марки пороха другой (в пределах данного типа пороха);

- обеспечение массового производства пороха в безопасных условиях

относительно небольших затратах.

Производство должно быть экономичным и базироваться доступном отечественном сырье, отечественном оборудовании и средствах автоматики высокой степени надежности;

- экологическая чистота и безотходность производства, имеющего замкнутый водооборот или небольшой сброс очищенных сточных вод, а также вентиляционных выбросов (отходов).

После очистки воды и воздуха содержание компоненте используемых в производстве, должно быть на уровне их ПДК для воды водоемов и окружающей атмосферы;

- наличие ассимиляционных производств, то есть изготовлен продукции мирного назначения при использовании сырья, технологических приемов и определенного оборудования пороховых заводов.

При этом должен быть гарантирован процесс реассимиляции, то-есть обратимость производства в сравнительно короткий срок с целью сохранения мобилизационных мощностей в полном объеме.

Целесообразно развивать так называемые двойные технологии для получения продукции как военного, так и гражданского назначения.

Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ ПОРОХОВЫХ (ТОПЛИВНЫХ) МАСС

Основными стадиями производства П и ТРТ являются: получение пороховых (топливных) масс (смешение компонентов и реализация физико-химических процессов взаимодействия между ними), а также их переработка (формование или формирование пороховых изделий).

Основные требования, предъявляемые к пороховым (топливным) массам, кратко могут быть сформулированы следующим образом:

- высокая степень однородности (в любом достаточно малом объеме пороховой массы содержание всех компонентов должно соответствовать заданному составу);

- необходимый комплекс реологических характеристик, позволяющий перерабатывать пороховые массы в изделия необходимых форм и размеров при относительно невысоких температурах (как правило, 20-80°C);

- относительно низкая чувствительность к механическим и другим импульсам для обеспечения безопасности получения и переработки пороховых масс;

- седиментационная и агрегативная устойчивость (для пороховых (топливных) масс, содержащих порошкообразные наполнители);

- необходимая "живучесть" ("жизнеспособность") пороховых масс, содержащих способные полимеризоваться и вулканизоваться компоненты, то есть сохранение на исходном уровне реологических свойств в период получения и переработки топливных масс.

На стадии получения пороховых (топливных) масс обеспечивается точная дозировка предварительно подготовленных компонентов, входящих в их составы, а также оптимальный порядок (последовательность) их ввода в аппарат.

Некоторые компоненты смешиваются заранее и затем поступают в основной аппарат. В нем производится тщательное механическое смешение компонентов, и развиваются сложные физико-химические процессы» взаимодействия между ними с образованием различных связей. В результате получается однородная пороховая масса, обладающая необходимым комплексом реологических характеристик.

1.1. Физико-химические процессы, протекающие при получении пороховых масс

При изготовлении П на основе НЦ используются различные пластификаторы, так как непластифицированная нитроцеллюлоза не обладает пластичностью вплоть до температуры вспышки. Сложнейшая задача превращения одной из разновидностей НЦ (пироксилина) в порох впервые была успешно решена в 1883 г. французом Вьелем, который предложил обрабатывать пироксилин спиртоэфирной смесью и получать пороховые массы, затем прессовать пороховые элементы и удалять из них растворитель [11]. Таким образом, Вьель впервые получил бездымный пироксилиновый порох, способный, в отличие от исходного пироксилина, гореть закономерно. Он был значительно мощнее дымного пороха и практически не давал нагара в стволе орудий.

В 1887 г. Альфред Нобель изготовил баллиститный порох на основе НЦ, пластифицированной нитроглицерином (НГЦ) [11]. Последний остается в порохе и в значительной степени формирует его эксплуатационные характеристики.

В 1885 г. Абель и Дьюар создали кордитный порох, используя НГЦ и 1 ацетон (или спиртоэфирную смесь) [11]. Летучий пластификатор впоследствии удалялся из пороховых элементов.

Таким образом, спиртоэфирный растворитель стал использоваться как пластификатор в технологическом процессе получения пироксилиновых порохов.

Известно, что процесс растворения НЦ как высокомолекулярного вещества имеет характерную особенность: на первой стадии взаимодействия НЦ набухает, то есть поглощает пластификатор, например спиртоэфирную смесь (при получении ПП), увеличиваясь по массе и объему. Растворитель смачивает поверхность НЦ и проникает в капиллярную систему. Скорость этих процессов определяется, главным образом, теми же факторами, которые рассматриваются в разделе 2.1 при анализе первых стадий взаимодействия целлюлозы с нитросмесью, то есть большую роль играют поверхностные и капиллярные явления, а именно: чем меньше поверхностное натяжение на границе НЦ-растворитель и растворитель-воздух, а также вязкость растворителя, тем, при прочих равных условиях, быстрее и полнее протекают процессы смачивания и капиллярной пропитки.

Следующей стадией является собственно диффузия спиртоэфирной смеси в НЦ. Она может протекать одновременно с первой и сопровождается взаимодействием функциональных групп макромолекул НЦ с молекулами спиртоэфира с образованием сольватов, что приводит к ослаблению межмолекулярных связей, то есть образуется раствор спиртоэфирной смеси в НЦ. Интенсивность взаимодействия определяется термодинамическим сродством компонентов. В результате всех этих самопроизвольно идущих процессов НЦ приобретает пластические свойства, необходимые для формования пороховых

элементов из пороховых масс.

Известно, что самопроизвольно идущие процессы сопровождаются уменьшением свободной энергии (изобарно-изотермического потенциала O)

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0 \quad (1.1.1)$$

где ΔH и ΔS - изменение энтальпии и энтропии соответственно.

Следовательно, процессу растворения благоприятствуют положительные тепловые эффекты ($\Delta H < 0$) и увеличение энтропии ($\Delta S > 0$). При этом возможно как ограниченное, так и неограниченное набухание полимера (растворение).

Процесс взаимодействия НЦ с полярными растворителями экзотермичен ($\Delta H < 0$). Однако и в этом случае возможно неполное растворение. Если $\Delta H < 0$ (тепло выделяется) и $T \cdot \Delta S > 0$ (энтропия возрастает), то может происходить неограниченное набухание.

Если же $\Delta H < 0$ и $T \cdot \Delta S < 0$, то возможно как неограниченное набухание, так и ограниченное. На первых стадиях смешения, когда наблюдается большой положительный тепловой эффект, еще выполняется условие: $(\Delta H - T \cdot \Delta S) < 0$, ΔH так как велико, а $T \cdot \Delta S$, хотя и отрицательно, но не превышает по абсолютной величине значение ΔH . При этом, естественно, происходит повышение концентрации растворителя в НЦ. Однако при дальнейшем смешении, когда значения ΔH становятся все меньше и меньше, необходимое для смешения неравенство может нарушиться. Молекулы спиртоэфирной смеси взаимодействуют с функциональными группами НЦ и располагаются в фазе НЦ значительно меньшим числом способов, чем в среде себе подобных молекул, поэтому энтропия системы уменьшается. Тогда набухание прекращается, и растворения не произойдет. При производстве пироксилиновых порохов и не нужно получать растворы НЦ в спиртоэфире как это, например, делается при изготовлении лаков, эмалей и других композиций. Необходимо только ввести такое количество растворителя, чтобы прошел процесс пластификации.

Хорошо известно, что универсальным растворителем НЦ различных типов является ацетон. Поэтому на первых этапах производства ПП было предложено использовать в качестве пластификатора не только спиртоэфирную смесь, но и ацетон. Эти работы не получили развития из-за низкой механической прочности получающихся порохов и высокой скорости их горения. Это объясняется тем, что ацетон слишком эффективно и глубоко разрушает надмолекулярную структуру НЦ, которая не восстанавливается в должной степени (оптимальным образом) в процессе удаления растворителя. Вместе с тем, НЦ составляет "костяк" пороха и обеспечивает, наряду с другими характеристиками, физико-механические свойства пороха.

Таким образом, пластифицированная НЦ является концентрированным раствором спиртоэфирной (СПЭ) смеси в НЦ. Эта система характеризуется диаграммой состояния с нижней критической температурой смешения (НКТС), то есть система расслаивается при нагревании. В общем виде такая гипотетическая диаграмма состояния системы НЦ - спиртоэфирная смесь представлена на рис. 1.1.1.

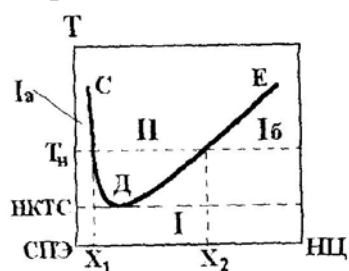


Рис. 1.1.1. Диаграмма взаимного смешения НЦ со спиртоэфирным растворителем

Диаграмма состоит из двух областей: I - область однофазных термодинамически устойчивых растворов; II - область двухфазных термодинамически неустойчивых растворов; Ia - раствор НЦ в спиртоэфире, Ib - раствор спиртоэфира в НЦ (набухшая НЦ). Кривая СДЕ характеризует изменение взаимной растворимости компонентов при повышении или понижении температуры; например, при $T=T_n$ в области Ib имеем раствор спиртоэфира в НЦ, который в точке Xг достигает предельной величины. При последующем увеличении концентрации растворителя система расслаивается на две фазы (область II), из которых одна (Ib) представляет раствор спиртоэфира в НЦ (состава X_2), а другая (Ia) - раствор НЦ в спиртоэфире (состава X_1). При понижении температуры до критического значения (НКТС) наблюдается полное растворение НЦ в спиртоэфирной смеси (I).

НКТС характерна для систем, в которых молекулы компоненте образуют сильные водородные связи, способствующие их смешению. При нагревании эти связи разрушаются тепловым движением, вследствие чего взаимная смешиваемость компонентов ухудшается. НКТС сдвинута I сторону СПЭ и тем больше, чем больше молекулярная масса полимера.

Влияние низких температур на набухание и растворение высокоазотных пироксилинов в спиртоэфирных смесях изучалось довольно подробно.

Установлено, например, что наибольший тепловой эффект взаимодействия пироксилина (с содержанием азота 13,45% и растворимостью в спиртоэфире при 20°C, равной 3,3%) наблюдался тогда, когда соотношение спирта и эфира составляло примерно 30/70. При этом понижение температуры до -24°C приводило к набуханию и диспергированию указанного пироксилина. При комнатной температуре происходило расслоение системы.

Показано, что нижняя критическая температура смешения спиртоэфира и пироксилина возрастала при увеличении активности растворителя.

В полужавоцких условиях пороховую массу получали при комнатной температуре, затем загружали ее в изложницу гидравлического пресса, охлаждали в течение суток до -20°C и прессовали. Установлено, что из одного пироксилина №1 при пониженных температурах можно получить порох вполне удовлетворительного качества.

На последующих стадиях производства, однако, необходимо было создавать определенные оптимальные условия для удаления растворителя, для того чтобы воссоздавать разрушенные растворением нитроцеллюлозы внутри- и межмолекулярные связи в пороховых элементах.

В настоящее время нет общепризнанного механизма растворения НЦ в спиртоэфирной смеси. Одни авторы объясняют совместное действие смесей спирта и эфира большей растворяющей способностью в отношении НЦ продуктов их ассоциации с различными мольными соотношениями, например одна молекула спирта с одной молекулой эфира. Другие предполагают, что НЦ вначале сорбирует лишь один компонент смеси, а образовавшийся сольватный комплекс растворяется в другом компоненте смеси. Высказывается также мнение о том, что для растворения НЦ, являющейся веществом, молекулы которого содержат как полярные, так и неполярные группы, необходим смешанный растворитель с полярными и неполярными компонентами. Существует также точка зрения о том, что смесь

спирта с эфиром наиболее близка к НЦ по критерию равенства параметров растворимости растворителя и полимера.

Различными авторами были проведены многочисленные эксперименты: определялись тепловые эффекты взаимодействия НЦ со спиртоэфирной смесью, измерялось давление набухания и фиксировалось изменение при этом объема, осуществлялись микрофотографические исследования. Было установлено, что для каждого типа НЦ (главным образом, в зависимости от содержания азота) существует свой оптимальный состав растворителя и, наоборот, для спиртоэфирной смеси конкретного состава имеется НЦ с максимальной растворимостью при определенном содержании азота. Эти положения иллюстрируются данными, приведенными на рис. 1.1.2 и в табл. 1.1.1.

Из данных, приведенных в табл. 1.1.1, видно, что теплота сорбции увеличивается при повышении содержания эфира до 60 об.% и далее остается практически постоянной и равной теплоте сорбции чистого эфира. В мольных долях эта композиция отвечает составу: 1 моль спирта и 1 моль эфира. Тепловой эффект не является аддитивной величиной теплот взаимодействия со спиртом и эфиром отдельно. Поэтому предполагают образование в данном случае спиртоэфирных комплексов, которые и взаимодействуют с активными группами НЦ.

Таблица 1.1.1

Тепловые эффекты сорбции нитроцеллюлозой (N = 11,5%) спирта, эфира и их смесей

Содержание компонентов, об.%		Теплота сорбции, Дж/гНЦ
спирт	эфир	
100	0	45,6
80	20	52,8
50	50	58,7
40	60	61,6
25	75	62,0
0	100	61,6

На рис. 1.1.2 показана зависимость растворимости НЦ в спиртоэфирной смеси (состава 1:2) от содержания азота, а на рис. 1.1.3 - от соотношения спирта и эфира в смеси.

Растворимость в спиртоэфире, мас. %

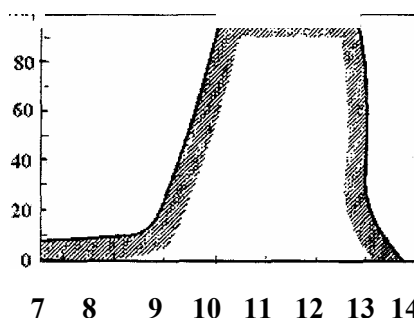


Рис 1.1.2. Влияние содержания азота в ниратах целлюлозы на их растворимость в спиртоэфире (1:2 по объему) при 20°C (по [22])

Содержание азота в НЦ, мас. %

Из приведенных данных видно, что нитроцеллюлозы с содержанием азота менее 8,5% незначительно растворяются. При увеличении N растворимость возрастает до N≈10,5%, а затем (при N≈12,6%) резко падает.

Однако необходимо подчеркнуть, что растворимость НЦ зависит не только от содержания азота, но и от степени полимеризации, температуры и других факторов. Растворимость можно считать интегральной характеристикой НЦ, отражающей комплекс ее физико-химических свойств.

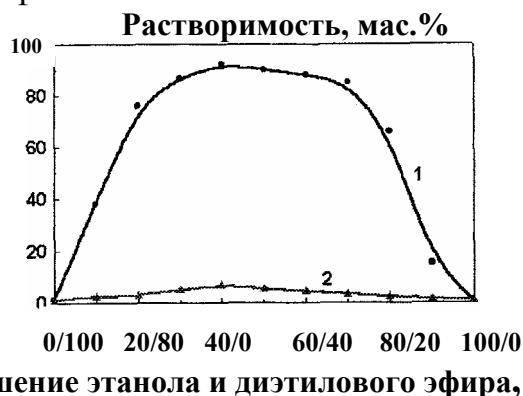


Рис. 1.1.3. Влияние соотношения этанола и диэтилового эфира в спиртоэфирном пластификаторе на растворимость в нем пироксилинов при 20°C:

1 - пироксилин №2 (2П, N=12,1%); 2 - пироксилин №1 (1П, N=13,3%)

Максимальная растворимость 2П и 1П при соотношении этанола и диэтилового эфира 40/60 составляет для данных НЦ соответственно 92,1% и 6,4%.

Необходимо отметить, что реальная пироксилиновая пороховая масса, представляет собой гетерогенную систему, состоящую из слабо набухших волокон пироксилина № 1, соединенных воедино раствором макромолекул пироксилина № 2 (или пироколлодия) в спиртоэфирной смеси. По мнению многих исследователей 1П является в порохе своеобразным наполнителем.

При производстве ПП используют пироксилины, имеющие определенные физико-химические характеристики и обеспечивающие как технологические свойства пороховых масс, так и эксплуатационные характеристики пороха.

Общие партии пироксилинов формируют смешением частных партий 1П и 2П (или пироколлодия).

Пироксилин № 1 под воздействием спиртоэфирной смеси подвергается практически только ограниченному набуханию, в то время как пироксилин № 2 (или пироколлодий) в значительной степени растворяются. Этот раствор, однако, увеличивает и степень набухания пироксилина № 1, видно из данных, приведенных в табл. 1.1.2. Это способствует созданию однородной структуры пороховой массы.

Количество растворителя при производстве ПП различных видов изменяется в пределах 50-160% (по отношению к массе сухого пироксилина при соотношении спирта к эфиру от 40/60 до 60/40 (в зависимости от тип» пироксилина).

Таблица 1.1.2

Влияние пироксилина №2 на набухание пироксилина №1

Концентрация 2П (N=198,3 мл NO/г) в спиртоэфирной смеси (1:1,5), мас.%	Степень набухания 1П см ³ /г
0,0	5,2
1,0	8,4
2,0	10,5

В отличие от производства ПП, при получении баллиститных порохов смешение компонентов (изготовление пороховых масс) производится в водной среде.

Необходимо отметить, что длительное время пороховые массы баллиститного типа получали путем непосредственного смешения сухой НЦ с нитроглицерином. Операция была крайне опасной. Кроме того, получалась очень неоднородная пороховая масса, так как быстрее протекали процессы набухания поверхностных участков волокон НЦ и происходило заплывание капилляров. Это затрудняло проникновение НГЦ вглубь волокон НЦ и равномерное распределение его по всему их объему. При этом необходимо отметить, что в отличие от спиртоэфирной смеси нитроглицерин имеет большую вязкость, меньшую скорость капиллярной пропитки, низкую диффузионную активность и сравнительно невысокое термодинамическое сродство к нитроцеллюлозе.

Следует также подчеркнуть, что, несмотря на указанные преимущества спиртоэфирной смеси, небольшое количество воды (2,7-4,0 мас.%), которая остается после обезвоживания пироксилина спиртом, способствует равномерной его пластификации, так как при этом замедляются процессы набухания поверхностных слоев НЦ и заплывание капилляров. С этой же целью при производстве кордитных порохов из обезвоженного пироксилина № 1 с применением смешанного пластификатора (НГЦ и ацетона) в последний вводят ~ 10 мас.% воды. На фазу получения баллиститной пороховой массы поступает водная взвесь коллоксилина (~10%-я), а затем дозируются (в *определенной последовательности*) все остальные компоненты.

При смешении компонентов пороховой массы в воде происходят сложные многообразные явления - смачивание, капиллярная пропитка, сорбция и растворение (НГЦ в воде, НЦ в НГЦ и НГЦ в НЦ). При этом происходит вытеснение воды с поверхности и из объема волокон НЦ, то есть происходит избирательное смачивание.

Известно, что при избирательном смачивании лучше смачивает твердое тело та жидкость, при растекании которой поверхностная энергия системы уменьшается на большую величину. В нашем случае процесс избирательного смачивания может характеризоваться косинусом краевого угла смачивания ($\cos\theta$) (без учета силы трения, которая препятствует растеканию капли):

$$\cos\theta = (\sigma_{\text{НЦ-вода}} - \sigma_{\text{НЦ-пл}}) / \sigma_{\text{вода-пл}} \quad (1.1.2)$$

где $\sigma_{\text{НЦ-вода}}$ - поверхностное натяжение на границе НЦ-вода;

$\sigma_{\text{НЦ-пл}}$ - поверхностное натяжение на границе НЦ - пластификатор;

$\sigma_{\text{вода-пл}}$ - поверхностное натяжение на границе вода - пластификатор;

Рассмотрим 2 схемы:

1) $\sigma_{\text{НЦ-вода}} > \sigma_{\text{НЦ-пл}}$; $\cos\theta > 0$; $\theta < 90^\circ$; (пластификатор смачивает НЦ);

2) $\sigma_{\text{НЦ-вода}} < \sigma_{\text{НЦ-пл}}$; $\cos\theta < 0$; $\theta > 90^\circ$; (пластификатор не смачивает НЦ).

В системе (НЦ-вода-НГЦ) имеем: $\cos\theta < 0$; $\theta > 90^\circ$ то есть НГЦ плохо смачивает волокна коллоксилина, находящиеся в воде.

Известно, что скорость массопередачи НГЦ внутрь волокна за счет капиллярной пропитки на несколько порядков выше, чем за счет диффузии его в межмакромолекулярные пространства (набухание НЦ). Однако для заплывания капилляров вполне достаточно набухания поверхностного слоя, толщина которого соизмерима с диаметром капилляров; длина же капилляров на 3-5 порядков больше их диаметра. Именно поэтому, несмотря на высокие скорости капиллярной пропитки, заплывание капилляров опережает этот процесс.

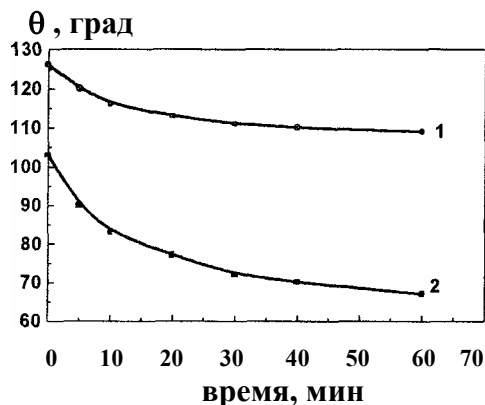


Рис. 1.1.4. Влияние ПАВ на величину краевых углов смачивания (θ) коллоксилина (пронит- рованной бумаги РБ) нитроглицерином в воде при 20°C:

- 1 - НГЦ без ПАВ;
2 - НГЦ + 0,5% ПАВ

В связи с этим, обеспечение оптимальных условий капиллярной пропитки при получении пороховых масс является одним из наиболее реальных способов сокращения времени процесса их "варки", повышения однородности и степени приближения системы к равновесному состоянию. Поэтому целесообразно вводить в НГЦ некоторые добавки, например поверхностно-активные вещества (ПАВ), что приведет к снижению краевого угла смачивания (см. рис. 1.1.4):

$$\sigma_{\text{нц-нц}} < \sigma_{\text{нц-вода}}$$

Вследствие этого произойдет инверсия смачивания и капиллярное давление будет способствовать вытеснению воды из капилляров НЦ.

Среднее расстояние $X_{\text{см}}$ при смачивании внутренней поверхности капилляров НЦ радиусом $r_{\text{нц}}$, проходимое за время t молекулами пластификаторов, имеющими вязкость $\eta_{\text{пл}}$, возрастает при повышении поверхностного натяжения на границе нитроцеллюлоза-вода $\sigma_{\text{нц-вода}}$ и при уменьшении поверхностного натяжения на границе нитроцеллюлоза -пластификатор $\sigma_{\text{нц-пл}}$:

$$X_{\text{пл}} = \sqrt{\frac{t \cdot (\sigma_{\text{нц-вода}} - \sigma_{\text{нц-пл}}) \cdot r_{\text{нц}}}{\eta_{\text{пл}}}} \quad (1.1.3)$$

Для снижения $\eta_{\text{пл}}$ и $\sigma_{\text{нц-пл}}$ можно использовать повышение температуры. Температурное изменение скорости капиллярной пропитки коррелирует с влиянием температуры на так называемый фактор пропитки f , равный отношению времени пропитки определенного объема НЦ водой $t_{\text{воды}}$ ко времени вытеснения воды пластификатором $t_{\text{пл}}$:

$$f = t_{\text{воды}} / t_{\text{пл}}. \quad (1.1.4)$$

Зависимость $f = f(t)$ экстремальна. С повышением температуры сначала наблюдается увеличение фактора пропитки из-за снижения $\eta_{\text{пл}}$ и $\sigma_{\text{нц-пл}}$, а при превышении температуры максимума фактора пропитки T_{fmax} - снижение величины f из-за заплывания капилляров полимера и, как следствие, повышения величины $t_{\text{пл}}$.

T_{fmax} зависит как от свойств пластификатора, так и полимера. Например, для пары НЦ (12%N) - НГЦ этот показатель равен 23°C, а для того же полимера, смачиваемого более диффузионноактивной смесью НГЦ+ДЭГДН (1:1), $T_{\text{fmax}} = 10^\circ\text{C}$.

Изменение содержания азота в НЦ приводит к экстремальному изменению T_{fmax} (рис. 1.1.5), минимальные величины показателя соответствуют полимеру с содержанием азота примерно 12%.

С целью интенсификации изготовления пороховых масс баллиститного типа на стадии смачивания НЦ пластификатором целесообразно проводить процесс

сначала при низкой температуре (не выше T_{fmax} ; 12 - 22°C [23]), а затем - увеличением температуры смешения обеспечить более интенсивное течение диффузионных процессов взаимодействия компонентов.

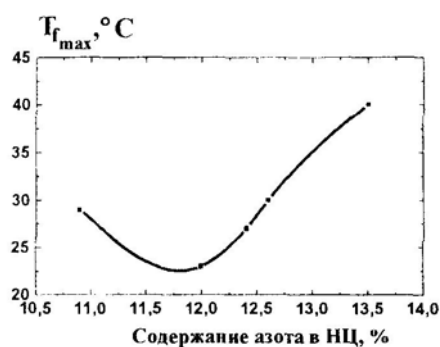


Рис. 1.1.5. Зависимость температуры максимума фактора пропитки нитроцеллюлозы нитроглицерином от содержания азота в полимере

Путь, проходимый 11,5 диффундирующим пластификатором X_d , помимо температуры T , зависит от времени t , вязкости полимера η_{nc} и радиуса частиц пластификатора $r_{пл}$:

$$X_d = \sqrt{\frac{R \cdot T \cdot t}{N \cdot 3 \cdot \eta_{nc} \cdot r_{пл}}} \quad (1.1.5)$$

где R - универсальная газовая постоянная, N - число Авогадро.

Ускорение процесса пластификации на этой стадии обеспечивается, главным образом, повышением температуры (до 77-87°C [23]) и использованием тонкодисперсных эмульсий пластификаторов.

Использование молекулярно-дисперсного пластификатора могло бы обеспечить максимальный эффект, но растворимость в воде нитроэфирных пластификаторов ограничена, и поэтому для исключительно молекулярной сорбции их из водных растворов потребовалось бы использовать модуль «варки» около 1:1000, что нереально. Дозирование в КВВ пластификаторов в виде их растворов в органических растворителях (например, в диэтиловом эфире или в хлористом метиле) способствует лучшему распределению пластификаторов в полимере, но осложняет процесс в целом из-за необходимости обеспечения большей герметичности смешивающего и формующего оборудования, а также проведения дополнительных и длительных операций удаления из пороха и контроля содержания в нём этих легколетучих токсичных, а в случае эфира - пожаро- и взрывоопасных веществ. Таким образом, целесообразно вводить НГЦ в соответствующий аппарат в виде высокодисперсной водной эмульсии.

При реально применяемых модулях смешения (1:5 - 1:10) процесс пластификации ускоряется за счет использования ПАВ и интенсификацией массо-теплообменных процессов путем использования ультразвукового, гидродинамического или электромагнитного воздействия как на компоненты, так и на композицию в целом. Поверхностно-активные вещества оказывают расклинивающее действие на НЦ (увеличивают r_{nc}), обеспечивают стабилизацию эмульсий и суспензий и снижают величину $\sigma_{nc-пл}$.

Известно, что стадия "варки" пороховой массы вносит решающий вклад (~75%) в изменение свободной энергии совмещения коллоксилина с НГЦ. При смешении компонентов в водной среде протекают также процессы частичного растворения в ней НГЦ (растворимость $\approx 1,8$ г/л при $T=20^\circ C$), сорбции молекул НГЦ

поверхностью НЦ и диффузии их в межмолекулярные пространства, что обуславливает набухание НЦ. При этом концентрация НГЦ в воде убывает, и растворяются новые порции капельно-жидкого НГЦ. Кроме того, на поверхности его соприкосновения с волокнами происходит также частичное растворение НЦ в НГЦ. Таким образом, процессы взаимодействия НГЦ с НЦ в водной среде очень многообразны.

С учётом вышеизложенного представляется целесообразным использовать двухступенчатый способ "варки": на первой стадии провести смешение компонентов без нагрева для обеспечения высокой скорости транспортировки НГЦ внутрь волокна капиллярной пропиткой, достигнуть однородного распределения НГЦ по объёму, увеличить общую поверхность контакта НГЦ с НЦ и уменьшить толщину диффузионного слоя.

На второй ступени целесообразно повысить температуру и создать наиболее благоприятные условия для стадии диффузионного взаимодействия НГЦ с НЦ. Скорость молекулярной диффузии $v_{дифф}$ нитроглицерина в может быть выражена уравнением:

$$V_{дифф} = \frac{D \cdot S \cdot \Delta c}{l} \quad (1.1.6)$$

где D - коэффициент диффузии; S - площадь диффузии; Δc - градиент концентрации НГЦ; l - толщина диффузионного слоя.

В этом случае не потребуется длительного процесса «созревания» пороховой массы перераспределением НГЦ по массе волокон Н (десорбцией НГЦ в воду с волокон, содержащих большое его количество, последующий сорбцией волокнами с меньшим его содержанием).

Таким образом, положительная роль воды при получении пороховых масс баллистического типа сводится к тому, что она:

- способствует более равномерному распределению НГЦ по всему объёму волокна;
- обеспечивает частичное растворение в ней НГЦ и делает возможной молекулярную сорбцию нитроглицерина нитроцеллюлозой из водных растворов НГЦ; проникновение его в наиболее узкие капилляры и меж макромолекулярные пространства, то есть обеспечивает более равномерное распределение НГЦ и облегчает процессы пластификации НЦ;
- способствует перераспределению НГЦ между волокнами НЦ обогащенными и обедненными пластификатором, что повышает однородность пороховых масс;
- обеспечивает безопасность процесса смешения компонентов.

Однако вода препятствует окончательному процессу пластификации, поэтому она удаляется из пороховой массы на последующих стадиях производства.

Остановимся теперь кратко на термодинамическом аспекте взаимодействия НЦ (коллоксилина) с основным пластификатором - нитроглицерином.

Важнейшей характеристикой порохов является их термодинамическая устойчивость, то есть способность пороха сохранять заданный фазовый состав в температурном диапазоне его изготовления и эксплуатации. С термодинамической устойчивостью тесно связано понятие "термодинамическая совместимость компонентов" и ее предел - максимально возможное количество пластификатора

(или другого растворимого в полимере компонента), которое можно ввести в состав пороха без потери его термодинамической устойчивости.

Нарушение устойчивости может проявляться в виде образования жидкой фазы пластификатора на поверхности заряда (выпотевание или *эксудация*). При температурах ниже температуры плавления компонентов, выделяющихся при фазовом распаде, на поверхности заряда образуется кристаллический налет (явление *выцветания*). Изменение фазового состояния и структуры пороха может сопровождаться изменением плотности, физико-механических и других его характеристик.

Оценка термодинамической устойчивости порохов проводится на этапах разработки рецептурного состава и связана с выдачей рекомендаций по обеспечению фазовой стабильности в заданном температурном диапазоне. Наиболее надежный метод оценки устойчивости заключается в построении диаграмм состояния, описывающих термодинамические условия сосуществования фаз. Для многокомпонентных энергетических составов, прежде всего, определяют диаграмму состояния двухкомпонентной системы полимер-пластификатор, то есть проводят предварительный выбор состава связующего энергетического материала. В дальнейшем этот состав уточняется с учетом возможного влияния на фазовое равновесие других компонентов рецептуры (наполнителей, катализаторов и стабилизатор горения и других).

Определение термодинамических условий (состава, температуры, давления), при которых возможен фазовый распад, проводят с помощью различных методов, позволяющих зарегистрировать процесс фазового превращения. Кроме состава, на предел совместимости влияют различив факторы как на стадии получения пороховой массы, так и ее переработки: так, например, при «горячей варке» пороховой массы (50°C) предел совместимости НГЦ составляет - 60 мас.%; при введении НГЦ через активный растворитель (ацетон) величина этого показателя достигает 75 мас.%.

До настоящего времени не решена задача прогнозирования устойчивости зарядов в напряженно-деформированном состоянии. Неоднородное механическое поле в заряде может приводить к изменению химических потенциалов и, таким образом, способствовать возникновению диффузионных потоков, приводящих к перераспределению растворенных низкомолекулярных компонентов в объеме заряда.

Универсальной диаграммы состояния не существует. На рис.1.1.6 приводится диаграмма состояния двухкомпонентной системы НЦ - НГЦ для образцов, полученных в определенных условиях "варки" и вальцевания. На ее примере рассматриваются возможные варианты взаимодействия основных компонентов баллистических порохов - НЦ и НГЦ.

Ранее уже отмечалось, что самопроизвольно идущие процессы взаимодействия полярных полимеров с полярными растворителями и образование растворов сопровождаются уменьшением величины G - свободной энергии (изобарно-изотермического потенциала).

При совмещении НЦ (коллоксилина) с НГЦ, так же как и со спиртоэфирной смесью, выполняются условия: $\Delta H < 0$; $T \cdot \Delta S < 0$.

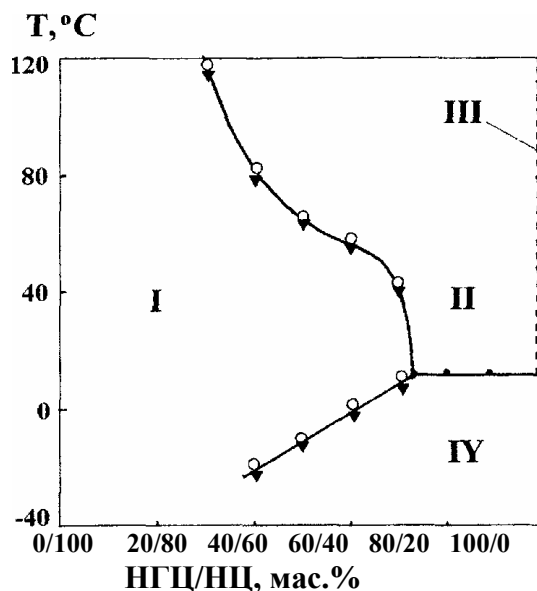


Рис. 1.1.6. Диаграмма фазового состояния системы НЦ - НГЦ [90]

Фактором, определяющим процесс смешения, является энергетическое взаимодействие молекул НГЦ с коллоксилином ($\Delta H < 0$), проявляющееся во всей концентрационной области однофазности. Отрицательное значение энтропийного члена ($T \cdot \Delta S$) во всей области однофазности связано с явлением сольватации полимера пластификатором.

Механизм возникновения и природа межмолекулярных связей НЦ - НГЦ сравнительно мало изучены. Определяющую роль в этом процессе, несомненно, играют водородные связи и диполь-дипольное взаимодействие. Энергия Н-связей и диполь-дипольное взаимодействие уменьшаются с ростом температуры, поэтому ясна и зависимость свободной энергии смешения от температуры.

Анализ термодинамических параметров смешения системы НЦ - НГЦ приводит к выводу об ограниченной совместимости компонентов и ухудшении совместимости с ростом температуры.

Диаграмма включает четыре температурно-концентрационные области:

I- область однофазного раствора НГЦ в НЦ;

II - область сосуществования двух фаз (раствора НГЦ в НЦ и разбавленного раствора НЦ в НГЦ);

III - однофазный раствор НЦ в НГЦ, содержание НЦ в котором менее 1 %. Область **IV** характеризует условия сосуществования раствора НГЦ в НЦ кристаллического НГЦ. Область **IV** реализуется не всегда, так как для этих систем характерна большая склонность к переохлаждению.

Эта диаграмма отличается от рассмотренной ранее (см. рис.1.1) только тем, что НГЦ, в отличие от спиртоэфирной смеси, кристаллизует при температуре ниже $T_{пл}$ ($\sim 13^\circ\text{C}$), и поэтому нижняя критическая, температура смешения не реализуется на практике, так как термодинамически более выгоден процесс кристаллизации НГЦ.

Из диаграммы фазового состояния следует вывод о возможно ухудшения термодинамической устойчивости системы как при повышении температур ($T > T_{пл \text{ НГЦ}}$), так и при ее понижении ($T < T_{пл \text{ НГЦ}}$). В первом случае имеет место расслоение системы по типу обычного аморфного расслоения полимерного раствора. Во втором, нарушение термодинамической устойчивости обусловлено тем, что при $T < T_{пл \text{ НГЦ}}$ термодинамически бол устойчивым состоянием НГЦ является

кристаллическое, а не раствор НГЦ в НЦ.

Вывод о влиянии температуры на термодинамическую устойчивость согласуется с известными наблюдениями случаев эксудации в динамитах ;

порохах; например, эксудация в динамитах возможна как в условиях и хранения при повышенных температурах, так и при замораживании последующим оттаиванием.

Необходимо подчеркнуть, что приведенная на рис. 1.1.6 диаграмм состояния характеризует условия термодинамического равновесия фаз.

В реальных же случаях, особенно для высоковязких пластифицированных полимеров (в том числе и НЦ), термодинамическое равновесие, как правило, полностью не реализуется. Поэтому в порохах, содержащих до 60 мас.% НГЦ, его кристаллизация практически не имеет места. Одной из основных причин торможения кристаллизации НГЦ в порохах является то, что при понижении температуры происходит стеклование пластифицированной НЦ.

Исходя из требований обеспечения термодинамической устойчивости баллистических порохов в широком диапазоне температур, содержание НГЦ в их составах обычно не превышает 60 мас.%.

При введении порошкообразных наполнителей (металлов, их оксидов, селитры и других) может изменяться структура граничного полимерного слоя на их поверхности, уменьшаться его подвижность, снижаться совместимость и термодинамическая устойчивость системы.

Гексоген, наоборот, увеличивает термодинамическую устойчивость; он частично растворяется в НГЦ, является дополнительным пластификатором, повышающим сродство последнего к НЦ.

1.2. Реологические свойства пороховых (топливных) масс и их взаимосвязь со способами производства изделий [4, 24-35]

Реология (от греческого *rheos* - течение, поток и *logos* - учение) - наука обо всех аспектах деформирования реальных сплошных сред под влиянием приложенных напряжений.

Пороховые или топливные массы, представляющие собой энерго-насыщенные полимерные композиционные материалы на основе различных связующих (пластифицированных эфиров целлюлозы, каучуков и других полимеров), содержащие различные наполнители, подчиняются закономерностям, характерным для деформирования полимер находящихся в вязкотекучем и высокоэластическом состоянии.

Для прогнозирования оптимальных режимов переработки материалов получения качественных изделий необходимо изучать комплекс реологических свойств, связанных как с внутренним, так и с внешним трением. Знание основных закономерностей поведения материалов позволит также направленно регулировать реологические свойства композиций за счет изменения их рецептуры, выбора оптимальных температурно-пьеzo-временных режимов формования, оптимальной конструкции прессинструмента и других факторов.

1.2.1. Вязкость при сдвиговом течении энергонасыщенных полимерных композиций

Процесс деформирования пороховых масс сопровождается структурными превращениями и изменением их реологических свойств. Знание температурно-пьеzo-скоростных зависимостей реологических свойств дает возможность применять научно-обоснованные методы расчета технологических режимов переработки, прогнозировать оптимальные условия, рассчитывать и конструировать более совершенные аппараты переработки. Изучение реологических свойств, кроме того, позволяет получить важную информацию о структурных особенностях материалов.

Переработка пороховых и топливных масс в готовые изделия осуществляется в зависимости от уровня их реологических свойств различными методами: свободного литья; литья под давлением; проходного прессования; намотки; штамповки и другими.

Первые три метода являются основными, при этом перерабатываемые композиции должны иметь уровень вязкости соответственно:

$$10^2 \dots 6 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}, 10^3 \dots 10^5 \text{ Па}\cdot\text{с}; 10^6 \dots 10^{11} \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

Условный предел текучести литьевых композиций при этом составляет соответственно:

$$\tau_0 \leq 0,5 \text{ кПа}; 6 \text{ кПа} < \tau_0 < 0,5 \text{ кПа}.$$

Различают условный ($\tau_{\text{усл}}$, τ_0) и истинный (τ_t) пределы текучести (рис. 1.2.1). Если течение полимерного композита реализуется только после преодоления реального сопротивления деформированию (например, на разрушение поперечных химических связей сшитого полимера или на разрыв связей наполнитель-полимер), тогда имеют дело с *истинным пределом текучести*.

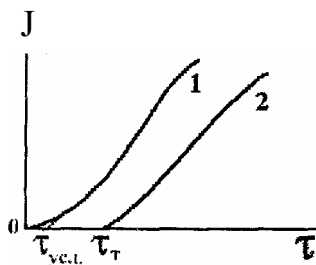


Рис. 1.2.1. Кривые течения полимерных материалов, имеющих истинный 2 и условный 1 пределы текучести

В ряде случаев для инженерных расчетов пренебрегают течением на начальном участке кривой (когда экспериментально сложно измерить малые, но не равные нулю, величины скоростей сдвига, соответствующие малым напряжениям сдвига).

В этом случае оперируют *условным пределом текучести*. Формально кривые течения в обоих случаях могут быть описаны одинаковым уравнением Балкли-Гершеля (1.2.3 на с. 50).

Свободным литьем и литьем под давлением перерабатывают топливные массы, пастообразные и пластизольные композиции, методом проходного прессования - баллиститные, пироксилиновые, некоторые виды смесевых топливных масс, пиропороховых и пожаротушающих топливных композиций.

При переработке методами литья нормальный режим формования - течение массы относительно внутренних стенок формующего инструмента, то есть взаимно перемещающимися являются отдельные кинетические единицы течения при сохранении сплошности материала, а скорость движения слоев, непосредственно прилегающих к стенкам, равна нулю. В этом случае силы вязкого сопротивления при течении материала (а внутреннего трения τ) меньше касательных напряжений на

границе материала со стенкой (сил внешнего трения τ_{μ}).

При переработке композиций методом проходного прессования высокая вязкость и использование специальных технологических добавок обуславливают преимущественное скольжение материалов. В этом ел) слои массы, прилегающие к стенкам формующего инструмента, скользят его поверхности, в то время как в объеме материала реализуются процессы пластической деформации, в отсутствие которых невозможно обеспечить необходимой степени протекание процессов аутогезии отдельных час формируемого материала и получение качественных изделий. Для прогнозирования оптимальных режимов переработки таких композиций важны процессы, связанные как с внутренним, так и с внешним трением [31]

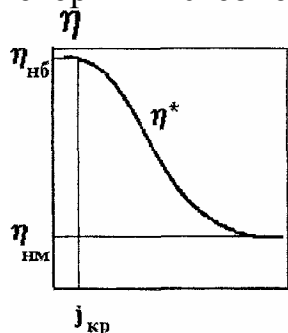


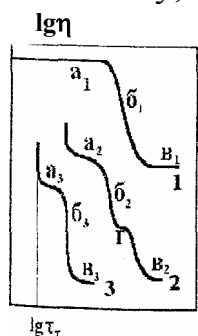
Рис. 1.2.2. Типичная кривая зависимости вязкости η пороховых (топливных) масс от скорости сдвига j

При деформировании пороховых (топливных) композиций наблюдается, как правило, сложная S - образная зависимость вязкости η от скорости сдвига j (рис. 1.2.2). В области $j < j_{кр}$ материалы ведут себя как ньютоновские с наибольшей ньютоновской вязкостью практически неразрушенной структуры $\eta_{нб}$; при $j > j_{кр}$ эффективная вязкость η снижается при возрастании скорости сдвига, что обусловлено разрушением структуры и явлениями механической релаксации, а в случае топливных масс - также явления ориентации частиц дисперсной фазы наполнителей и изменением степени агрегации.

Таким образом, большинство пороховых топливных композиций ведут себя в этом случае как *псевдопластичные* аномальновязкие материалы. При высоких скоростях сдвига может наблюдаться участок течения с наименьшей ньютоновской вязкостью практически разрушенной структуры $\eta_{нм}$. Реализация этого участка течения не всегда возможна, особенно для высоковязких композиций из-за невозможности обеспечения изотермичности при высоких скоростях сдвига.

Для некоторых видов пластизольных топливных масс может наблюдаться возрастание вязкости при повышении интенсивности внешнего механического воздействия. Такой вид аномалии течения называется *дилатансией*.

Кривые течения, подобные приведенной на рис. 1.2.2, а также 1 на рис. 1.2.3, характерны для так называемых *жидкообразных* дисперсных и высокомолекулярных систем. Для них характерно отсутствие предела текучести, то есть любому, не равному нулю напряжению сдвига τ , соответствует не равная нулю



скорость сдвига j .

В отличие от них для *твердообразных* дисперсных систем характерно наличие истинного предела текучести τ_t (кривые 2, 3 на рис. 1.2.3), лишь превышение которого обеспечивает появление течения материала. Подобные реологические кривые характерны для высоконаполненных топливных масс.

Рис.1.2.3. Типичные полные реологические кривые течения полимерных композитов[24, 25]:

1 - упруговязкие (жидкообразные) системы без предела текучести;

2 - твердообразная структурированная система с различными монодисперсными наполнителями, процесс течения которой сопровождается локальным разрывом сплошности [25];

2, 3 - упруговязкопластичные (твёрдообразные) структурированные дисперсные системы, имеющие предел текучести τ_T ;

a_1, a_2, a_3 - участок наибольшей ньютоновской $\tau_{нб}$ вязкости практически неразрушенной структуры; b_1, b_2, b_3 - участок эффективной вязкости η^* ; V_1, V_2, V_3 - участок наименьшей ньютоновской вязкости ($\tau_{нм}$) практически разрушенной структуры; γ - участок течения с локальным разрывом сплошности.

Эффективная вязкость η^* зависит не только от рецептура особенностей композиций (молекулярной массы и ММР полимерного связующего, количества и качества пластификаторов, наполнителей технологических, отверждающих, каталитических и других добавок), также и от температурно-пьеzo-скоростных режимов их деформирования.

При одномерном течении основная реологическая характеристика материалов (реологическое уравнение состояния) для наиболее протяженного участка эффективной вязкости чаще всего представляется виде степенной зависимости Оствальда де Виля:

$$j = K \cdot \tau^n \text{ или } j = K_1 \cdot j^m \quad (1.2.1)$$

где $n = n(T, P)$; $m = m(T, P)$ - индекс или степень аномалии вязкого течём $n = 1/m$; $K = K(T, P)$ - коэффициент податливости; K_1 - коэффициент консистенции; $K_1 = (1/K)^{1/n}$ K и K_1 связаны с вязкостью:

$$\eta^* = (1/K)^{1/n} \cdot j^{(1-n)/n}; \eta^* = K_1 \cdot j^{m-1} = K_1 \cdot j^{(1-n)/n} \quad (1.2.2)$$

Для материалов, имеющих предел текучести, основной реологической характеристикой является уравнение Балкли-Гершеля:

$$j = K \cdot (\tau - \tau_T) \quad (1.2.3)$$

Для описания кривой течения, охватывающей участок наибольшей ньютоновской и эффективной вязкостей используются уравнения:

$$j = \tau(1 + C \cdot \tau^{n-1})/\eta_{нб}; \quad (1.2.4)$$

$$j = \tau \cdot \exp(\beta \cdot \tau)/\eta_{нб}. \quad (1.2.5)$$

Здесь C, β, A - постоянные, зависящие от природы полимера. Полную реологическую кривую можно описать уравнениями:

$$\eta = \eta_{нб} + [(\eta_{нб} - \eta_{нм})/(1 + \{\tau/A\}^2)] \quad (1.2.6)$$

$$\eta_{нб}/\eta^* = 1 + C_1 \cdot (j \cdot \eta_{нб})^{0,355} + C_2 \cdot (j \cdot \eta_{нб})^{0,71}. \quad (1.2.7)$$

$$\eta^* = A \cdot \exp \left\{ \frac{[E - a \cdot \tau - b \cdot C_{пл}^m + d \cdot M_w^p + e \cdot C_{нап}^q + f \cdot P^k]}{R \cdot T} \right\} \quad (1.2.8)$$

где E - энергия активации вязкого течения, τ - напряжение сдвига, $C_{пл}$, $C_{нап}$ - содержание пластификатора и наполнителей в композиции, M_w - молекулярная масса полимерного связующего, P - давление всестороннего сжатия, R - универсальная газовая постоянная, T - температура, $A, a, b, dl, m, p, q, f, k$ - постоянные, зависящие от структурных особенностей композиции и природы ее компонентов.

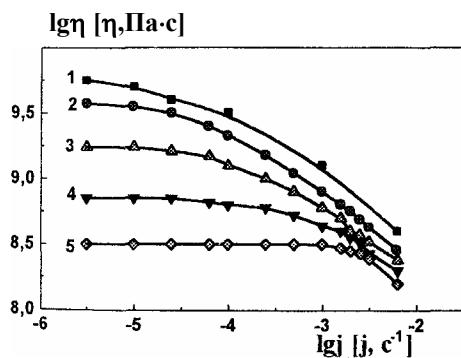


Рис. 1.2.4. Кривые течения при 80°C композиции НГЦ/НЦ-12 при соотношении пластификатора и полимера:

- 1 - 40/60;
- 2-45/55;
- 3 - 50/50;
- 4 - 55/45;
- 5 - 60/40

Полимерной основой пироксилиновых, баллиститных, кордитных, сферических и пиропороховых композиций является нитроцеллюлоза.

Рассмотрим влияние некоторых факторов на особенности реологического поведения композиций на основе этого полимера.

Из данных рис. 1.2.4 - 1.2.6 следует, что кривые течения композиций на основе НЦ, пластифицированной НГЦ, ДБФ или формалем глицерина (ФГ), характеризуются участком наибольшей ньютоновской вязкости в области малых скоростей сдвига и участком эффективной вязкости при $j > j_{кр}$ (см. рис. 1.2.2), величина $j_{кр}$ определяется особенностями и содержанием полимера, так и пластификатора.

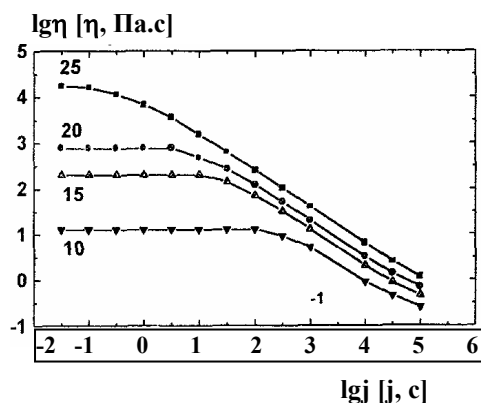


Рис. 1.2.5. Кривые течения композиций НЦ-12,1 - ДБФ (80°C)

(цифры у кривых - содержание полимера d образцах, мас. %)

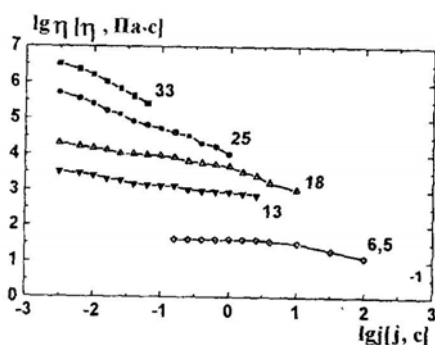


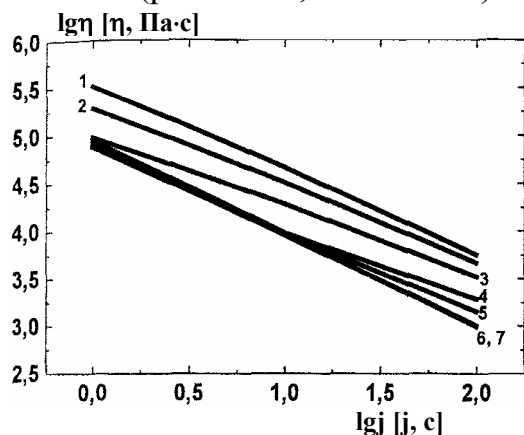
Рис. 1.2.6. Кривые течения композиций НЦ-12,1 - ФГ[35] (25°C)

(цифры у кривых - содержание полимера в образцах, мас. %)

Из рис. 1.2.4 - 1.2.6 видно также, что структурные особенности композиций проявляются в большей степени в области малых скоростей сдвига ($j < j_{кр}$) при увеличении интенсивности силового воздействия, что приводит к разрушению исходной структуры, различие величин вязкости образцов уменьшается. Качественно такое же явление наблюдается при разрушении структуры полимера и другими способами - нагревом, пластификацией, использованием полимера с меньшей молекулярной массой и другими (см.

уравнение 1.2.8). В результате снижаются $[\tau_{нб}]$ и $[\tau]$ возрастает величина $j_{кр}$, то есть уменьшается характеристическое время релаксации материала.

В работе [33] на примере баллиститных композиций показано, что реологические свойства составов при прочих равных условиях зависят от способа их изготовления (рис. 1.2.7, табл. 1.2.1).



Образцы получены с использованием:
 1 – смеси ацетона с этанолом;
 2 – этилацетата;
 3 – смеси эфира с этанолом;
 4 – этанола;
 5 – эфира;
 6 – воды;
 7 – гептана

Рис. 1.2.7. Влияние особенностей изготовления композиций' (44 мас. % НЦ, 54 мас.% НГЦ, 2 мас.% -диэтилдифенилмочевины) на кривые их течения при 70°C [33]

Материалы, полученные с использованием воды, гептана, эфира, этанола и смеси эфира с этанолом, сохраняли волокнистую структуру, а при использовании смеси ацетона и этанола или этилацетата - представляли собой, соответственно, однородные, хорошо и умеренно желатинированные образцы [33].

Таблица 1.2.1

Влияние особенностей изготовления композиций (44 мас.% НЦ, 54 мас.% НГЦ, 2 мас.% *сим*-дизтилдифенилмочевины) на величину их эффективной вязкости ($j = 1 \text{ с}^{-1}$) [по 33]

Вспомогательная среда при смешении	Модуль (среда/НЦ)	Остаточные летучие, %	$\eta^* \cdot 10^4$, Па·с
Вода	2,33	0,30	7,5
Гептан	2,33	0,25	7,8
Эфир	2,33	0,50	8,2
Этанол	2,33	0,20	8,7
Эфир/этанол (68/32)	0,25	0,20	9,4
Этилацетат	1,22	0,57	19,0
Ацетон/этанол (44/56)	1,50	0,86	32,5

Энергия активации вязкого течения нитроцеллюлозных композиций определяется как степень этерификации полимера (рис. 1.2.8), так содержанием полимера в модельных композициях (рис. 1.2.9,6).

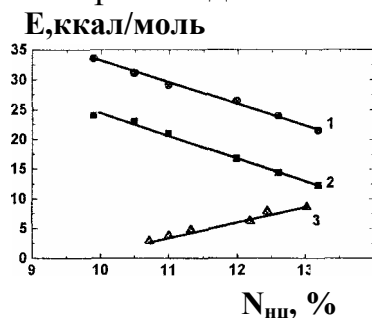
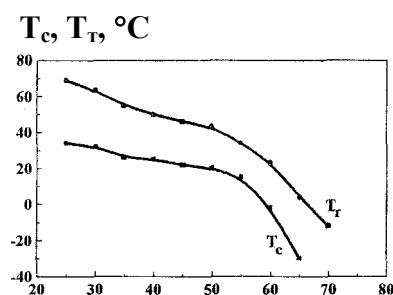
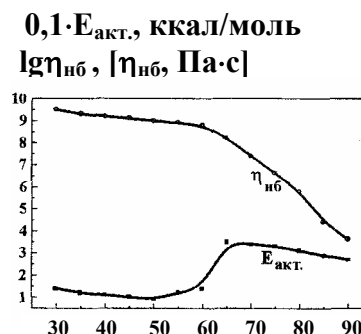


Рис.1.2.8. Влияние содержания азота в НЦ величину энергии активации вязкого течения ее композиций:

1-НЦ/НГЦ(18/82);
 2-НЦ/ДБФ(18/82);
 3-НЦ/ФГ (18/82) [35]



Содержание НГЦ в кочшпици и (НГЦ+НЦ), масс. %



Содержание НГЦ в композиции (НГЦ+НЦ), масс. %

Рис. 1.2.9. Влияние содержания НГЦ в двухкомпонентных образцах на:

(а)-температуру структурного стеклования T_c ; температуру текучести T_l ;

(б) - наибольшую ньютоновскую вязкость η_{nb} ; энергию активации вязкого течения $E_{акт}$

Уменьшение количества прочных внутри- и межмолекулярных водородных связей является, по-видимому, причиной снижения энергии активации течения композиций НЦ-ДБФ и НЦ-НГЦ при увеличении содержания азота в НЦ (кривые 1, 2 на рис. 1.2.8).

На величину энергетического барьера течения $E_{акт}$ НЦ композиций с более активным пластификатором, по мнению Г.Н. Марченко и Л.В.Забелин [35], оказывает определяющее влияние увеличение размеров молекулярно кинетических единиц при замене гидроксильных групп (-ОН) на более объемные нитроэфирные (-ONO₂), следствием чего в этом случае является повышение $E_{акт}$ при использовании более высоконитрованных препаратов НЦ (кривая 3 на рис. 1.2.8).

НГЦ является для НЦ недостаточно активным пластификатором - даже в 2%-м нитроглицериновом растворе высокомолекулярной ($M_n=250000$) НЦ-12,47, по данным Б. Еноксона [34], сохраняется фибриллярная структура полимера (рис. 1.2.10).

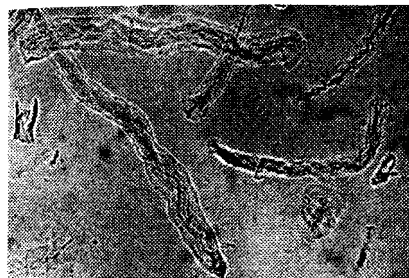


Рис. 1.2.10. Волокна НЦ в НГЦ через два месяца после приготовления 2%-го раствора [34] (содержание азота в НЦ равно 12,47%; увеличение $\times 150$)

Вероятно, возрастанием доли взаимного проскальзывания набухших фибрилл НЦ, которое слабо зависит от температуры, можно объяснить снижение энергии активации процесса течения при повышении концентрации полимера (рис. 1.2.9.). При содержании полимера более 35-45% наблюдается не только снижение энергии активации процесса, но и замедление темпа роста температур стеклования, текучести и наибольшей ньютоновской вязкости (рис. 1.2.9).

Использование смазок, облегчающих скольжение набухших фибрилл НЦ, обуславливает снижение энергии активации процесса. Например, величина энергии активации процесса течения композиции типа "Н" (см. табл.2.3.5) без технологических добавок, а также подобного образца, но содержащего 1% вазелинового масла, и композиции с 0,1 % стеариновой кислоты составляет соответственно: 56,1; 37,2; 15,5 кДж/моль.

Введение в баллиститную композицию различных стеаратов приводит к снижению ее вязкости, особенно в области практически неразрушенной структуры η_{nb} (рис. 1.2.11), где кинетическими единицами течения являете надмолекулярные образования (набухшие в НГЦ макрофибриллы НЦ).

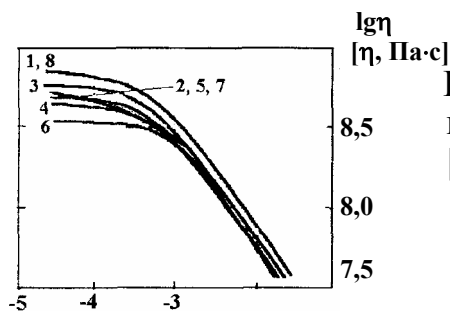


Рис.1.2.11. Влияние стеаратов металлов на вязкость модельной композит [т1, Па.с] НГЦ/НЦ (55/45) ($T=80^\circ\text{C}$):

1 - без добавок;

2 - 0,01% StPb;

3 - 0,01% StFe;

4 - 0,01% StMg;

5 - 0,01% StMn;

6 - 0,01% StCu;

7 - 0,01% StCa;

8 - 0,01% StZn

Реальное существование в полимерах спектра структур (валентны углов и связей, звеньев, макромолекул, надмолекулярных образований] различной сложности, имеющих различные времена релаксации θ_i которого можно рассматривать как средние времена жизни соответствующих элементов структуры в определенной конформации), является физической предпосылкой существования спектров времен релаксации таких материалов.

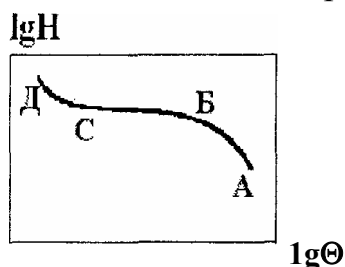


Рис. 1.2.12. Спектр времен релаксации полимеров:

АБ - ветвь текучести;

ВС — плато высокоэластичности;

СД — переход к механическому стеклованию

Спектр выражают в виде функции распределения релаксационного модуля H по временам релаксации θ и графически представляют в билогарифмических координатах (рис. 1.2.12).

Релаксационный спектр - наиболее обобщающая реологическая характеристика материала, позволяющая рассчитывать зависимость вязкости, нормальных напряжений, модулей упругости и потерь от скорости сдвига и круговой частоты.

Степень аномалии вязкого течения (индекс течения) n является мерой структурирования композиций, сложности надмолекулярных образований (для ненаполненных образцов).

Возрастание этой характеристики, при увеличении молекулярной массы набухшей НЦ (табл.1.2.2, рис.1.2.13) или при повышении концентрации полимера в композиции (рис.1.2.4 - 1.2.6, 1.2.13, 1.2.14), коррелирует с расширением длинновременной части релаксационных спектров таких композиций.

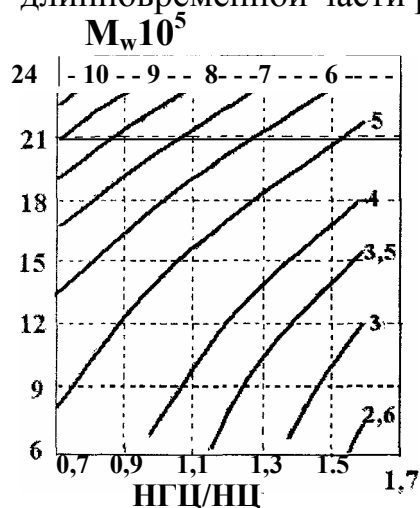


Рис.1.2.13. Зависимость степени аномалии вязкого течения n композиций НГЦ/НЦ от молекулярной массы НЦ и соотношения пластификатора с полимером ($T = 80^\circ\text{C}$);

цифры у кривых - величина n

Таблица 1.2.2

Зависимость индекса течения композиции НГЦ/НЦ (47/53) от молекулярной массы полимера по [32], $T=80^{\circ}\text{C}$

M_w нитроцеллюлозы НЦ-12	n
65000	3,28
90000	3,57
111000	4,00
139000	4,35
156000	4,55
180000	5,13
195000	6,45
240000	8,33

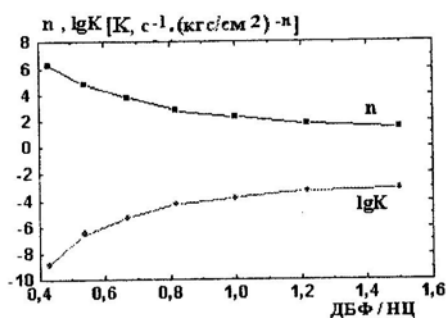


Рис. 1.2.14. Зависимость констант степенного закона течения композиций ДБФ/НЦ от соотношения пластификатора и полимера (80°C)

Во всех случаях для ненаполненных композиций более сложной структуре, отвечающей большим размерам кинетических единиц течения, соответствуют большие значения наибольшей $\eta_{\text{нб}}$ и эффективной η^* вязкостей, большая степень аномалии вязкого течения n , меньшая податливость K , большая ширина плато высокоэластичности релаксационного спектра и большие величины присадки Δ .

Любые рецептурно-технологические изменения, способствующие усложнению структуры композиций (понижение температуры, повышение давления всестороннего сжатия, увеличение молекулярной массы полимерного связующего или содержания наполнителя, уменьшен количества пластификатора и другие) обуславливают увеличение степени аномалии вязкого течения n и одновременно - понижение податливости при их течения (K) (рис.1.2.16, 1.2.17, 1.2.20), все воздействия, приводящие разрушению структуры - вызывают обратное изменение констант степенно закона течения.

Практически важно при этом, что, учитывая взаимосвязь K и n (рис. 1.2.15), можно характеризовать особенности течения композиций величиной одного из этих показателей, например параметром n

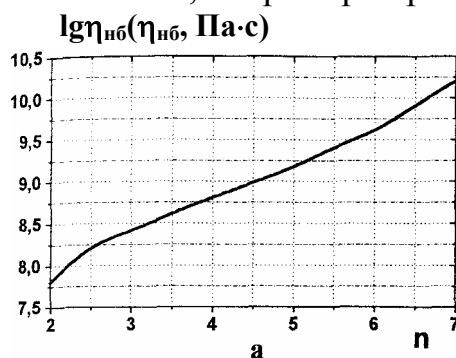


Рис. 1.2.15. Взаимосвязь наибольшей ньютоновской вязкости (a) и податливости $< 6 \rangle$ со степенью аномалии вязкого течения модельных баллистических композиций ($T=80^{\circ}\text{C}$)

$\lg K(K, c^{-1}(\text{кгс/см}^2)^{-n})$

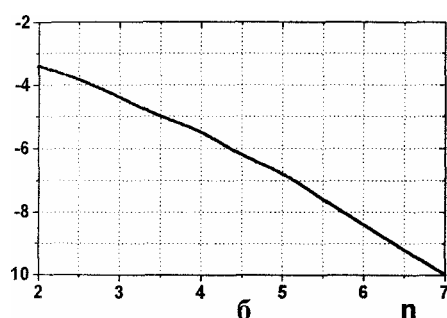


Таблица 1.2.3

Влияние сферических дисперсных алюминиево-магниевого порошков на реологические характеристики модельных композиций на основе НГЦ/НЦ (50/50)

Вид наполнителя *	Содержание Mg в сплаве, %	LgK	n
без наполнителя	-	-6.8	4.9
АСД-1	0	-8.4	5.7
АМЛ-5	5	-8.4	5.8
АМД-6	6	-9.5	6.5
АМД-7	7	-10.0	7.0
АМД-10	10	-7.6	5.5
1 АМЛ-50	50	-8.2	5.9

*АСД - алюминиевый порошок; АМД-5, АМД-6, АМД-7, АМД-10, АМД-50 - порошки алюминиево-магниевого сплавов, содержащих соответственно 5; 6; 7; 10; 50 мас.% магния.

Наполнение композиций приводит к их дополнительному структурированию, что обуславливает повышение степени аномалии вязкотечения n , а также снижение податливости K (рис.1.2.16, 1.2.17 и 1.2.20, табл. 1.2.3).

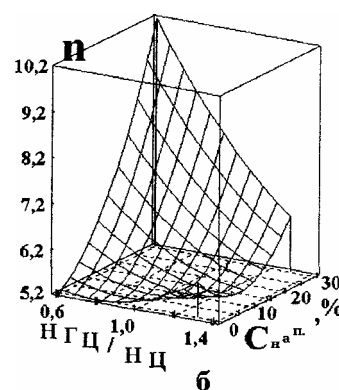
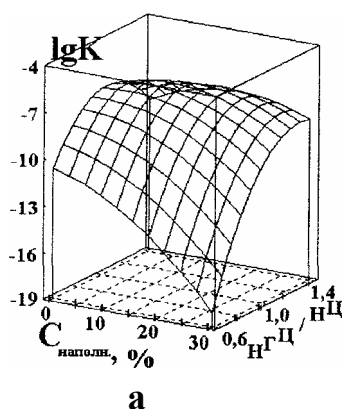


Рис. 1.2.16. Влияние соотношения пластификатор/полимер и содержания наполнителя $C_{\text{нап}}$ на податливость (а) и степень аномалии вязкого течения (б) модельных композиций в основе НЦ-12, пластифицированной НГЦ

Качественно аналогичное влияние оказывают наполнители ней реологические характеристики пиропороховых композиций на основе нитрата целлюлозы, пластифицированного смесью (НГЦ+ДЭГДН) (рис. 1.2.17). Видно, что, несмотря на различие в химической природе неорганических наполнителей (солей стронция, бария, меди, натрия, обеспечивающих различие цветности продуктов горения этих

пиропороховых композиций), увеличение их общего количества в композиции приводит к повышению величины n и снижению K образцов.

Неактивные наполнители (мел, каолин и другие) образуют в массе полимера дисперсную фазу в виде изолированных частиц или их агрегатов. Активные наполнители ведут себя так только при малых концентрациях, например, сажа образует непрерывную структуру уже при объемной концентрации 10-15%.

Свойства наполненного полимерного материала определяются свойствами полимерной матрицы (связующего) и наполнителя [26], характером распределения последнего, природой взаимодействия на границе раздела полимер-наполнитель. Существенно влияет также дисперсность и форма частиц наполнителя, физическое состояние полимера, природа его звеньев, частота пространственной сетки.

При введении в полимеры твердых наполнителей в результате стерических ограничений, обусловленных присутствием твердой поверхности, а также взаимодействия полимера с этой поверхностью, существенно уменьшается молекулярная подвижность макромолекул в граничном слое. Это приводит к повышению температур стеклования и текучести полимера, изменению релаксационных свойств системы (возрастанию средних времен релаксации тем большому, чем больше степень наполнения, выше дисперсность наполнителя и меньше гибкость макромолекул).

Частицы наполнителя являются центрами возникновения сплошной пространственной структурной сетки, образующейся в результате ориентации макромолекул под влиянием силового поля частиц наполнителя.

Процессы структурообразования в растворах полимеров в присутствии наполнителя начинаются при меньших концентрациях раствора, чем в их отсутствии, а частицы наполнителя играют роль дополнительных узлов уже существующей в растворе структурной сетки. Конкуренция за центры на поверхности наполнителя между растворителем и полимером приводит к тому, что влияние наполнителя на вязкость сказывается более заметно в концентрированных растворах, где такая конкуренция слабее и во взаимодействии участвуют не отдельные макромолекулы, а надмолекулярные образования. Существенное изменение реологических свойств наполненных полимеров обусловлено также взаимодействием частиц наполнителя между собой [25]. Увеличение степени наполнения и степени асимметрии частиц наполнителя приводит к их агрегированию вплоть до образования непрерывной сетки, созданной в результате непосредственного контакта частиц наполнителя или слияния адсорбционных слоев полимера, окружающих контактирующие частицы.

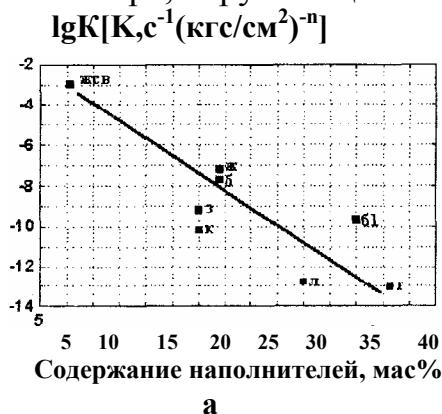


Рис. 1.2.17. Влияние суммарного количества неорганических наполнителей в пиропороховых композициях на величину податливости при их течении. Содержание наполнителей, мас% (а) и величину степени аномалии их течения (б):

ЖСВ - свечи желтого огня;
 К - свечи красного огня;
 З - свечи зеленого огня;

что происходит при понижении температуры или при снижении содержания пластификатора в образцах.

Изменение вязкости η_{p1} при варьировании давления P аппроксимируется так:

$$\ln \frac{\eta_{P_1}}{\eta_{P_2}} = \frac{\beta_P \cdot (P_1 - P_2)}{n}, \quad (1.2.11)$$

где β_P – пьезокоэффициент вязкости, n – степень аномалии вязкого течения, η_{p1} и η_{p2} – величины вязкости при давлении P_1 и P_2 соответственно.

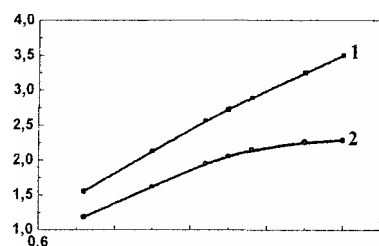
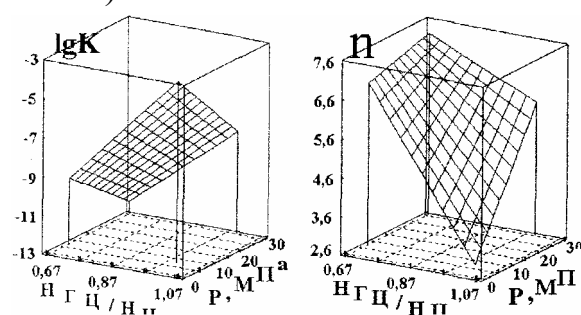


Рис. 1.2.19. Влияние количества качества пластификатора на пьезокоэффициент вязкости модельных композиций на основе НЦ:
1 – [(НГЦ+ДЭГДН)]/НЦ;
2 – НГЦ/НЦ

Увеличение количества пластификатора приводит к возрастанию величины пьезокоэффициента вязкости, тем большому, чем активнее пластификатор (рис. 1.2.19).



а)

б)

Рис. 1.2.20. Зависимость коэффициента податливости **а** и степени аномалии вязкого течения **б** модельных композиций НГЦ/НЦ от соотношения пластификатор/полимер и давления всестороннего сжатия

Влияние давления всестороннего сжатия на податливость (рис. 1.2.20.а) и степень аномалии вязкого течения (рис. 1.2.20.б) проявляется в большей степени в композициях, отличающихся большим соотношением пластификатора и полимера.

Объемный расход Q материала через формующий канал складывается из доли течения Q_T и скольжения $Q_{ск}$. Доля течения зависит от габаритов канала и особенностей реологических свойств материала, например цилиндрического канала:

$$Q_T = K \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \tau_{\mu}^n / (n + 3), \quad (1.2.12)$$

где K , n – константы степенного закона течения Оствальда де Виля, τ_{μ} – удельное внешнее трение. R – радиус канала.

Представление кривых течения композиций НЦ-пластификатор в координатах: приведенная вязкость ($\eta/\eta_{нб}$) как функция приведенной скорости сдвига ($j \cdot \eta_{нб}$) позволило получить температурно- и концентрационно-инвариантные зависимости вязкости (отражающие принципы *температурно-временной* и *температурно-концентрационной суперпозиции*, то есть эквивалентности действия температуры, скорости сдвига и концентрации полимера на релаксационные спектры композиций).

Например, для композиций на основе:

а) НЦ-НГЦ:

$$\eta_{нб} / \eta = 1 + 1,5 \cdot 10^{-6} \cdot (\gamma \cdot \eta_{нб})^{0,859} \quad (1.2.13)$$

б) НЦ-ФГ [18]:

$$\lg(\eta_{нб} / \eta) = -0,18 + 0,15 \cdot \lg(\gamma \cdot \eta_{нб}) - 0,0104 \cdot [\lg(\gamma \cdot \eta_{нб})]^2 - 0,01 \cdot [\lg(\gamma \cdot \eta_{нб})]^3 \quad (1.2.14)$$

Подобные уравнения позволяют производить построение расчетным путем полных кривых течения в широком диапазоне скоростей сдвига (на участках наибольшей ньютоновской и эффективной вязкостей), для чего экспериментально достаточно определить только зависимости $\eta_{нб}(T)$.

1.2.2. Высокоэластичность при течении энергонасыщенных полимерных композиций

Большинство полимерных композитов, в том числе и энергонасыщенных, ведут себя при переработке как вязкоупругие, то есть при их деформировании наряду с необратимыми пластическими Деформациями развиваются обратимые высокоэластические деформации и, как следствие, наряду с касательными τ возникают нормальные напряжения (рис.1.2.21).

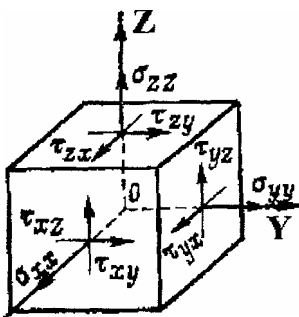


Рис. 1.2.21. Пространственное расположение компонентов-векторов тензора напряжения элементарном объеме деформируема вязкоупругого материала с использованием прямоугольных координат [27]

X

Нормальные напряжения являются реакцией материала на принудительное изменение конформаций макромолекул и надмолекулярных образований при сдвиге и обусловлены их стремлением принять статистически наиболее вероятную конформацию, которая изменяется под влиянием сдвига.

Значение этих напряжений пропорционально напряжению сдвига накопленной упругой деформации. При осевом течении в цилиндрическом канале первая разность нормальных напряжений согласно Вайссенбергу Муни-Ривлину [24, 27] равна:

$$\sigma_{zz} - \sigma_{yy} = \tau_{yz} \cdot \varepsilon_y = \tau_{yz}^2 / G(j), \quad (1.2.15)$$

где ε_y - упругая деформация, $G(j)$ - модуль упругости, являющийся функцией скорости сдвига.

После выхода изделий из формующих каналов под действием нормальных напряжений возникает эластическое восстановление экструдата, заключающееся в изменении его сечения, так называемый Баррус-эффект (Δ , "присадка").

Например, при получении цилиндрических бесканальных изделий диаметром d через формующую втулку диаметром D величина присадки Δ (%) рассчитывается так

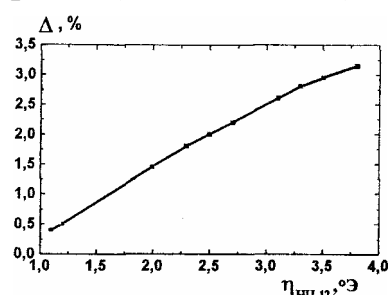
$$\Delta = (d - D) \cdot 100 / D \quad (1.2.16)$$

Изменение линейных размеров - уменьшение длины и увеличение сечения связаны с протеканием релаксационных процессов. Упругая деформация, накопленная в массе при движении по каналу, восстанавливается после снятия внешней силы, то есть при выходе из канала макромолекулы стремятся перейти в равновесное состояние.

Неотрелаксировавшие за время пребывания в формующем канале напряжения могут быть "заморожены", если экструдат охлаждается ниже температуры стеклования. Равновесная "присадка" в этом случае может быть получена длительной выдержкой экструдата, нагретого выше температуры стеклования (так называемым "отжигом").

Ориентация макромолекул количественно связана с напряжением сдвига, поэтому "присадка" зависит от температуры, скорости сдвига, длины канала l (в общем случае - от среднего времени пребывания в канале $t = l/v$, где v - линейная скорость движения экструдата) и от рецептурных особенностей экструдруемого материала (качества и количества полимера, пластификатора, наполнителей), влияющих на его реологические и релаксационные свойства.

Из данных рис. 1.2.22 следует, что повышение молекулярной массы полимера (пропорциональной вязкости НЦ в градусах Энглера) обуславливает возрастание величины присадки изделий на его основе. Эти данные хорошо коррелируют с расширением величины плато высокоэластичности релаксационного спектра и повышением степени аномалии вязкого течения подобных композиций, отмеченных ранее (см. табл. 1.2.2).



Эластичность композиций и величину присадки изделий, как видно из Данных рис. 1.2.23, 1.2.24, можно уменьшать повышением степени этерификации НЦ или использованием структурирующих наполнителей.

Рис. 1.2.22. Влияние вязкости НЦ-12 $T_{\text{НЦ-12}}$ величины присадки Δ изделий 7/0 модельных баллиститных компо НГЦ/НЦ (45/55) ($T=80^\circ\text{C}$; $1/v=25$ с)

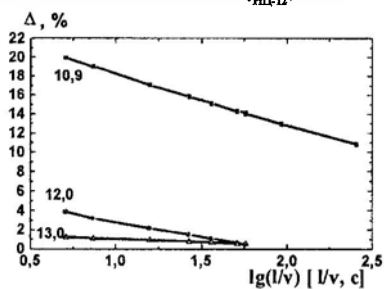


Рис. 1.2.23. Влияние рецептурно-технологических особенностей на величину прис изделий 7/0 из композиций НГЦ/НЦ (45/53 ($T=80^\circ\text{C}$);

[цифры у кривых - N в НЦ (%)]

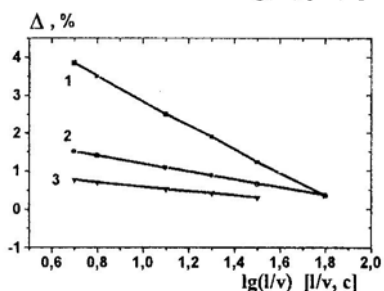


Рис. 1.2.24. Влияние рецептурно-технологических особенностей на величину присадки изделий 7/0 из композиций НГЦ/НЦ (45/55) на основе НЦ-12:

- 1 - без наполнителей;
 - 2 - содержит 1% сажи ($S_{\text{уд}} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$);
 - 3 - содержит 1% SiO_2 ($S_{\text{уд}} = 380 \text{ м}^2/\text{г}$)
- ($T=80^\circ\text{C}$)

Особенности релаксационных свойств рассматриваемых нами энергоемких композиций обуславливают то, что боковое давление P (рис. 1.2.25) для них, в отличие от Паскалевских материалов, в которых

давление равномерно распределяется во всех направлениях, отличается осевого P_{11} , причем тем больше, чем более структурирована композиция (например, при введении в нее структурирующих наполнителей, уменьшении содержания пластификаторов, при снижении температуры тому подобное).

Количественной мерой эластичности вязкоупругих материалов, наряду с нормальными напряжениями и постэкструзионным разбуханием (присадкой), может служить также коэффициент бокового давления [27, 28]:

Направление течения

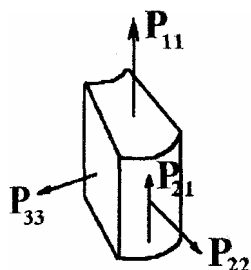


Рис.1.2.25. Распределение напряжений в элементарном объеме полимерного материала, протекающего через цилиндрический формирующий канал:

P_{21} - касательные напряжения;

P_{11} , P_{22} , P_{33} - нормальные напряжения, причем

$P_{22} \approx P_{33}$ [24]

Коэффициент бокового давления как ненаполненного термопластичного полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) [27], так и асбосмеси на основе каучука СКБ-50СР, наполненной порошкообразным баритом и волокнистым асбестом (рис. 1.2.26), возрастает вплоть до 1 при повышении температуры или гидростатического давления P , а также содержания каучука в композиции. Такое поведение является типичным для композиционных полимерных материалов, *энергонасыщенные полимерные композиты характеризуются аналогичными закономерностями.*

Температура оказывает существенное влияние на ξ только при $T > T_{пл}$ ПЭНП, при этом коэффициент бокового давления достигает равновесного значения, равного единице, повышение гидростатического давления увеличивает ξ во всей области температур [27]

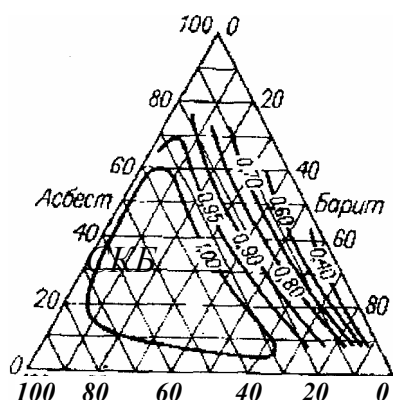


Рис. 1.2.26. Влияние рецептура особенностей асбосмесей на величины равновесного коэффициента бокового давления (цифры у кривых) ($T=20^\circ\text{C}$) [28]

Величина ξ , связана с коэффициентом Пуассона μ следующим образом [28]:

$$\xi = \mu / (1 - \mu) \quad (1.2.18)$$

поэтому для каучуков коэффициент бокового давления равен 1, так как для них $\mu=0,5$.

Наполнение подавляет эластичность полимерных композитов снижает величины E , причем при использовании волокнистого асбеста большей степени, чем при введении порошкообразного барита (рис. 1.2.26).

Качественно подобные зависимости $\xi = \xi(P, T, c_{связки}, c_{наполнителя})$ получены и

для энергонасыщенных полимерных материалов. Например, из данных рис. 1.2.27 следует, что величина ξ возрастает значительно (в 1,5-2,5 раза) с повышением температуры для ненаполненных баллиститных композиций, имеющих соотношение пластификатора с полимером ($\text{НГЦ/НЦ} < 1,1$), при большем содержании пластификатора в связующем ξ практически не изменяется с ростом температуры. При фиксированной температуре повышение соотношения НГЦ/НЦ приводит к возрастанию ξ только при $T < 70^\circ\text{C}$. В области больших температур влияние соотношения НГЦ/НЦ менее существенно.

Повышенной эластичностью (и присадками) при формовании отличаются образцы на основе низкоазотной НЦ, пластифицированной нитроэфирами [9] (рис. 1.2.23). В таких композициях имеется относительно большее количество внутри- и межмолекулярных водородных связей неэтерифицированными гидроксильными группами полимера, что расширяет длинновременную часть релаксационного спектра, увеличивая ширину плато высокоэластичности последнего.

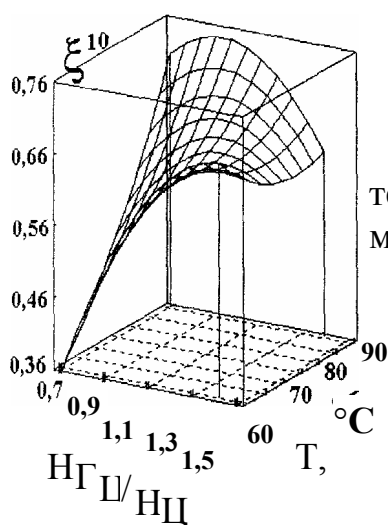


Рис. 1.2.27. Влияние соотношения НГЦ/НЦ и температуры на величину коэффициента бокового давления модельных баллиститных композиций ($P=10$ МПа)

Высокая степень наполнения смесевых топливных масс (рис. 1.2.28) (порошкообразными окислителями и металлическими порошками) и ПП (волокнистым пироксилином №1) обуславливает их пониженную эластичность. Величина ξ подобных композитов при реальных степенях наполнения не превышает 0,2.

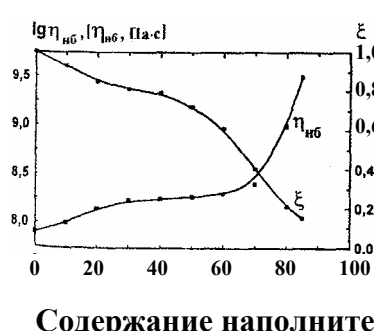


Рис. 1.2.28. Влияние количества наполнителей в модельных топливных массах на величину их коэффициента бокового давления и динамическую вязкость ($T=80^\circ\text{C}$)

Содержание наполнителя, мас. %

В значительной степени изменяется проявления Баррус-эффекта при наложении тангенциальных напряжений на осевые напряжения сдвига. Этого можно достигнуть при вращении формирующей втулки (для случая кольцевого канала - вращением как втулки, так и иглы).

Под действием кругового течения макромолекулы полимера ориентируются и располагаются в кольцевых слоях сдвига. Так как векторы нормальных сил $\sigma_{\theta\theta}$ расположены под некоторым углом (по дуге окружности), возникает составляющая силы, стягивающая формируемый материал к оси вращения, то есть экструдат стремится уменьшиться в диаметре ("усадка") [27].

Под действием нормальных напряжений σ_{zz} сопровождающих аксиальное

деформирование, появляется присадка.

При течении вязкоупругого материала в формующей втулке между вращающимися элементами возникают нормальные напряжения $\sigma_{\theta\theta}$, которые противоположны по направлению действия нормальным напряжениям σ_{zz} , возникающим при течении в аксиальном направлении.

Поэтому в зависимости от соотношения этих напряжений происходит или "присадка", или "усадка" экструдата, как показано, например, для формования ПЭНП через формующий инструмент с вращающимся дорном (иглой) (рис. 1.2.29), в котором изменение величины $\sigma_{\theta\theta}$ достигалось варьированием скорости вращения дорна и соответственно скорости сдвига j_θ .

Использование вращения формующих элементов, приводящее реализации сложного сдвига (винтового течения) при переработке полимеров, позволяет снижать нагрузки на упорные узлы шнеков машин улучшать качество поверхности изделий при высокой скорости формования повышать стабильность размеров изделий за счет снижения присадки понижать температуру переработки, повышать долю скольжения переработке [30].

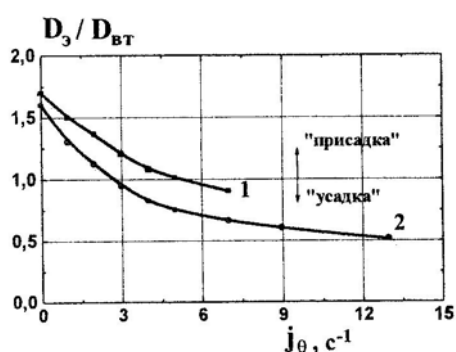


Рис. 1.2.29. Зависимость разбухания (отношение диаметра экструдата D_3 диаметру формующей втулки $D_{вт}$) от скорости сдвига в тангенциальном направлении j_θ , обеспечиваемой вращающимся дорном [27]:

1 - ПЭНП, 140°C; $D_{вт} = 25$ мм;

2 - ПЭНП, 140°C; $D_{вт} = 10$ мм

Визуализация распределения скоростей движения слоев материала на примере нитролинолеумных двухцветных композиций (рис. 1.2.30) показала, что при штатном режиме проходного прессования эпюры практически симметричны относительно оси формующей втулки и представляют собой в сечении коаксиально состыкованные параболы, образованные отдельными слоями композиции (рис. 1.2.30, а, в).

Если наряду с аксиальным движением реализовать вращательное движение (за счёт вращения формующей втулки), то картина распределения слоев материала изменяется (рис. 1.2.30, б, г); видно, что степень объёмного смешения в этом случае существенно выше, чем в первом.

Изделия, полученные при винтовом течении, отличаются лучшими физико-механическими характеристиками и большей плотностью.

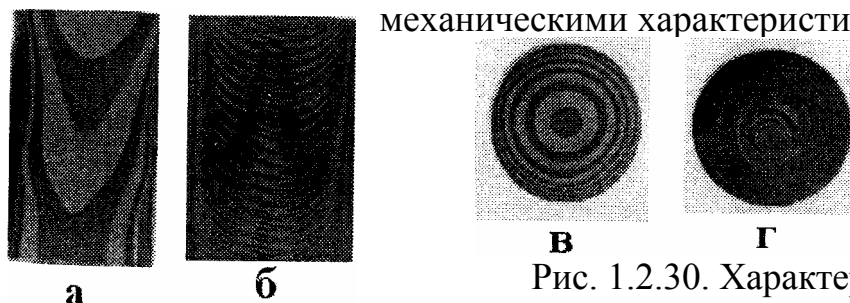


Рис. 1.2.30. Характер распределения скоростей движения слоев высоконаполненной композиции на основе пластифицированной НЦ:

а, в - прессование через неподвижную формующую втулку ($V = 0$ об/мин);

б, г - прессование через вращающуюся формующую втулку ($V = 5$ об/мин)

Оптимальную скорость вращения формующей втулки $V_{опт}$, обеспечивающую отсутствие в отформованных образцах неотрелаксировавших нормальных

напряжений и нулевую присадку изделий, можно рассчитать, зная радиус втулки R и иглы r_2 , скорость формования v и степень аномалии вязкого течения n перерабатываемой композиции по следующим выражениям:

$$V_{ont} = \frac{\text{для канальных изделий} \quad (n+3) \cdot 60 \cdot \left[\left(\left(\frac{R}{r} \right)^{2n} - 1 \right) (R^2 - r^2) \right] \cdot v^{(n-1)/n}}{\pi \cdot n \cdot R^3 \cdot (R/r)^{2n}} \quad (1.2.18)$$

$$V_{ont} = \frac{\text{для бесканальных изделий} \quad 60 \cdot (n+3) \cdot v^{(n-1)/n}}{\pi \cdot n \cdot R} \quad (1.2.19)$$

1.2.3. Закономерности внешнего трения энергонасыщенных полимерных композиций

Под внешним трением понимают сопротивление тангенциальному перемещению контактирующих материалов (композита и подложки) по разделяющей их поверхности в условиях действия нормальной нагрузки N .

Количественно внешнее трение оценивается величиной силы трения $F_{тр}$, равной по величине и противоположной по направлению силе, необходимой для осуществления скольжения в плоскости трения без ускорения. Чаще оперируют величиной удельной силы внешнего трения (τ_μ):

$$\tau_\mu = F_{тр} / S_\phi, \quad (1.2.20)$$

где S_ϕ - площадь фактического контакта полимера с подложкой.

Современная наука о внешнем трении *трибоника* является пограничной областью знаний и включает соответствующие разделы механики (реологию, теорию прочности и другие) и физикохимии поверхностных явлений.

Внешнее трение композиций, перерабатываемых проходным прессованием, как и другие реологические характеристики, имеет релаксационную природу, также не является константой материала, а сложной функцией как рецептуры (тех же параметров, что и для внутреннего трения), так и условий процесса (температуры, скорости скольжения, нормальной нагрузки в зоне контакта, материала подложки, например формирующего инструмента, и степени обработки ее поверхности).

Взаимодействие трущихся материалов не протекает как чисто поверхностный процесс, а носит объемный характер, распространяясь на некоторую глубину.

Внешнее трение включает, с одной стороны, адгезионное взаимодействие контактирующих материалов, а с другой стороны - их деформирование как на молекулярном, так и на макроуровне. *Основной закон трения* рассматривает взаимосвязь силы трения τ_μ с нормальной нагрузкой N в зоне контакта:

$$\tau_\mu = \rho_0 \cdot S_\phi (N, T, V) + [\mu_{\text{молек.}} + \mu_{\text{связующ.}}(T, V, r) + \mu_{\text{наполн.}}(V, r)] \cdot N \quad (1.2.21)$$

где ρ_0 - удельная адгезия (прочность адгезионных связей между функциональными группами полимера и активными центрами подложки); T - температура; V - скорость скольжения;

$\mu_{\text{молек}}$ - коэффициент деформационной составляющей, связанный с преодолением отталкивания электронных оболочек атомов контактирующих

материалов (*молекулярная шероховатость*) при их взаимном перемещении;

$\mu_{\text{связующ}}(T, V, r)$ - коэффициент деформационной составляющей, связанный с преодолением сопротивления различным видам деформирования (упругого, пластического, среза) связующего в композите;

$\mu_{\text{наполн}}(V, r)$ - коэффициент деформационной составляющей, связанный с преодолением сопротивления различным видам деформирования частиц наполнителей композита;

r - коэффициент, зависящий от профиля поверхности подложки, размеров ее неровностей (*макрошероховатость*).

Учитывая двойственную природу внешнего трения - с одной стороны, адгезионное взаимодействие функциональных групп полимера с активными Центрами подложки (тем большее, чем выше прочность единичной адгезионной связи и больше площадь фактического контакта), с другой – преодоление сопротивления **деформированию** материалов контактирующих тел (главным образом полимера) на молекулярном и макроуровне, можно объяснить сложный характер изменения τ_{μ} пороховых масс 1 варьировании рецептурно-технологических факторов.

Обыкновенная пироксилиновая композиция (рис. 1.2.31, кривая 2), содержащая, в отличие от баллиститной (1), технологических добавок, характеризуется большим внешним трением благодаря большей адгезионной составляющей τ_{μ} (равной величине трения при $N=0$).

Высокая степень наполнения смесевой композиции (кривая обуславливает возрастание коэффициента деформационной составляющей трения ($d\tau_{\mu} / dN$), что является причиной больших величин τ_{μ} таких образцов при повышенных нагрузках.

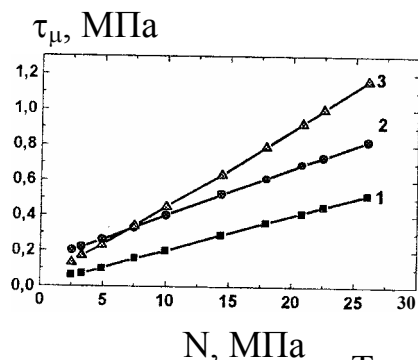
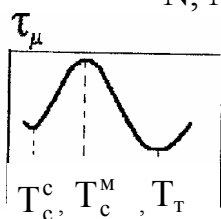


Рис. 1.2.31. Зависимость внешнего трения баллиститной (1; 80°C), пироксилиновой (2; 20°C) и смесевой (3; 80°C) модельных композиций от нормальной нагрузки в зоне контакта со стальной подложкой ($V = 3,1$ мм/с)



Температурная зависимость внешнего трения композиций имеет сложный характер (рис. 1.2.32) - при повышении T от температуры структурного T_c^c до температуры механического стеклования T_c^M трение возрастает из-за увеличения S_{ϕ} что обусловлено повышением подвижности макромолекул связующего, при больших температурах происходит тепловое разрушение адгезионных связей и снижение как адгезионной, так и деформационной составляющих трения.

Рис. 1.2.32. Температурная зависимость внешнего трения полимерных композиций

При превышении температуры текучести T_T возможно возрастание трения из-за увеличения S_{ϕ} (затекание концов макромолекул связующего в поры, трещины в оксидной пленке подложки (так называемая специфическая адгезия)), в ряде случаев в этих условиях возможно также увеличение удельной адгезии ρ_0 из-за протекания

окислительных процессов в связующем с образованием, например, вместо гидроксильных групп - карбонильных и карбоксильных.

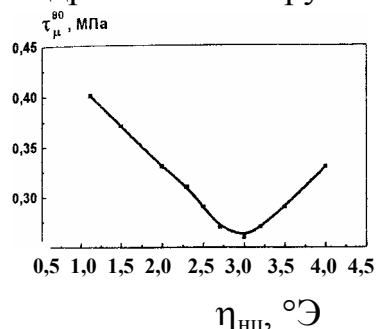


Рис. 1.2.33. Влияние вязкости НЦ-12 $\eta_{нц}$ на удельное внешнее трение τ_{μ}^{80} по стальной подложке композиций на основе НГЦ/НЦ (45/55) ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $V = 3,5$ мм/с, $N = 10$ МПа)

При увеличении молекулярной массы связующего ненаполненных композиций снижается адгезионная и повышается деформационная составляющая трения, суммарная величина τ_{μ} изменяется при этом экстремально (рис. 1.2.33).

Повышение подвижности макромолекул пластифицированного полимера (например, за счет повышения соотношения НГЦ/НЦ или ДНП/НЦ) увеличивает площадь фактического контакта и является причиной повышения адгезионной составляющей τ_{μ} и суммарной силы трения малонаполненных композиций (при НГЦ/НЦ $\geq 1,2$ или ДНП/НЦ $\geq 1,2$; см.рис. 1.2.34,1.2.35).

При меньшем содержании пластификатора и, особенно, для наполненных композиций τ_{μ} в большей степени определяется изменением Деформационной составляющей трения (рис. 1.2.34, 1.2.35).

Видно (рис. 1.2.34,а, 1.2.34,б), что при использовании в качестве связующего как НЦ-НГЦ, так и НЦ-ДНП, зависимости внешнего трения экстремальны как по содержанию пластификатора, так и по содержанию гексогена. Экстремум

объясняется различным влиянием этих рецептурных особенностей на адгезионную и деформационную составляющую трения, и его положение определяется видом связующего, при использовании линейного нитрамина, вероятно, имеющего большее, чем НГЦ, сродство к гексогену, экстремум смещен в область больших содержаний последнего.

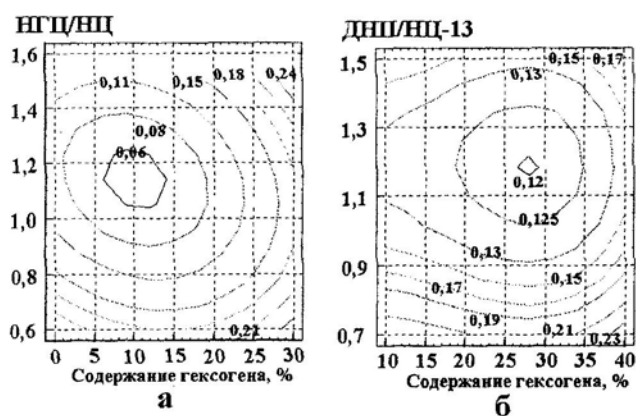


Рис. 1.2.34 Зависимость внешнего

трения композиций на основе поастифицированной НЦ по стальной подложке от содержания гексогена и соотношения НГЦ/НЦ-12 (а) и ДНП/НЦ-13 (б)

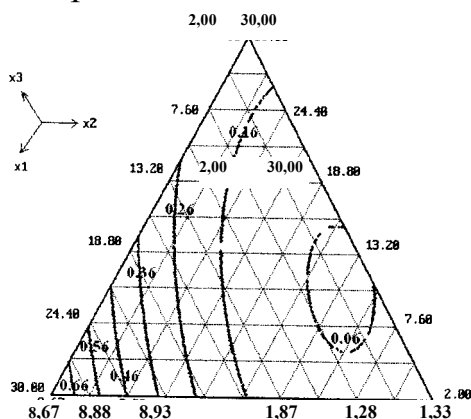


Рис.1.2.35. Зависимость внешне трения модельных композиций по стальной подложке от соотношения НГЦ/НЦ и содержания наполнителей АМД и гексогена.

($T = 80^{\circ}\text{C}$, $N = 10$ МПа; $V=3,5$ мм/с),

x1- НГЦ/НЦ;

x2 - $C_{\text{гексогена}}$, мас. %;

x3- $C_{\text{АМД}}$, мас. %;

цифры у кривых - τ_{μ} , МПа

Гексоген, как отмечалось в разделе 1.1., частично

растворяется в НГЦ, и при его наличии в композиции ~ до 10 мас.% (рис. 1.2.34.а) является дополнительным пластификатором нитроцеллюлозы, а при большем содержании - наполнителем.

При наполнении композиций одновременно гексогеном металлическими порошками последние оказывают на внешнее трение существенно большее влияние (рис. 1.2.35).

При введении в композиции металлических порошков возрастает макрощероховатость композиции в целом, что приводит к увеличению деформационной составляющей трения и суммарной величины τ_{μ} . Наиболее рельефно это проявляется при использовании алюминия (рис. 1.2.36, 1.2.37).

Существенное повышение внешнего трения композиций с алюминием объясняется особенностями физических свойств этого металла и покрывающего его оксида - микротвердости Al и Al_2O_3 различаются более чем на два порядка, мягкий, пластичный металл покрыт твердой, жесткой и хрупкой оксидной пленкой, поэтому при механических воздействиях на подобную композицию невозможно совместное деформирование Al и Al_2O_3 , происходит раздавливание частиц металла и выход наружу ювенильного, неокисленного алюминия, что повышает трение. При экспонировании на воздухе этот металл окисляется, что приводит к увеличению в зоне трения абразивных продуктов износа (оксида алюминия - корунда, уступающего по твердости только алмазу); суммарная сила трения при этом еще в большей степени возрастает из-за повышения деформационной составляющей - τ_{μ} .

При использовании порошков алюминиево-магниевого сплава величины микротвердости металла и покрывающего его оксида значительно ближе друг к другу, что обуславливает меньшее раздавливание частиц такого металла при механических воздействиях на содержащую его композицию и обеспечивает меньшее повышение трения, чем при использовании алюминия (рис. 1.2.36).

Из данных рис. 1.2.36 следует, что внешнее трение возрастает с увеличением степени дисперсности металлических наполнителей, причем в большей степени - в случае использования алюминия, а также уменьшении доли магния в Al-Mg сплавах.

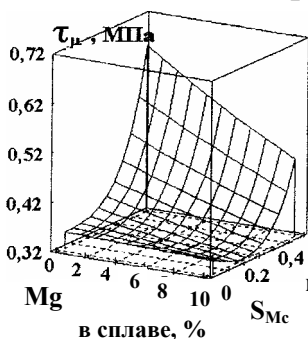


Рис. 1.2.36. Влияние содержания Mg алюминиево-магниевого сплава и его удельной поверхности S_{Me} на внешнее трение модельных композиций на основе НГЦ/НЦ = 1,0

(образцы содержат по 23 мас.% металла, $V = 3,1$ мм/с; $N = 10$ МПа, стальная подложка)

На внешнее трение смесевых топливных масс (рис. 1.2.37) и пиропороховых композиций также большее влияние, по сравнению с неорганическими солями, оказывают металлические наполнители.

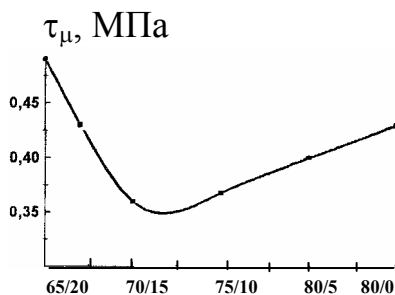


Рис. 1.2.37 Влияние качества наполнителей на внешнее трение модельных топливных масс по стальной подложке; суммарное содержание наполнителей 85 мас. % ($V=3,5$ мм/с, $N=10$ МПа, $T=80^{\circ}\text{C}$)

Видно, что увеличение в композициях содержания алюминия более 15 мас. % (рис. 1.2.37) или повышение содержания мелкой фракции окислителя (рис. 1.2.38) приводят к росту внешнего трения топливных масс, что обусловлено возрастанием при этом деформационной составляющей τ_{μ} .

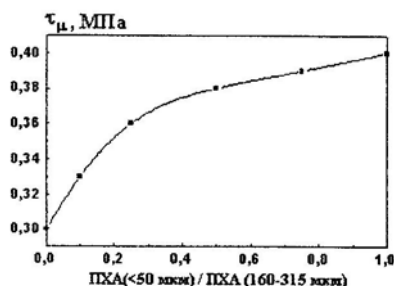


Рис.1.2.38. Влияние дисперсности ПХА на внешнее трение модельных топливных масс по стальной подложке

($V=3,5$ мм/с, $N=10$ МПа, $T=80^{\circ}\text{C}$)

Внешнее трение можно регулировать использованием технологических добавок. В качестве таких добавок в отечественных и зарубежных композициях используются: вазелиновое масло, парафин, воски, жирные кислоты и их соли, различные оксиэтилированные производные жирных кислот, полиорганосилоксаны, политетрафторэтилен, графит, содержание которых изменяется от 0,08% до 4,0% в зависимости от рецептурных особенностей образцов.

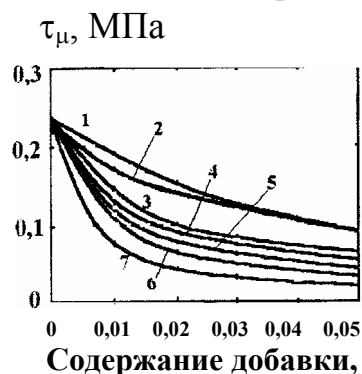


Рис. 1.2.39. Влияние 0,01% стеаратов на внешнее трение ($T=80^{\circ}\text{C}$, $N=10$ МПа, $V=3,5$ мм/с) баллиститной композиции ГЦ/НЦ (55/45) по стальной подложке:

1 - StZn; 2 - StPb; 3 - StFe; 4 - StMn;
5 - 51Mn; 6 - StCu; 7 - StCa

Большее количество технологических добавок требуется для высоконаполненных составов. Технологические добавки вводятся как непосредственно в объем композиций, так и наносятся предварительно на поверхность наполнителей. Ограничения по количеству используемых технологических добавок обусловлены тем, что они снижают энергетические характеристики композиций, а также их аутогезионную и когезионную прочность.

На рис. 1.2.39 показано влияние стеаратов металлов на внешнее трение модельных ненаполненных баллиститных композиций, изменение ти происходит за счет как адгезионной (главным образом), так и Деформационной (см. рис. 1.2.11) составляющих.

Антиадгезионное (абгезионное) действие технологических добавок заключается в разобщении трущихся поверхностей и уменьшении вследствие этого

доли α поверхности S_{ϕ} , по которой осуществляется адгезионное взаимодействие между функциональными группами полимера и активными центрами подложки, причем разобшающий материал должен иметь прочность на сдвиг ($G_{\text{смазки}}$) меньше таковой более мягкого материала (в данном случае - пластифицированного полимера) ($G_{\text{полимер}}$):

$$F_{\text{тр}} = S_{\phi} \cdot [\alpha \cdot (G_{\text{полимер}}) + (1-\alpha) \cdot (G_{\text{смазки}})]. \quad (1.2.22)$$

Высокоэффективный смазочный материал должен иметь как можно более низкое значение поверхностного натяжения $\sigma_{\text{доб}}$ и, в случае введения его в объем композиции, не должен пластифицировать полимер, что обеспечивает легкую миграцию смазки на границу трения и эффективно снижение τ_{μ} в жестких условиях (при высоких нагрузках, температурах скоростях скольжения). Смазка при этом не выдавливается из зоны контакта, то есть является *границной* смазкой.

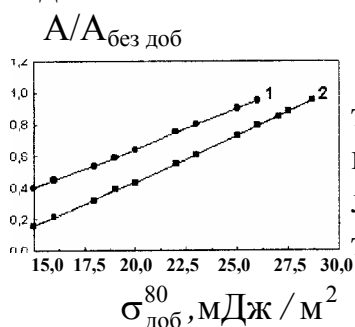


Рис. 1.2.40. Влияние поверхностного натяжения технологической добавки при температуре формования 80°C на величину относительной адгезии $A/A_{\text{без доб}}$ металлизированных модельных композиций: смесевой 1 и баллистической 2.

На рис. 1.2.40 показано влияние величины поверхностного натяжения технологических добавок - смазок на адгезию модельных баллистических и смесевых композиций. Видно, что большей антиадгезионной эффективностью обладают добавки с меньшим значением $\sigma_{\text{доб}}$.

1.2.4. О влиянии соотношения внутреннего и внешнего трения на качество изделий

Для композиций, перерабатываемых литьевыми методами (свободным или под давлением), как отмечалось выше, характерно прилипание материала к стенкам формующего канала, то есть в этом случае внутреннее трение меньше внешнего. Для подобных систем, однако, существуют скорости сдвига, при превышении которых материал застекловывается, теряет текучесть и начинает скользить по стенкам формующего канала. Во время скольжения происходит релаксация напряжения, молекулярные цепи и надмолекулярные образования дезориентируются, и материал снова становится вязкоупругим. Такое неустойчивое скольжение с периодическим прилипанием и срывами потока приводит к появлению периодических дефектов на поверхности экструдата. Если срыв происходит не по всей поверхности одновременно, возникает закручивание струи и образование винтообразной поверхности. При очень больших напряжениях сдвига отрыв текущего полимерного материала вызывает большие высокоэластические деформации и в поверхностных слоях возникают разрывы.

Это явление неустойчивого течения называется *эластической турбулентностью*. Начало неустойчивого течения можно зафиксировать визуально. Вначале появляется матовость (мелкая шероховатость), затем, по мере увеличения скорости, экструдат становится винтообразным или возникают дефекты поверхности типа «апельсиновая кожура», затем периодические дефекты

«поверхность бамбука», при еще больших скоростях на поверхности экструдата появляются разрывы или он распадается на отдельные части. Поскольку неустойчивое течение приводит к колебаниям величины напряжений сдвига, возникает связь поверхностных дефектов с высокоэластическими свойствами формуемого материала. Периодическое проскальзывание обуславливает неравномерное развитие упругой высокоэластической деформации, которая, релаксируя на выходе из канала, вызывает неоднородное изменение размеров экструдата. В связи с этим появляются кольцевые утолщения (рис.1.2.41.д), а при срыве экструдата по винтовой линии происходит его закручивание (рис.1.2.41. а, б).

Если в процессе переработки имело место устойчивое скольжение материала, то при изменении скорости может наступить периодическое прилипание полимера за счет повышения внешнего трения. Конечный результат в этих двух противоположных случаях может быть одинаковый устойчивый режим (вязкое течение или скольжение) смен:

неустойчивым процессом «скольжение - прилипание», следствием является искажение формы выходящего изделия.

Для количественной характеристики поведения материалов при формовании было введено понятие коэффициента технологичности K_T , равное отношению внутреннего τ_η трения или прочности на срез к внешнему трению τ_μ :

$$K_T = \tau_\eta / \tau_\mu = \sigma_{ср} / \tau_\mu. \quad (1.2.23)$$

В том случае, когда равновероятны и течение, и скольжение, и величина $K_T = 1$, при формовании различных материалов появляется характерный вид брака «stick-slip» (рис. 1.2.41,а, б, д).

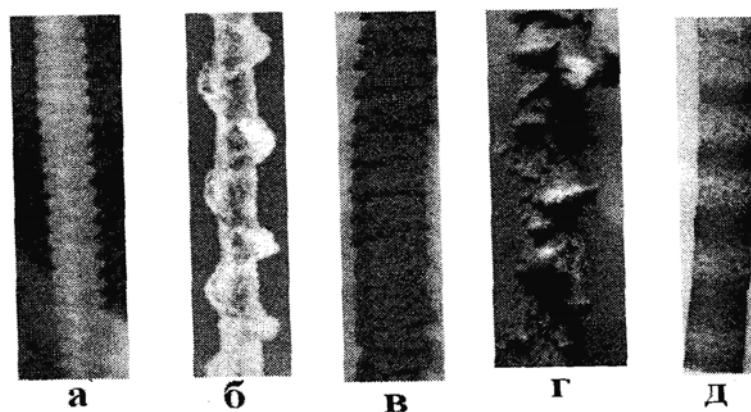


Рис. 1.2.41. Фотографии струй, вытекающих из формующего канала при критически режиме течения каучука СКЭП (60°C)(а), модельной композиции НЦ-ДВФ (20/80) при 80°C(б), модельной баллиститной композиции НГЦ/НЦ (45/55) при 80°C(в), модельной пироксилиновой композиции СПЭ/НЦ-12,5 (45/55) (20°C) г, модельной пироксилиновой композиции СПЭ/НЦ-13,1(45/55) (20°C)(д) (в образцах(г)и(д) соотношение спирта и эфира в СПЭ составляет 1:2)

Если величина $K_T \rightarrow \infty$, то есть $\sigma_{ср} \gg \tau_\mu$, реализуется так называемое «пробковое течение», скорости движения всех слоев материала в этом случае одинаковы и равны скорости скольжения.

Доля течения материала (см. уравнение 1.2.12 на странице 64) в этом случае равна нулю. Это означает отсутствие сдвига слоев материала. Вместе с тем известно, что получение качественных изделий при формовании возможно только в

том случае (см. уравнение 2.3.21), когда полностью реализуются аутогезионные процессы за счет взаимодействия отдельных фрагментов формуемого материала, чему способствуют: давление, температура, необходимая длительность процесса и сдвиг.

В рассматриваемом случае (при $\text{Сер} \gg \text{ }^{\wedge}$) отсутствует один из этих обязательных параметров. Следствием этого является получение бракованных изделий.

Подобная ситуация возникает, например, при получении первого изделия из баллистических или смесевых композиций, перерабатываемых проходным прессованием. Первое изделие, как правило, получается бракованным.

Из рис. 1.2.42 видно, что отсутствие аутогезионного взаимодействия обуславливает отсутствие сплошности нижней начальной части формуемого изделия.

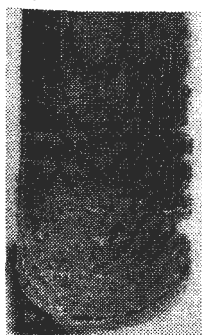


Рис. 1.2.42. Поперечное сечение начальной части изделия из баллистической композиции

При движении по формующему каналу возникают как касательные τ_{μ} , так и нормальные напряжения.

Абсолютная величина суммарного $\psi = \sqrt{(\sigma_{22}^2 + \tau_{\mu}^2)}$ напряжения и направление его действия зависят от величин τ_{μ} и σ_{22} .

Для высоконаполненных композиций, например пироксилиновой основе *высокоазотного* смесового пироксилина (НЦ-13,1), содержащей большую долю волокнистого наполнителя (пироксилина №1), и смесовой, содержащей суммарно 85% перхлората аммония и порошкообразно алюминия, эластичность (σ_{22} и τ_{μ}) существенно подавлена (рис. 1.2.28).

В то же время эти композиции отличаются повышенным внешним трением (см. рис.1.2.31). Суммарное напряжение ψ при формовании подобных композиций действует в пристенной области (угол α на рис. 1.2.43 невелик). При повышении скорости прессования, увеличивающей внешнее трение, величина ψ может превысить прочность материала. Следствием этого для обеих композиций является специфический вид брака (рис. 1.2.44) как бы снятие «чулка» с внутреннего стержня (нарушение сплошности происходит в тонком пристенном слое).

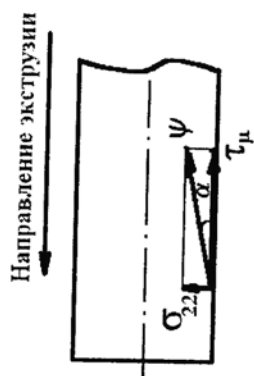


Рис. 1.2.43. Напряжения, возникающие при проходном прессовании наполненных полимерных композитов

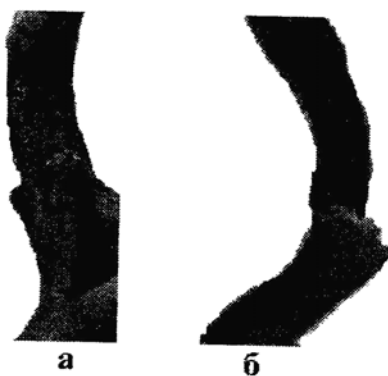


Рис. 1.2.44. Вид пороховых шнуров, полученных проходным прессованием из:
а - смесовой композиции ($T=80^{\circ}\text{C}$, $V=10$ мм/с);
б - пироксилиновой массы ($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=28$ мм/с)

Для более эластичной пироксилиновой массы на основе *низкоазотного*

смесового пироксилина (НЦ-12,5) величина и направление действия ψ иные - угол α в этом случае значительно больше, что обуславливает изменение вида брака получающегося при высоких скоростях прессования такой композиции - нарушение сплошности охватывает не только пристенные области изделия, но распространяется на большую глубину (рис.1.2.41.г).

Для получения качественных изделий при формовании методом проходного прессования формуемый материал должен иметь величину $K_T = 3-15$. Этот параметр регулируют направленным изменением как внешнего, так и внутреннего трения, что обеспечивается оптимизацией рецептуры или температурно-пьезо-скоростных параметров формования. Необходимые значения K_T энергонасыщенных композитов можно получить, например применением в них 1-3 мас.% политетрафторэтилена [83, 84, 91-96], что обуславливает за счет структурного модифицирования топливных масс:

- снижение внешнего трения (в 1,1-3 раза);
- повышение внутреннего трения (в 1,5-5 раз);
- одновременное увеличение как прочности (в 1,3-3 раза), так и разрывной деформации (в 2-5 раз).

Глава 2. ПРОИЗВОДСТВО ПОРОХОВ И ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

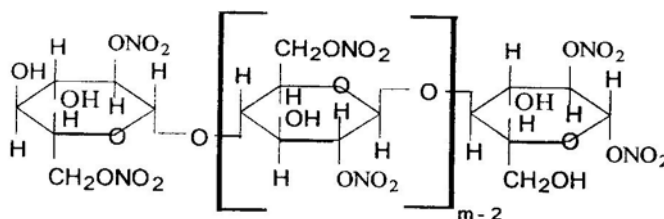
2.1. Производство нитроцеллюлозы

[4, 6, 8, 9, 22, 35, 37-42]

Фаза нитрования целлюлозы (Ц) - получение нитроцеллюлозы (НЦ) является начальной стадией производства пироксилиновых, баллиститных, сферических и кордитных порохов. От качества получаемой НЦ зависит комплекс реологических свойств пороховых масс, а также эксплуатационных характеристик П и ТРТ.

Основные типы промышленных нитроцеллюлоз

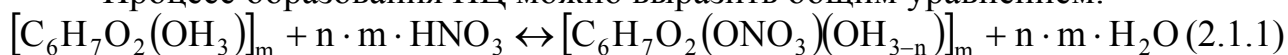
Для получения нитроцеллюлозы применяют хлопковую и целлюлозу. Известно, что Ц является основной составной растительных клеток. Наиболее ценным сырьем для получения Ц является волокно хлопчатника, в котором содержится до 93% Ц, а в древесине различных пород - до 45-50%. Целлюлоза относится к линейным жесткоцепным полярным полимерам и характеризуется сложной морфологической структурой, которая в значительной степени передается и нитроцеллюлозе, хотя и претерпевает существенные изменения в процессах производства НЦ. Нитроцеллюлоза отличается большим количеством различных межмакромолекулярных и межструктурных связей, поэтому при обычной температуре не обладает пластическими свойствами. Она не может быть подвергнута пластической деформации для формирования пороховых элементов и при повышенных температурах, так как температура ее текучести лежит выше температуры вспышки (~160-190°C). Структура волокон Ц (НЦ) характеризуется большим количеством микро- и макропустот, которые занимают до 60% от объема всего волокна, а внутренняя поверхность волокон составляет 2300-4600 см²г. Целлюлоза не является индивидуальным полимерным веществом, а характеризуется химической и физической неоднородностью, которая присуща также и НЦ. Поэтому термин "нитроцеллюлоза" такой же собирательный (им обозначают смесь продуктов нитрования Ц), как и термин «целлюлоза» (ее также называют клетчаткой).



Структурная формула нитроцеллюлозы.

Термин "нитроцеллюлоза" имеет широкое распространение, хотя является техническим, так как азотнокислые эфиры Ц следует называть нитратами.

Процесс образования НЦ можно выразить общим уравнением:



где m - степень полимеризации (число глюкозидных остатков);

n - степень этерификации (степень замещения гидроксильных групп).

Обратимость реакции образования азотнокислых эфиров Ц является неполной, так как процесс денитрации НЦ сопровождается побочными процессами окисления и гидролиза.

Степень этерификации обычно характеризуется содержанием азота в НЦ и выражается в виде процентного содержания (N, %) или количеством монооксида азота, выделяющегося из 1 г НЦ при определении азота по методу Лунге (мл NO/г). Коэффициент перехода от процентного содержания азота к содержанию монооксида равен 15,95, то есть 1% N соответствует 15,95 мл NO/г.

При полном замещении всех трех гидроксильных групп в Ц образуется тринитроцеллюлоза, которая имеет предельно высокое содержание азота 14,14% (225,53 мл NO/г).

При замещении двух гидроксильных групп получается динитроцеллюлоза с теоретическим содержанием N = 11,13% (177,52 мл NO/г); при замещении одной группы - мононитроцеллюлоза с N = 6,77% (107,98 мл NO/г).

Содержание азота является важнейшей характеристикой НЦ. Этот показатель прямо связан с ее энергетическими свойствами:

$$Q_{\text{ж}} = 544,05 \cdot N - 2803,95, \text{ кДж/кг};$$

$$\Delta H_{\text{обр}} = -5693,19 + 245,572 \cdot N, \text{ кДж/кг},$$

где $Q_{\text{ж}}$ - изохорная теплота сгорания при воде жидкой; $\Delta H_{\text{обр}}$ - энтальпия образования, N - содержание азота в НЦ, %.

Очень важными характеристиками для практического использования НЦ являются также растворимость в смеси этилового спирта и диэтилового эфира, условная вязкость и степень полимеризации (СП).

Под растворимостью понимают количество НЦ (мас.%), перешедшего при 20°C в раствор при обработке навески (1 г) этого полимера спиртоэфирной смесью (150 мл) с соотношением спирта к эфиру, равным 1:2 (по объему).

Для измерения условной вязкости НЦ используют капиллярный вискозиметр типа ВПЖ-3, а также вискозиметры Гепплера или Энглера; применяют растворы НЦ в ацетоне (2 г на 100 см³) и выражают вязкость в Па·с или градусах Энглера (°Э). Для определения СП по вязкости используются менее концентрированные растворы НЦ в ацетоне (0,2 г на 100 см³).

От указанных выше характеристик зависят технологические свойства пороховых масс, физико-механические характеристики (ФМХ) готе изделий, а также расход растворителя при производстве пироксилиновых порохов.

Важнейшими типами промышленных нитроцеллюлоз являются:

Пироксилин № 1 (1П). Содержание азота не менее 13,10%, растворимость в смеси спирта и эфира не более 17 мас.%. Применяется в смеси с 2П или с пироколлодием для изготовления пироксилиновых порохов.

Пироксилин № 2 (2П). Содержание азота 11,9 - 12,4%; растворимость в спиртоэфирной смеси не менее 94 мас.%. Применяется вместе с 1П для изготовления пироксилиновых порохов.

Пироколлодий Д.И. Менделеева. Содержание азота 12,5 - 12,6%; растворимость в спиртоэфире не менее 95 мас.%. Применяется для изготовления пироксилиновых (пироколлодийных) порохов вместо композиции 1П и 2П или в смеси с 1П.

Кодлоксиши. Содержание азота 10,7 - 12,4%; полностью растворяется в спиртоэфирной смеси. Применяется для изготовления лаков, эмалей, целлулоида, баллистических порохов (коллоксилин «Н» с 11,8-12,3% азота) и других.

Условная вязкость стандартных ацетоновых растворов промышленных

нитратов целлюлоз изменяется от $0,95^{\circ}\text{Э}$ для особо низковязких коллоксилинов до 12°Э для высоковязких пироксилинов.

2.1.1. Теория нитрования целлюлозы смесями азотной кислоты, серной кислоты и воды

Нитрование Ц в кислых средах на основе азотной кислоты является очень сложным и многопараметрическим процессом, поэтому он служил и служит предметом всесторонних исследований [6, 22, 35, 37-42].

В результате многочисленных работ было установлено, что на качество НЦ большое влияние оказывают:

- * состав нитрующих кислотных смесей;
- * модуль нитрования - М (отношение массы нитросмеси к массе Ц);
- * температура нитрования;
- * особенности структуры целлюлозного сырья;
- * режимы процесса стабилизации НЦ и другие факторы.

Влияние этих факторов устанавливалось очень длительное время в зависимости от эволюции наших знаний о свойствах HNO_3 и ее смесей с H_2SO_4 , H_2O и другими компонентами, о структуре Ц и тому подобное, хотя уже более ста лет тому назад был разработан и внедрен промышленный способ производства НЦ путем обработки Ц тройными смесями HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O . Изменяя состав нитросмеси и режимы производства, можно получить различные виды НЦ.

Большой вклад в теорию нитрования Ц внес Д.И. Менделеев[40], который более ста лет тому назад предложил правило составления кислотных смесей, уделяя особое внимание количеству в них воды.

Ученик Д.И. Менделеева - А.В.Сапожников в продолжение этих работ занялся подробным изучением физико-химических свойств кислотных смесей: давления паров азотной кислоты над ними, их плотности и удельной электропроводности. Полученные данные сопоставлялись с результатами нитрования Ц этими смесями. А.В. Сапожников пришел к выводу, что нитрующим агентом является свободная азотная кислота в виде безводного моногидрата, о содержании которого можно судить по величине парциального давления паров HNO_3 над кислотными смесями. Он установил, что наблюдается полное соответствие изменения давления паров HNO_3 над кислотными смесями их составу и свойствам полученных нитроцеллюлоз (по содержанию азота и растворимости в спиртоэфирной смеси). По мере добавления воды к HNO_3 парциальное давление паров кислоты падает. При добавлении определенных количеств серной кислоты к двойным смесям азотной кислоты и воды давление паров HNO_3 возрастает. Серная кислота связывает воду и освобождает азотную кислоту в виде моногидрата HNO_3 .

Максимальной нитрующей способностью обладают кислотные смеси с максимальным содержанием моногидрата HNO_3 в них, что в общей форме может быть выражено следующим образом: $\text{HNO}_3 + (\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O})$. При появлении в смесях

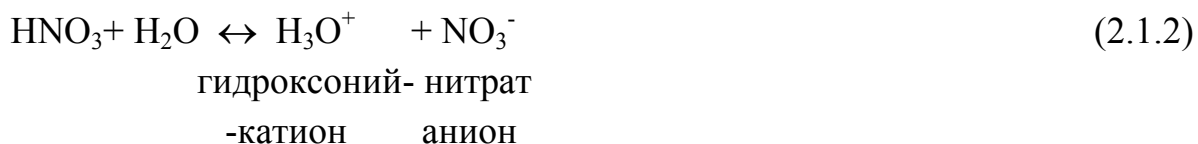
избытка воды их нитрующая способность начинает уменьшаться, параллельно чему уменьшается и упругость паров HNO_3 над ними. Минимальное значение обе величины получают, когда по содержанию воды смеси будут соответствовать: $(\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}) + (\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O})$, то есть когда серная и азотная кислоты будут насыщены водой до образования гидрата HNO_3 ; такие смеси перестанут нитровать Ц.

Работы А.В. Сапожникова дали возможность упорядочить огромный фактический материал, накопленный в предыдущих исследованиях. Однако при этом не учитывалось влияние на результаты нитрования свойств исходной Ц. Это объясняется тем, что в то время основным сырьем для получения НЦ служила хорошо очищенная хлопковая Ц, поэтому трудно было заметить отклонения в ее свойствах, которые А.В. Сапожников принимал за величину постоянную. Кроме того, нитрование проводили при больших избытках кислотной смеси ($M \approx 50 \div 100$), поэтому выделяющаяся при реакции вода практически не изменяла ее состава.

Современная теория нитрования базируется на глубоких знаниях о структуре и реакционных свойствах как целлюлозы, так и HNO_3 и смесей на ее основе, что исследовалось А. Ганчем, К. Ингольдом, А.И.Титовым, Л.Т. Еременко и другими [22, 35, 37-39, 41]. Они подробно освещены в указанной выше литературе, поэтому остановимся кратко лишь на основных положениях.

Реакция нитрования в большой степени определяется процессом образования нитрующих агентов. HNO_3 может поставлять различные агенты, наибольшей активностью из которых обладает нитроний-катион NO_2^+ , который находится в виде сольватированного иона в протонных растворителях (кислотах). Нитрование может протекать также под воздействием нейтральных молекул и N_2O_5 .

Кислотно-основные свойства азотной кислоты и ее способность участвовать в реакциях, принимая или отдавая протон, обусловлены наличием неподеленной пары электронов на кислородном атоме гидроксильной группы молекулы HNO_3 и наличием подвижного протона. Поэтому HNO_3 выступает в качестве донора протона в более основных по сравнению с ней средах. При наличии воды в кислотной смеси процесс протекает по уравнению:

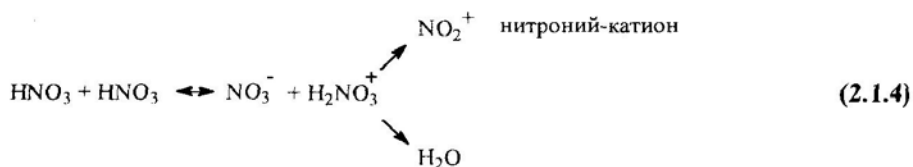


При этом ионизация кислоты протекает через промежуточную стадию образования сольватов (гидратов)

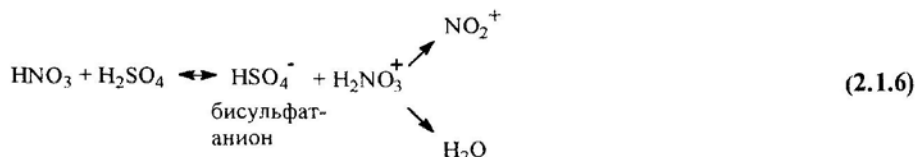


Таким образом, водные растворы HNO_3 характеризуются наличием частиц: HNO_3 ; $\text{HNO}_3 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$; HO_3^- ; H_3O^+ .

При повышении концентрации водного раствора вплоть до 100%-й HNO_3 проявляются ее амфотерные свойства:



При наличии в нитрующей смеси более сильных кислот, например серной кислоты, реакция протекает по схеме:



Таким образом, концентрация свободных молекул HNO_3 зависит от конкурирующих реакций связывания молекул H_2SO_4 молекулами HNO_3 и H_2O . При добавлении серной кислоты в водную HNO_3 увеличивается концентрация свободных молекул HNO_3 , так как H_2O расходуется в первую очередь на ионизацию молекул более сильной H_2SO_4 . При увеличении количества H_2SO_4 в тройной смеси концентрация свободных молекул HNO_3 проходит через максимум, а затем начинает уменьшаться; это связано с их ионизацией, так как HNO_3 выступает как основание по отношению к H_2SO_4 .

Кинетика и механизм процесса нитрования спиртов явились предметом многих исследований.

Было установлено, что их этерификация азотной кислотой представляет собой процесс 0-нитрования [22, 37-39, 41]. Доказательства были получены именно на примере образования нитрата целлюлозы. Для этой цели нитрование проводили меченой азотной кислотой, содержащей изотоп кислорода (^{18}O). Было установлено, что в НЦ содержатся два, а не три атома кислорода ^{18}O , то есть в гидроксильной группе Ц происходит замещение водорода на группу NO_2 , а не замещение всей гидроксильной группы на NO_3 .

Установлено также, что большинство спиртов обладает значительной основностью и, следовательно, в кислых средах, в которых обычно проводится процесс нитрования, значительное количество спирта может находиться не в форме ROH , а в ионизированном состоянии ROH_2^+ нитруется протонированная форма спирта.

Содержание воды оказывает влияние на степень протонизации гидроксильных групп в молекулах Ц (при малом содержании воды и высокой кислотности нитросмеси количество ROH_2^+ увеличивается). Уменьшение нитроний-катионов NO_2^+ с добавлением воды к серно-азотной смеси объясняется образованием при этом гидроксоний- и бисульфат-ионов (см. уравнение 2.1.7), которые сдвигают влево равновесную реакцию образования нитроний-катиона (см. уравнение 2.1.8). Кроме того, вода способствует называнию NO_2^+ (см. уравнение 2.1.9).



Это также подтверждает мысль о том, что *вода является важнейшим фактором при процессе нитрования*. А.П.Закощиков [42] и Р.А.Малахов рассматривают нитрование в целом как суперпозицию трех накладывающихся друг на друга стадии:

- 1) смачивание, капиллярное и межмакромолекулярное впитывание нитросмеси волокном (набухание);
- 2) собственно этерификация Ц;
- 3) диффузионное выравнивание концентрации нитросмеси в разных частях волокон.

Скорость этих стадий различна.

Скорость первой зависит от характера поверхности и капиллярности структуры волокна, степени его очистки от примесей, а также поверхностного натяжения нитросмеси.

Скорость второй обуславливается реакционной способностью первичных и вторичных гидроксильных групп Ц, температурой нитрования и концентрацией нитросмеси.

Скорость третьей определяется степенью ограниченного набухания в нитросмеси, ее составом и разностью концентраций нитросмеси внутри и снаружи волокна. Время диффузионного выравнивания концентрации связано с вязкостью среды, зависит от толщины диффузионного слоя, поверхности контакта и других факторов.

Если бы этерификация Ц серно-азотными смесями протекла в гомогенной среде, то она могла бы быть описана известными уравнениями классической кинетики. Однако процесс протекает в гетерогенной среде, и его закономерности необходимо рассматривать в связи с макроскопической кинетикой.

При этерификации Ц необходимо, чтобы в начале нитрования концентрация нитросмеси внутри волокна (с учетом разбавления ее водой) была не менее определенной величины, так как одновременно протекают конкурирующие процессы: собственно этерификация, окисление и гидролиз. Если скорость этерификации ($V_{\text{этер.}}$) больше скорости гидролиза ($V_{\text{г}}$) и скорости окисления ($V_{\text{ок.}}$), то продукт нитрования в известной степени защищен от гидролизующего и окисляющего действия нитросмеси., так как НЦ в меньшей степени подвержена этим процессам, чем Ц.

Можно представить 2 схемы такого процесса:

Схема А. Концентрация нитросмеси внутри волокна в начале нитрования $C_1 > C_{\text{опт.}}$. В этом случае $V_{\text{г}}$ и $V_{\text{ок.}}$ минимальны, а $V_{\text{этер.}}$ максимальна, поэтому выход НЦ максимальный при хорошем ее качестве.

Схема Б. $C_1 < C_{\text{опт.}}$ В этом случае для получения заданной НЦ неизбежна стадия выравнивания концентраций нитросмеси внутри и вне волокна. Процесс нитрования сопровождается побочными реакциями, выход Ц уменьшается, а качество ее ухудшается.

Процессы смачивания Ц нитросмесью и капиллярная пропитка волокна определяются свойствами как нитросмеси, так и целлюлозы. Они могут характеризоваться (без учета сил трения, которые препятствуют процессу растекания):

* краевым углом смачивания (9); $\text{Cos}\theta = (\sigma_{\text{ц.-в.}} - \sigma_{\text{ц.-н.с.}}) / \sigma_{\text{н.с-в.}}$ (2.1.10)

* скоростью капиллярной пропитки ($V_{к.п.}$)

$$V_{к.п.} = (2 \cdot \sigma_{н.с-в} \cdot \cos\theta \cdot r) / \eta \quad (2.1.11)$$

* капиллярным давлением (P)

$$P = (2 \cdot \sigma_{н.с-в} \cdot \cos\theta) / r$$

где $\sigma_{ц-в}$ - поверхностное натяжение на границе раздела целлюлоза - воздух;

$\sigma_{ц-н.с}$ - поверхностное натяжение на границе раздела целлюлоза - нитросмесь;

$\sigma_{н.с-в}$ - поверхностное натяжение на границе раздела нитросмесь - воздух;

r - радиус капилляра,

η - вязкость нитросмеси.

Чем выше содержание HNO_3 в нитросмеси, тем больше $\cos\theta$, следовательно, $V_{к.п.}$ и P , так как

$$\sigma_{\text{HNO}_3^-} < \sigma_{\text{H}_2\text{SO}_4^-} < \sigma_{\text{H}_2\text{O}_2^-}$$

Следует также иметь в виду, что с увеличением содержания снижается вязкость нитросмеси и возрастает скорость ее диффузии, так как коэффициент диффузии примерно в 1,5 раза выше, чем H_2SO_4 .

При существующих методах нитрования Ц количество HNO_3 в нитросмеси в 10 - 12 раз больше теоретически необходимого по реакции.

Избыток HNO_3 способствует повышению скорости смачивай пропитки Ц нитросмесью, скорости диффузии, а следовательно, и процесса нитрования на первом этапе.

При диффузии в многокомпонентной системе перенос нитрующего агента определяется диффузией компонентов, имеющих более высокие значения коэффициентов диффузии или градиента концентрации.

Другие реакционноактивные молекулы и ионы могут появляться внутри волокна не только за счет их диффузии, но и за счет химических реакций, приводящих к установлению равновесия. Так, напри исследования показали, что скорость нитрования Ц в целом пропорциональна концентрации HNO_3 в нитросмеси.

Таким образом, диффузионный перенос потенциальных нитрующих агентов осуществляется молекулами HNO_3 , так как их концентрация в нитросмеси выше, чем NO_2^+ или N_2O_5 . Однако эти частицы могут образоваться в зоне реакции с последующим участием в процессе нитрования.

Этерификацию осуществляют при модулях $\sim 25 \div 40$ в зависимости марки сырья и применяют, как правило, нитросмеси с соотношением $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, равным 1:3 (по массе).

Избыток кислотных смесей по отношению к целлюлозе необходим для ускорения процессов выравнивания концентрации нитросмеси в разных частях волокна.

На процесс этерификации Ц существенное влияние оказывает температура, которая ускоряет основную реакцию, но, вместе с тем, интенсифицирует побочные процессы гидролиза и окисления, что всегда ведет к снижению степени полимеризации, выхода НЦ и уменьшению предельной степени замещения.

При необходимости снижения степени полимеризации НЦ, особенно при производстве коллоксилинов, целесообразно проводить эту операцию на фазе автоклавной стабилизации под воздействием повышенных температур.

Анализируя все параметры, влияющие на процесс нитрования Ц, следует подчеркнуть, что теоретики и практики по-прежнему считают, что основным

фактором, регулирующим степень этерификации Ц, а также свойства НЦ, является содержание воды в исходной нитросмеси. Оно определяется естественно с учетом всех других факторов, действующих на реакцию нитрования (содержания HNO_3 и H_2SO_4 , температуры этерификации, модуля и других).

На рис. 2.1.1 в общем виде показано влияние содержания воды в нитросмеси на степень этерификации целлюлозы. С увеличением количества воды в нитросмеси выше 8-9% содержание азота в НЦ понижается. Одновременно увеличивается растворимость получаемой НЦ и уменьшается вязкость ее растворов.



Рис. 2.1.1. Зависимость содержания азота в НЦ от содержания воды в нитросмеси ($M=43$, время нитрования 30 мин, температура 20°C , первоначальное количество HNO_3 в нитросмеси 25%)

При $M = 30\div 40$ с изменением содержания воды в нитросмеси на 0,2% содержание азота в НЦ изменяется на 1 мл NO /г. Между содержанием вода нитросмеси от 8 до 15% и степенью этерификации Ц существует почти линейная зависимость.

Следует обратить внимание также на факт снижения содержания в НЦ и при малом количестве воды в нитросмеси. Это объясняется тем, что молекулы воды расходуются в первую очередь на ионизацию молекул более сильной H_2SO_4 (см. уравнение 2.1.7), что приводит к снижению содержания NO_2^+ - основного нитрующего агента (см. уравнение 2.1.8, согласно которому равновесная реакция образования NO_2^+ сдвигается при этом влево).

По данным спектральных исследований Ф.Д. Майлза [22, 37] максимальная концентрация катиона нитрония наблюдается в составах нитросмесей с мольным соотношением H_2SO_4 и H_2O , равным 1:1. Однако следует еще раз подчеркнуть, что в нитросмесях существуют и другие нитрующие агенты, а также большую роль играет процесс протонизации нитруемого спирта.

Кроме того, при малом содержании воды в нитросмесях скорость нитрования поверхностных слоев Ц больше скорости пропитки волокна, поэтому на его поверхности образуется гидрофобный слой пронитрованной целлюлозы, затрудняющий ее смачивание и проникновение нитросмеси вглубь волокна.

При получении в промышленных условиях высокоэтерифицированных нитратов (1П) содержание воды в нитросмесях составляет примерно 7-9%.

При изготовлении коллоксилинов содержание воды колеблется от 16 до 20% в зависимости от требуемой степени этерификации.

Содержание воды в нитросмеси можно повышать до определенного предела. Чем больше воды, тем интенсивнее протекают процессы гидролиза, окисления и другие побочные реакции. В результате этого уменьшаются степень полимеризации

НЦ, вязкость ее растворов и увеличивается растворимость в спиртоэфирной смеси и других реагентах.

При большом количестве воды в нитросмеси деструкция и окисление протекают настолько глубоко, что целлюлоза утрачивает волокнистую структуру и НЦ получается в виде порошка или вообще растворяется в кислотной смеси (при содержании воды $>29\%$) [42].

Известно, что конечная степень этерификации определяется составом отработанной кислоты, с которой НЦ находится в состоянии равновесия. Количество же воды в отработанной кислоте прямо зависит от М и содержания воды в исходной нитросмеси, которая и является основным фактором, регулирующим содержание азота в НЦ и другие ее свойства. Следует также иметь в виду, что серная кислота, находящаяся в нитросмеси, дополнительно увеличивает степень набухания Ц и тем самым ускоряет диффузионные процессы, что способствует нивелированию различий в свойствах применяемой Ц (естественно, при надлежащей очистке исходного сырья, к качеству которого предъявляются очень высокие требования).

Классический метод получения НЦ обработкой целлюлозы тройными смесями ($\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$), разработанный более 100 лет тому назад, имеет ряд недостатков:

- невозможность получения предельно этерифицированных продуктов;
- необходимость проведения длительных процессов стабилизации НЦ (для удаления сульфозэфиров и так называемой "закапсюлированной" серной кислоты, а также других примесей, которые снижают химическую и термическую стойкость НЦ);
- большой объем кислот, находящихся в производственном кислотообороте;
- наличие экологически вредных выбросов - паров и тумана кислот и оксидов.

Разрабатывались и другие методы получения НЦ без использования серной кислоты [35, 37, 42]. Для этой цели применяли концентрированную HNO_3 , систему $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, растворы N_2O_5 в HNO_3 или N_2O_5 газообразном состоянии и другие. Эти способы нитрования не нашли промышленного применения.

Поэтому этерификация Ц указанной выше тройной смесью ос пока единственным промышленным способом получения НЦ.

2.1.2. Стабилизация нитроцеллюлозы

Нитраты целлюлозы, полученные промышленным сернокислотным методом, имеют низкую химическую стойкость и способны самопроизвольно разложению даже при умеренных температурах, Г объясняется тем, что при обработке Ц серно-азотными кислотными смесями наряду с реакцией этерификации протекает ряд побочных процессов с образованием химически нестойких продуктов. Кроме того, внутри нитроцеллюлозного волокна имеется свободная (закапсюлированная) серная кислота.

Многочисленными работами было установлено, что нестабильное НЦ обусловлена наличием:

- химически связанной H_2SO_4 в виде сульфо- и сульфонитроэфиров;
- закапсюлированной H_2SO_4 ;
- нитросахаров, то есть нитрованных низкомолекулярных продуктов

гидролиза и окисления целлюлозы, которые могут содержать как нитратные, так и альдегидные, карбоксильные и другие группы. Содержание сульфо- и сульфонитроэфиров тем выше, чем ниже степень этерификации и больше свободных гидроксильных групп в НЦ.

Высокоазотная НЦ имеет только следы связанной, но в то время содержит до 0,5% (от массы НЦ) трудно отмываемой свободно H_2SO_4 . Это объясняется тем, что серная кислота сравнительно быстро диффундирует в целлюлозу, содержащую большое количество гидроксильных групп и легко попадает внутрь волокна в процессе нитрования. Однако скорость ее диффузии из пронитрованного волокна Ц значительно меньше, поэтому она трудно удаляется из НЦ, развиваются побочные процессы, из которых важнейшим является процесс деструкции НЦ, приводящий к снижению степени ее полимеризации (СП), что позволяет направленно регулировать эту характеристику.

Таким образом, фаза стабилизации преследует две цели:

- собственно стабилизацию, то есть удаление из НЦ нестойких примесей;
- обеспечение важных технологических показателей НЦ: вязкости, СП, растворимости и других, которые в значительной степени определяют реологические свойства пороховых масс и физико-механические характеристики пороков. На этой стадии может также протекать процесс денитрации НЦ, который должен быть сведен до минимума.

Известно, что НЦ устойчива к действию разбавленных сильных кислот даже при повышенных температурах. Однако сульфо- и сульфонитроэфиры легко разрушаются в слабокислой среде. Поэтому для удаления этих примесей эффективно использование разбавленных растворов H_2SO_4 и HNO_3 (при концентрации 0,1 - 0,3%) и проведение процесса "варки" НЦ в течение 2 - 4 ч (при периодическом производстве). Под воздействием же концентрированных кислот интенсивно протекают процессы омыления (денитрации), гидролиза, окисления и даже растворения НЦ.

Большая продолжительность процесса стабилизации НЦ (особенно высокоазотной) обуславливается, главным образом, трудностью удаления закапсулированной H_2SO_4 , которая характеризуется значительно меньшей Диффузионной активностью, чем HNO_3 . Последняя сравнительно легко экстрагируется из волокон НЦ. Для удаления же закапсулированной H_2SO_4 проводят процесс "варки" НЦ в щелочных растворах. Известно, что НЦ легко омыляется щелочами. Поэтому окончательную стабилизацию проводят кипячением НЦ в щелочных растворах, концентрация которых не превышает 0,02-0,03%. В этих условиях легко разрушаются и нитросахара. "Варка» щелочных растворах необходима также для нейтрализации всех кислот, выделенных из НЦ при стабилизации в результате омыления продуктов ее деструкции.

2.1.3. Непрерывный способ производства нитроцеллюлозы

Подготовка целлюлозы к нитрованию

Известно, что на процесс нитрования существенное влияние оказывают: степень химической чистоты, форма и физическое состояние целлюлозы, а также состав нитрационной кислотной смеси.

В табл.2.1.1 в качестве примера приведены виды целлюлоз, применяемых для

получения НЦ, и некоторые их характеристики.

Основные производственные процессы отражены в приводимой блок-схеме (см. рис.2.1.2).

Таблица 2.1.1

Некоторые технические показатели целлюлоз

Показатели целлюлозы	Древесная сульфитная				Древесная сульфатная		Хлопковая (ХЦ)* марка	
	Марка ЦА		Марка АБ		марка	марка	25	35
	П	К	П	К	ЦА	РБ		
Содержание целлюлозы %, не менее	92	93	92	93	96	96	96-98	96-98
Содержание золы, % не более	0,3	0,16	0,3	0,2	0,15	0,15	0,1-0,3	
Смачиваемость (поглощение воды навеской Ц в 15 г), г, не	125	135	-	-	135	-	130-145	130-145
Впитываемость по воде, мм, не менее	-	-	60	70	-	100	-	-
Вязкость 1%-ного медно-аммиачного раствора целлюлозы, сП	30-55	30-55	30-70	30-50	Не менее 20		20-21	31-45

Примечание: П - для производства пироксилинов;

К - для производства коллоксилинов и пироксилина № 2;

*- для производства пироксилина № 2 и всех видов коллоксилина.

Подготовка целлюлозы к этерификации заключается в ее рыхлении с последующей сушкой. Рыхлую форму имеют: хлопковая целлюлоза марки УЦ и древесная целлюлоза марки ЦА. Они поступают на производство в виде кип. Плотную форму имеет Ц в виде бумаги марки РБ. Бумага подается рулонами. Для придания хорошей смачиваемости кислотными смесями и обеспечения равномерного процесса этерификации целлюлоза всех марок измельчается и подсушивается до влажности не более 5%. Станки для рыхления кип или резки бумаги объединены с пневмотранспортными сушильными агрегатами. Такие установки обеспечивают непрерывность процессов рыхления или резки с сушкой и транспортировкой подсушенной целлюлозы на фазу этерификации.

Для обработки кип используется кипорыхлитель, который имеет три быстро вращающихся в одном направлении барабана, два из которых разрыхляют кипу Ц, а один выбрасывает ее в разгрузочную воронку. На поверхности барабанов закреплены зубья. Пройдя многократную обработку, разрыхленная Ц марки ЦА поступает в загрузочный бункер конфузочно-диффузорной воронки пневмотранспортной сушильной трубы,

Подготовка полотна бумаги к этерификации сложнее, чем подготовка рыхлых форм Ц из-за высокой ее плотности. Впитывающие свойства полотна бумаги со стороны образующих его плоскостей меньше, чем у свежееобразованных торцевых поверхностей. При этом отдельные волокна перерезают в направлении,

перпендикулярном их расположению, и раскрываются глубинные слои материала.

Основными формами бумажной сечки является ромбовидная (3,0x3,8 мм) и прямоугольная (2-3x8-10 мм). Для резки бумаги применяют станки, снабженные механизмами поперечной и продольной резки [38, 43, 89].

Для сушки Ц используется непрерывный, конвективный, прямоточный пневмотранспортный сушильный агрегат. В нем объединены две операции: сушка Ц и ее транспортирование в отделение нитрования.

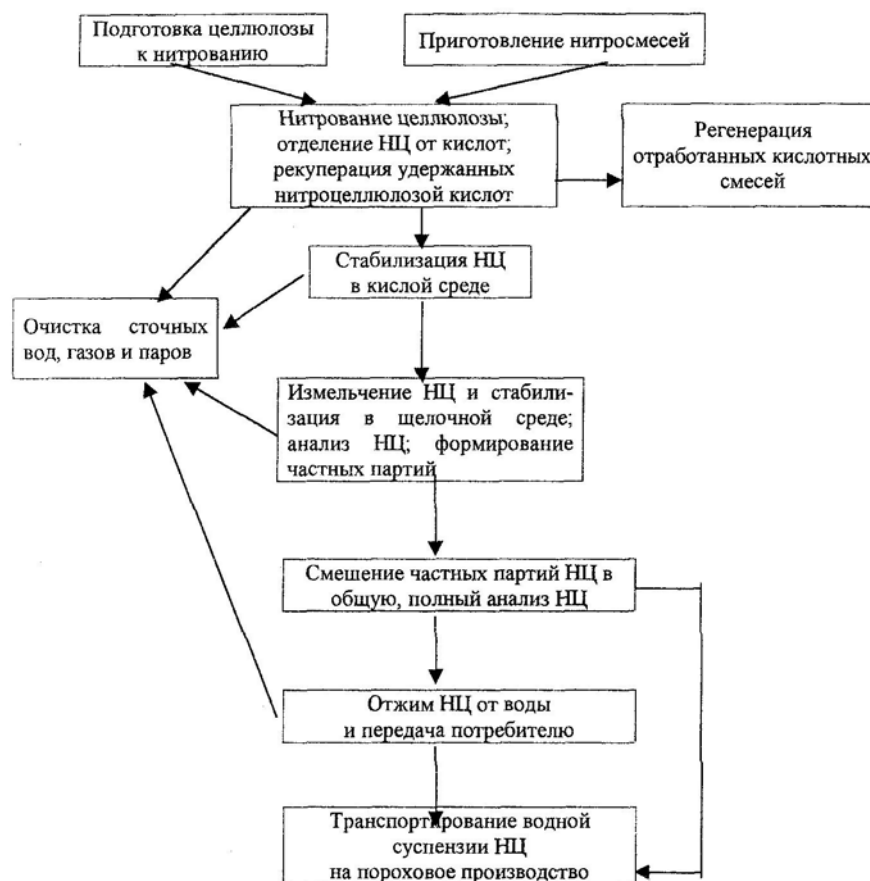


Рис. 2.1.2. Блок-схема производства нитроцеллюлозы

Необходимый подогрев воздуха обеспечивает калориферная установка, куда воздух подается вентилятором и подогревается до 55-120°C (в зависимости от применяемого сырья), а затем через конфузорно-диффузорную воронку подается в пневмотранспортную трубу. Скорость воздушного потока должна быть такой, чтобы Ц находилась во взвешенном состоянии и не оседала на стенках трубы. Длина пневмотранспортных труб зависит от расстояния между отделениями подготовки Ц и ее нитрования; составляет 100-150 м, но иногда достигает 250 м, а диаметр - 0,385-0,500 м (в зависимости от производительности).

При излишне высоких температурах и длительной сушке происходит гидрофобизация поверхности целлюлозного волокна, при этом ухудшаются его впитывающие свойства, снижается выход и качество нитроцеллюлозы.

После сушки Ц поступает в бункер-дозатор, который установлен над аппаратами для нитрования (см. рис.2.1.3). Бункер-дозатор имеет в нижней части четыре рукава в виде усеченных конусов (в соответствии с количеством нитраторов).

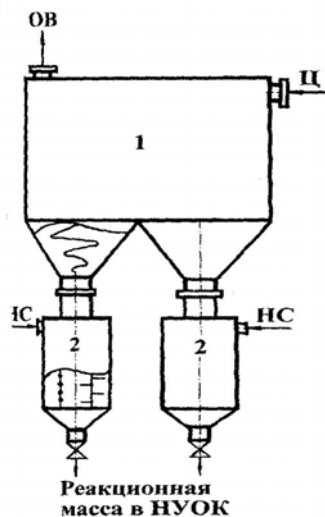


Рис. 2.1.3. Схема фазы предварительного нитрования целлюлозы [37, 38]:

1 - бункер-дозатор,

2 - нитратор-дозатор;

НС - подача нитросмеси;

Ц - подача целлюлозы;

ОВ - подача отработанного воздуха на фильтр улова пыли

Для предотвращения уноса целлюлозы с отходящим воздухом к крышке бункера подвешен зонт с отражателем. По центру усеченных конусов в бункере смонтированы четыре вертикальных вала, на которых в нижней части крепятся дозирующие шнеки. Их вращение осуществляется специальными приводами.

По середине бункера установлен дополнительный вал с лопастями, предназначенный для равномерного распределения поступающей целлюлозы по всем дозирующим шнекам.

Бункеры-дозаторы могут работать в автоматическом режиме. Отходящий воздух, содержащий пыль, поступает в фильтр, где очищается и вентилятором выбрасывается в атмосферу. Уровень Ц в бункере поддерживается постоянным для обеспечения точности работы шнека дозирующего Ц в нитратор.

Для приготовления нитрационных кислотных смесей используются свежие концентрированные азотная и серная кислоты, отработана кислоты, олеум и меланж. Отработанные кислоты по сравнению с исходными нитросмесями более богаты водой и бедны азотной кислотой, поэтому отработанную кислоту укрепляют (освежают), добавляя расчетное количество HNO_3 и H_2SO_4 , и доводят ее до требуемого для этерификации состава. При необходимости используют для этой цели меланж или олеум.

Для смешения кислот используются технологические схемы как периодического, так и непрерывного действия. Основными аппарата являются смесители вертикального или горизонтального типа, снабженные мешалками [43, 89].

Непрерывный способ нитрования целлюлозы и рекуперации кислотных смесей, удержанных нитроцеллюлозой

Нитрование целлюлозы предварительно осуществляется периодически действующих нитраторах-дозаторах (см. рис. 2.1.3), которые работают циклично и поочередно на один круговой аппарат непрерывного удаления отработанных кислотных смесей (НУОК), в котором избыток нитросмеси отделяется за счет естественного стока (см. рис. 2.1.4). Над аппаратом установлено четыре нитратора с корпусом эллиптической формы, коническим днищем и сливным патрубком. Нитраторы имеют по двелопастных мешалки, которые вращаются в разные стороны.

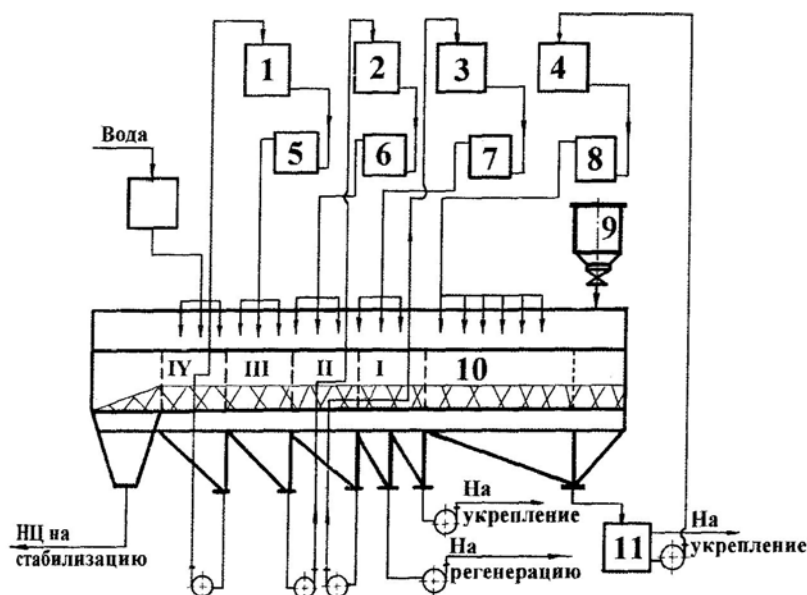


Рис.2.1.4. Технологическая схема окончательного нитрования Ц и рекуперации удержанных кислот на аппарате НУОК [38, 43, 89]:

- I - 4 — напорные баки орошающих кислот;
- 5 - 8 - холодильники орошающих кислот;
- 9 - нитратор - дозатор;
- 10 - аппарат НУОК;
- 11 - бак-сборник отработанной кислоты

Они установлены так, чтобы угол между лопастями смежных валов был равен 90° . Форма лопастей способствует погружению Ц, орошаемой сверху кислотной смесью, из верхней в нижнюю зону нитратора. В верхней части имеется люк для подачи Ц, а также патрубков для подвода нитросмеси.

С внутренней части нитратора к патрубку подсоединен ороситель для нитросмеси в виде трубы с отверстиями, согнутой по контуру аппарата и заглушенной в конце. При работающих мешалках начинается заливка из Расходного бака кислотных смесей, которые проходят теплообменник, где подогреваются или охлаждаются до заданной температуры. Благодаря большому модулю нитрования температура реакционной массы в не повышается более чем на $3-4^\circ\text{C}$, поэтому нитратор не имеет рубашки Ц теплообмена. Затем автоматически включается загрузка целлюлозы из бункера-дозатора, при этом подача кислот не останавливается в соответствии с принятым модулем этерификации, дозировка Ц и нитрос производится автоматически.

В табл. 2.1.2 в качестве примера приведен ориентировочный работы нитраторов-дозаторов при непрерывном производстве некоторых типов НЦ.

Таблица 2.1.2

Примерный режим работы нитраторов-дозаторов

Тип НЦ	Марка НЦ	Масса Ц, кг	Модуль	Состав нитросмеси, %			Тем- ра нитро- смеси, °С	Время этерифи- кации, мин.
				HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O		
Пирок- силин № 1	ЦА	35÷40	33÷40	26÷28	64,5÷67,5	6,5÷7,5	26÷32	15÷18
Пирок- силин № 2	ХЦ	35÷40	33÷40	22,5÷23,5	60,5	16÷17	25÷36	12÷18

Через заданные интервалы времени шнек-дозатор бункера автоматически производит отмеривание и загрузку Ц в нитратор. По истечении времени предварительной этерификации (15-25 мин) из нитраторов-дозаторов поочередно (согласно графику работы) производи слив реакционной массы (при непрерывно работающих мешалках) в аппарат НУОК. После опорожнения нитратора его сливной кран закрывается, и цикл работы продолжается.

В аппарате НУОК, имеющем диаметр 7,6 м (10 на рис. 2.1.4), равномерно распределяется на дне перфорированного кольцевого транспортера, медленно вращающегося в закрытом кожухе.

По мере его вращения новые порции НЦ из других нитраторов подаются на его ложное дно. Продукт укладывается специальной гребенкой ровным слоем определенной высоты (25-40 см) и орошается по всей поверхности из оросительных желобов.

Отработанная кислотная смесь стекает через перфорированное дно в соответствующее отделение неподвижного кольцевого поддона, разделенного перегородками, и самотеком поступает через кислотный фильтр в бак-сборник отработанной кислоты 11, затем насосом подается в напорный бак 4 орошающих кислотных смесей и самотеком через холодильник 8 поступает в зону окончательной проточно-оросительной этерификации, длительность которой составляет 15-25 мин. Избыток отработанной кислоты направляется на фазу смешения кислот для укрепления и дальнейшего использования в производственном цикле.

Зона рекуперации кислот в аппарате НУОК разделена на четыре секции-ступени вытеснения отработанных кислот, удержанных нитроцеллюлозой, кислотами убывающей концентрации, а затем водой. При этом необходимо отметить, что термин "вытеснение" не точно отражает физическую сущность этого процесса, так как вытеснение - это конкуренция двух несмешивающихся жидкостей. В данном же случае происходит экстрагирование (выщелачивание) более концентрированных нитросмесей менее концентрированными и, наконец, водой. Кинетика процесса описывается законами массопередачи. Однако указанный термин широко используется в промышленности, поэтому он будет применяться и при дальнейшем изложении материала.

В четвертой секции зоны рекуперации НЦ орошается водой, которая подается в систему в строго расчетном количестве. Из поддона четвертой секции слабые кислотные смеси (при концентрации 30-40 мас.%) через напорный бак 1 и холодильник 5 поступают на орошение НЦ в третьей секции, из нее кислотные смеси (при концентрации 50-60 мас.%) через напорный бак 2 и холодильник 6 орошают НЦ второй секции, а затем при концентрации 65-75 мас.%) поступают через напорный бак 3 и холодильник 7 на орошение НЦ в первой секции.

Таким образом, вытесненная кислота каждой последующей является орошающей кислотой предыдущей ступени вытеснения.

Отработанная кислотная смесь из первой секции разделяется на" потока: первая, более концентрированная фракция (65-75% от общей массы вытесненной кислоты), направляется на фазу смешения кислот укрепления, а оставшаяся часть поступает на фазу регенерации кислот.

Температура орошающих кислот в зоне проточной этерификации не более 10°C, в зоне рекуперации 6-10°C. Такой режим создается для уменьшения вероятности процесса денитрации НЦ.

Для улова паровоздушной смеси, содержащей пары и туман H_2SO_4 , HNO_3 и оксиды азота, нитраторы и аппарат НУОК подключены газовоздуховодами к абсорбционной установке.

Непрерывный способ стабилизации нитроцеллюлозы

Из зоны рекуперации НЦ (с кислотностью не более 8 мас.%) поступает в разгрузочную зону аппарата НУОК, откуда смывается водой в мутильник, где производится промывка холодной водой (кислотность снижается до 1 мас.%); затем НЦ перекачивается на стадию стабилизации (см. рис. 2.1.5) в чан предварительного подогрева 2, где концентрация НЦ доводится до 3-5 мас.% и создается кислая среда (0,1-0,3 мас.%) добавлением слабой HNO_3 . Содержимое подогревают до 90-95°C. В

системе устанавливается несколько аппаратов предварительного подогрева для обеспечения непрерывной работы трубчатого автоклава 1, в котором проводится предварительная стабилизация НЦ.

Автоклав представляет собой теплообменник типа "труба в трубе" в виде змеевика с размещенными друг над другом прямыми участками труб. Внутренняя труба является массопроводом. В межтрубное пространство подают теплоагент для нагрева или охлаждения. Автоклав разделен на три зоны:

- 1 - зона нагрева (длина 490 м);
- 2 - зона выдержки (490 м);
- 3 - зона охлаждения (120 м) при общей длине массопровода 1100 м и его диаметре 100 мм.

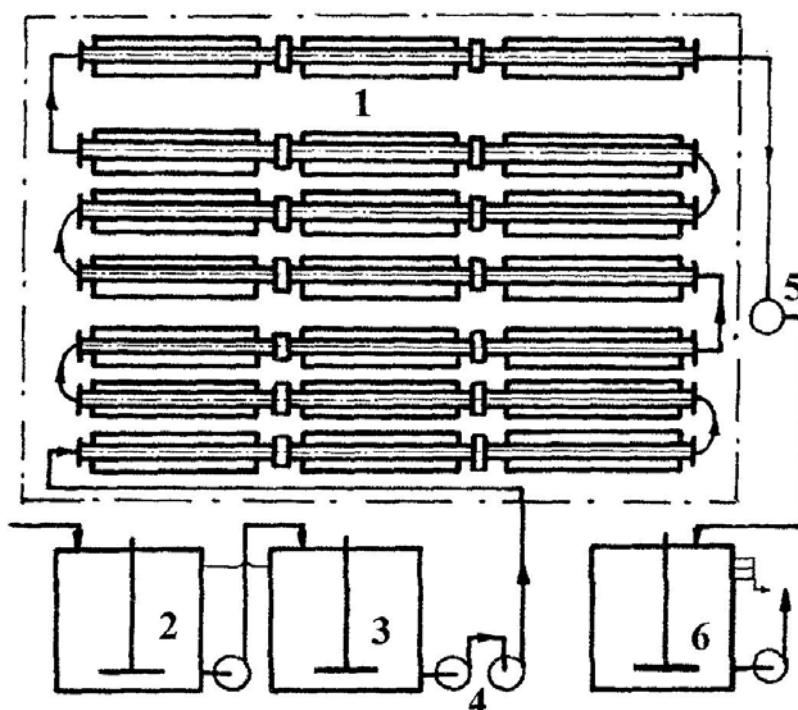


Рис. 2.1.5. Технологическая схема фазы предварительной стабилизации нитроцеллюлозы в трубчатом автоклаве [37-39]:

- 1 - трубчатый автоклав;
- 2 - чан предварительного подогрева;
- 3 - питающий чан;
- 4 - питающие массонасосы;
- 5 - тормозной насос;
- 6 - приемный бак

Используют также трубчатые автоклавы длиной 1250 м и диаметром массопровода 120 мм. Зоны нагрева и выдержки по всей длине теплоизолированы. Из аппарата 2 водную взвесь НЦ массонасосами перекачивают в питающий чан 3, в котором поддерживают постоянный уровень, а из него подают в трубчатый автоклав. В зоне подогрева температура взвеси повышается до 135-155°C (в зависимости от требуемой вязкости НЦ). При той же температуре взвесь в течение 10-15 мин находится в зоне выдержки, а в зоне охлаждения ее температура снижается до 70-100°C.

Подачу взвеси в автоклав осуществляют с помощью двух питающих массонасосов 4, которые работают последовательно и создают в автоклаве давление 0,7- 0,9 МПа.

Для поддержания необходимого давления в автоклаве в его конце установлен тормозной насос 5 или тормозное сопло, создающие обратное давление.

Для предотвращения забивки автоклава перед тормозными устройствами в массопровод подают воду, и концентрация взвеси снижается до 1,5-2,0 мас.%; при этом она дополнительно охлаждается и поступает в приемные баки 6. Из этих баков сливают слабокислые воды и заливают содовые воды для создания щелочности среды, а затем НЦ подается на фазу окончательной стабилизации.

Наряду с автоклавами непрерывного действия в промышленности используют автоклавы периодического действия. Они применяются в основном для снижения вязкости НЦ и получения низковязких лаковых и им подобных коллоксилинов.

На стадии окончательной стабилизации НЦ подвергается процессу измельчения, который сопровождается механодеструкцией волокна. Это приводит не только к изменению его геометрических размеров и удельной поверхности, но и к ослаблению межструктурных и межмакромолекулярных связей, а также к небольшому снижению степени полимеризации и вязкости НЦ. В измельченных волокнах сокращается время диффузионных процессов.

Для измельчения НЦ можно использовать аппараты как периодического действия (голландеры), так и непрерывного (конические или дисковые мельницы) [38, 43, 89].

В настоящее время используют наиболее совершенные дисковые мельницы типа МД. Они широко распространены в целлюлозно-бумажной промышленности. Эти мельницы отличаются высокой окружной скоростью ротора, поэтому волокна НЦ, наряду с механической, подвергаются интенсивной гидродинамической обработке за счет турбулентных вихревых потоков. Напор, развиваемый ротором, больше, чем в конических мельницах. Это позволяет уменьшить размеры ячеек гарнитуры и расположить на поверхности диска большее количество ножей, а также измельчать НЦ при массовой доле до 20%. Мельницы просты в обслуживании

На рис. 2.1.6 представлена технологическая схема непрерывного измельчения НЦ на мельницах типа МД.

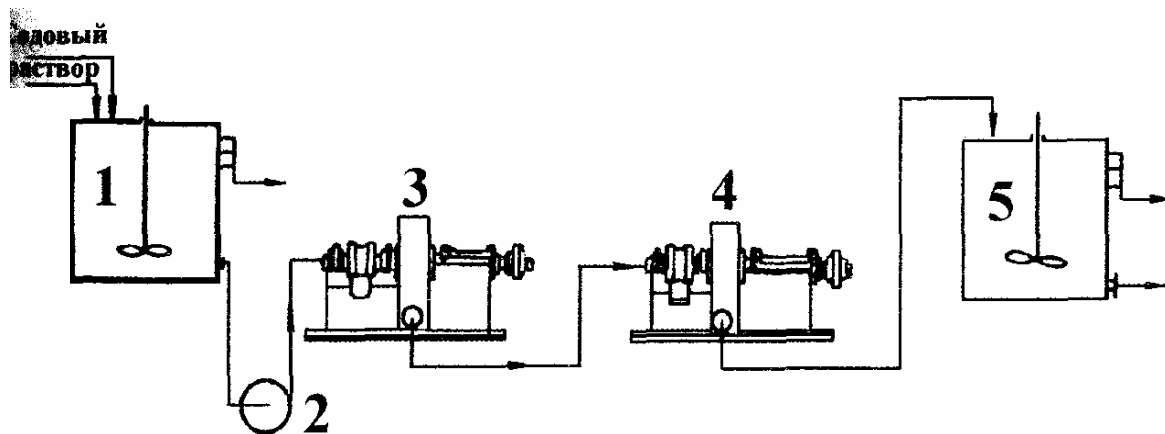


Рис 2.1.6. Технологическая схема непрерывного измельчения нитроцеллюлозы [38]:

- 1 - смеситель;
- 2 - массонасос;
- 3, 4- дисковые мельницы типа МД;
- 5 – лавер

Водную взвесь НЦ с массовой долей 4-5% из смесителя 1 массонасосом 2 подают в измельчительную камеру первой дисковой мельницы 3, затем крыльчаткой, закрепленной на вращающемся диске направляют к размалывающим дискам. Под действием центробежной силы масса проходит в зазор между дисками и рабочими поверхностями гарнитуры; волокна измельчают перерезанием, растиранием (гидродинамический эффект аморфизации).

Дисковая мельница выполняет функции не только измельчительного аппарата, но и центробежного насоса, поэтому перекачивает массу во вторую мельницу 4, из которой массу подают в лаверы 5 для дальнейшей технологической обработки.

Размалывающие диски (измельчительная гарнитура) закреплены на статоре и роторе. Определяющими в гарнитуре являются: толщина ножей ротора и статора, угол наклона ножей относительно друг друга и их длина, а также межножевой зазор между дисками (на первой стадии измельчения он может быть, например, $0,10 \div 0,12$ мм, а на второй - $0,07 \div 0,08$ мм). При использовании гарнитуры с тонкими ножами производится, главным образом, рубка волокна и уменьшение его размеров по длине, а применение толстых широких ножей приводит к истиранию волокон и увеличению их удельной поверхности.

Измельчение проводят в щелочной среде, поэтому для ее поддержания (в пределах $0,01 \div 0,03$ мас.%) в смеситель подают содовый раствор. Если необходимо измельчать НЦ при концентрации большей чем 4-5 мас. % суспензию пропускают через сгуститель между первой и второй мельницами (на рис. 2.1.6 он не показан).

После измельчения НЦ поступает в лаверы, куда также подают как содовый раствор для окончательной промывки в щелочной среде (при концентрации $0,01 \div 0,03$ мас.%).

Промывка может осуществляться и в нейтральной среде. Масса НЦ одного лавера является частной партией ($2,5 \div 4,0$ т), которая подвергается анализу.

Аппараты полезной вместимости 30 м^3 снабжены мешалками; отделение воды осуществляют сифонированием при остановленных мешалках. Промывки НЦ могут

проводиться и при повышенной температуре (60-95°C). При этом полностью нейтрализуются кислоты и удаляются водорастворимые нестойкие примеси, образовавшиеся при измельчении. Одновременно с этим при необходимости нитраты Ц доводятся до требуемой вязкости и степени полимеризации. Перекачку из лаверов отстабилизированных нитратов Ц проводят только после получения всех требуемых физико-химических показателей по стойкости, вязкости, растворимости, содержанию азота, зольности.

Следующей стадией производственного цикла является смешение частных партий, то есть формирование общих партий НЦ. Эта операция необходима для усреднения физико-химических показателей НЦ (содержания азота, вязкости, дисперсности и других). Их различия обусловлены возможным отклонением параметров технологического процесса на тех или иных фазах. Чем выше физико-химическая однородность партии НЦ, тем стабильнее процессы производства порохов и лучше показатели их эксплуатационных характеристик. На этой стадии производится также формирование общей партии смесового пироксилина.

Процесс смешения (3-4 ч) пироксилинов № 1 и № 2 осуществляют в одной среде при концентрации суспензии НЦ ~ 10 мас.% в аппаратах цилиндрической формы, снабженных мешалками различного типа. Вместимость смесителей 300 ÷ 400 м³

По окончании процесса смешения отбирают пробы НЦ для полного химического анализа (определения химической стойкости, Ржания азота, вязкости, степени измельчения, растворимости и других).

При положительных результатах по всем этим показателям смесовую партию отжимают от воды (до влажности 28-32 мас.%) или водную суспензию НЦ перекачивают непосредственно на производство порохов.

Очистка сточных вод, отходящих газов и паров при производстве нитроцеллюлозы

При производстве НЦ все технологические процессы на фазах стабилизации, смешения и водоотжима протекают в водной среде. Вода является также основным транспортным средством для перемещения суспензии НЦ через все технологические стадии производства. Поэтому чистота применяемых вод - один из факторов, определяющих качество конечного продукта. Кроме того, вода используется в качестве теплоносителя и охлаждающего агента в теплообменниках и для других технических целей. Эта вода по качеству соответствует исходной и может быть непосредственно применена повторно.

Сточные воды производства, которые использовались в технологическом процессе, содержат, главным образом, минеральные кислоты и соли, а также взвесь НЦ различной степени измельчения. Слив этих вод в водоемы без тщательной их очистки, предусмотренной законодательством об охране природы, не только загрязняет водоемы, но и приводит к большим потерям НЦ.

Один из наиболее эффективных путей уменьшения количества сточных вод, направляемых в водоемы - их очистка и повторное использование.

Распространенными методами для этой цели являются отстаивание (в горизонтальных ловушках и вертикальных отстойниках) и центрифугирование.

Используют также взаимную нейтрализацию кислых и щелочных вод их соединением в единый поток, который затем проходит ловушку, станций нейтрализации и направляется в сток. Указанные методы достаточно эффективны. Они позволяют применять отходящие воды не только как транспортные, но использовать их в технологическом цикле и даже спускать водоемы. Нитроцеллюлоза из ловушек и отстойников возвращается в производство.

На фазах смешения нитрационных кислотных смесей, этерификации Ц, отделения НЦ от кислот и рекуперации удержанных кислот выделяются пары азотной кислоты, и уносится небольшое количество H_2SO_4 , а на фазе нитрования, кроме того, и оксиды азота.

В целях утилизации паров HNO_3 из отходящих газов и снижения загрязнения окружающей среды на заводах эксплуатируются различные абсорбционные аппараты: башенная система с насадками из колец Рашига, безнасадочные горизонтальные абсорберы, вихревые абсорберы.

В башнях пары HNO_3 поглощаются слабой орошающей азотной кислотой, которая подается сверху и растекается пленкой по насадкам. Отходящие газы подаются в нижнюю часть аппарата, движутся противотоком орошающей кислоте и растворяются в ней. В последнюю (третью) башню из бака постоянного уровня подается определенное количество воды из расчета получения HNO_3 с массовой долей 50-55%, которая затем поступает на регенерацию. Оставшиеся оксиды азота раньше выбрасывались в атмосферу через смесительную трубу, в которой они разбавлялись $5 \div 10$ - кратным количеством воздуха. Однако метод выброса в атмосферу нитрозных газов через инъекционные трубы с частичным Разбавлением их воздухом недостаточно эффективен.

Радикальным методом очистки отходящих газов от оксидов азота является их восстановление до молекулярного азота с помощью, например, аммиака. Этот способ и используется в настоящее время.

В безнасадочных горизонтальных абсорберах отходящие газы тактируют со слабой HNO_3 , проходя в шести секциях через ряд сплошных жидкостных пленок, которые создаются специальными соплами.

Образовавшаяся 50-55%-я HNO_3 направляется на регенерацию. В вихревых абсорберах создаются с помощью специального устройства вихревые потоки отходящих газов; происходит диспергирование слабой азотной кислоты и достигается большая поверхность контакта между ними. В итоге получается 50-55%-я HNO_3 , которая направляется на регенерацию. Для очистки отходящих газов от оставшихся оксидов азота они направляются в специальную топку, где нагреваются до $250-270^\circ C$, затем поступают в реактор, куда одновременно подается газообразный аммиак, смешиваемый с горячими газами. Смесь равномерно распределяется по всей поверхности катализатора, слой которого находится на сетке реактора; при этом происходит восстановление оксидов азота аммиаком. Очищенные выхлопные газы выбрасываются в атмосферу.

Регенерация отработанных кислотных смесей

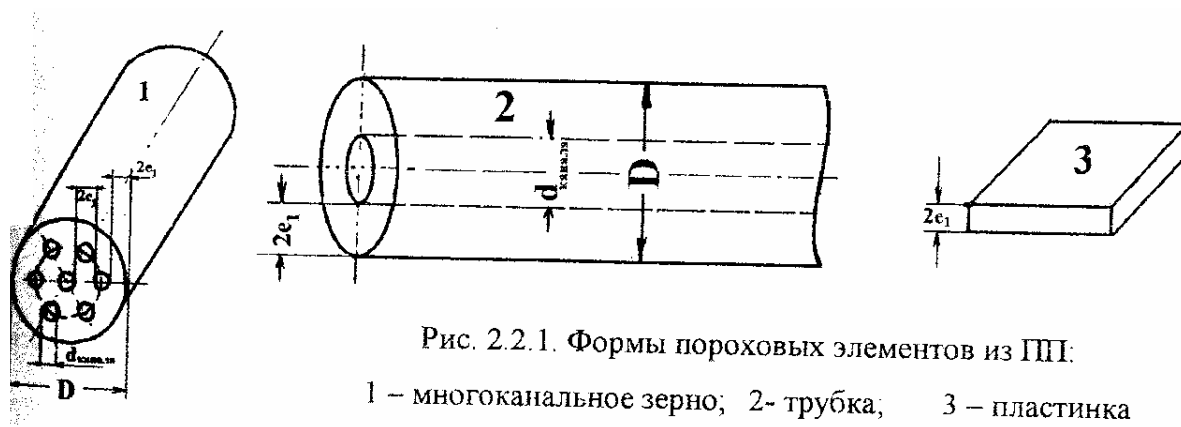
При производстве НЦ образуется значительное количество отработанных кислотных смесей, которые необходимо укрепить до нужной массовой доли. На регенерацию поступают в основном избыточные кислотные смеси,

рекуперированные кислотные смеси и уловленные из отходящих газов. Первую стадию регенерации отработанных кислот осуществляют в колоннах тарельчатого типа. При регенерации тройных кислотных смесей $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ в качестве дегидратирующего агента применяют в основном техническую серную кислоту, которую направляют в колонну одновременно с отработанной кислотной смесью. В процессе разгонки получают слабую отработанную H_2SO_4 (68÷70%) и 95÷96%-ю HNO_3 . Второй стадией производства является укрепление отработанной H_2SO_4 до концентрации 92-93 мас.% и возвращение необходимого ее количества в производственный цикл. Процесс концентрирования проводят методом упаривания в аппаратах барботажного типа. Образующийся при этом туман серной кислоты очищают в электрофильтрах.

2.2. Производство пироксилиновых порохов [3,4,6,8,9,12, 37,86]

Пироксилиновые пороха (ПП) - энергонасыщенные полимерные композиты на основе НЦ (90-95 мас.%), обязательно содержащие 1-2 мас. % стабилизаторов химической стойкости (централита или дифениламина) и, в зависимости от назначения, также и другие добавки.

Изделия из ПП могут иметь форму одно- и многоканальных зерен 1 трубок 2 и пластинок 3 (рис. 2.2.1). Максимальная толщина горящего свода ($2e_1$) пороховых элементов из ПП составляет 12 мм [4]. Это ограничение обусловлено необходимостью обеспечения полного и равномерного удаления растворителей из изделий, поэтому ПП используются преимущественно как метательные ВВ для зарядов стрелкового и артиллерийского вооружения, а также в качестве топлива для газогенераторов.



ПП изготавливаются с использованием пластификаторов, удаляемых из готовых пороховых элементов. Удаляемые пластификаторы предназначены только для обеспечения реологических свойств, необходимых для формования готовых изделий методом проходного прессования. Чаще всего – это легколетучие спиртоэфирные пластификаторы, используются также и труднолетучие, но удаляемые из изделий пластификаторы, например формаль глицерина, синтанол.

- Обыкновенные ПП, помимо НЦ и дифениламина (ДФА), содержат от 3,7 мас.% остаточных растворителей (так называемых неудаляемых летучих веществ) и 0,7-1,8 мас.% влаги (так называемых удаляемых летучих веществ).

- Флегматизированные (Фл) пороха, кроме указанных компонентов содержат

камфору (1,5-1,8 мас.%), которая вводится в поверхностные слои тонкосводных пороховых элементов и обеспечивает большую прогрессивность их горения за счет изменения скорости послойного горения; они опыляются графитом (0,2-0,4 мас.%). Графитованные пороха отличаются большей стабильностью горения, лучшей сыпучестью, не электризуются.

- *Малогигроскопичные* ПП (МН, МНФ, МГ) отличаются от обыкновенных тем, что содержат в своем составе неудаляемые из пороховых элементов труднолетучие гидрофобные пластификаторы, например динитротолуол, тринитротолуол, дибутилфталат, что обуславливает их существенно меньшую гигроскопичность по сравнению с обыкновенными ПП.

- *Быстрогоорящие* (пористые, П) ПП отличаются наличием в пороховой массе калиевой селитры, которая выщелачивается из готовых элементов, обуславливает их повышенную пористость и, как следствие, большую скорость горения. В готовых пороховых элементах в этом случае содержится до 0,5 мас. % остаточной селитры.

- *Беспламенные* (БП) и *пламегасящие* (УГ) ПП содержат канифоль и сульфат калия.

- *Малоэрозийные* (Ц) ПП содержат церезин, снижающий за счет уменьшения теплоты сгорания пороха его разгарно-эрозийное действие на канал ствола орудия.

- *Цветные* (ЦПП) содержат органические цветопламенные добавки.

Пироксилиновые пороха обладают рядом преимуществ по сравнению с баллистическими (БП) порохами:

- большей механической прочностью и ее меньшей температурной зависимостью;

- меньшим температурным градиентом давления при использовании их в качестве заряда при стрельбе из артиллерийских орудий;

- возможностью придания изделиям из них зерновой многоканальной формы, а также возможностью получения тонкосводных ($2e_i < 1$ мм) зерен для изготовления зарядов для стрелкового вооружения или к орудиям мелких и средних калибров

Существующие периодическая и непрерывная технологии имеют одни и те же технологические фазы, представленный на блок-схеме (рис.2.2.2).

Изготовление композиций начинается со смешения в водной среде пироксилина №1 с содержанием азота не менее 13,1% (209 мл NO/г) и пироксилина №2 с содержанием азота 11,9-12,4 % (190-196 мл NO/г) или пирокolloдия с содержанием азота 12,5-12,6% для получения высокоазотного, среднеазотного или низкоазотного смесового пироксилина. Эта операция проводится, как правило, на нитреллюлозном производстве. Смесовая НЦ в виде 3-5%-й водной суспензии (пироксилино-водная взвесь, ПВВ) перекачивается на пороховое производство, где прежде всего НЦ освобождается от воды.

Основное количество воды удаляется в двухстадийном процессе - водоотжиме и обезвоживании ПВВ. соответственно от 93-95 до 30-50 мас. % и от 30-50 до 2,7-4,0 мас. %.

Водоотжим осуществляется в периодически действующих водоотжимных центрифугах или в циклически действующих аппаратах - фильтре-прессе автоматическом камерном ФПАК или в фильтрующей горизонтальной автоматической центрифуге ФГА, последующее обезвоживание спиртом - периодически в обезвоживающих центрифугах или непрерывно в шнековом

аппарате, или циклически в ФГА или ФПАК.

Остающиеся 2,7-4,0 мас.% воды положительно влияют на последующий процесс пластификации нитроцеллюлозы (см. раздел 1.1).

Пропитанная спиртом нитроцеллюлоза поступает на фазу пластификации в периодически или непрерывнодействующие аппараты, где смешивается с раствором ДФА в диэтиловом эфире, а также с другие, компонентами пороховой массы.

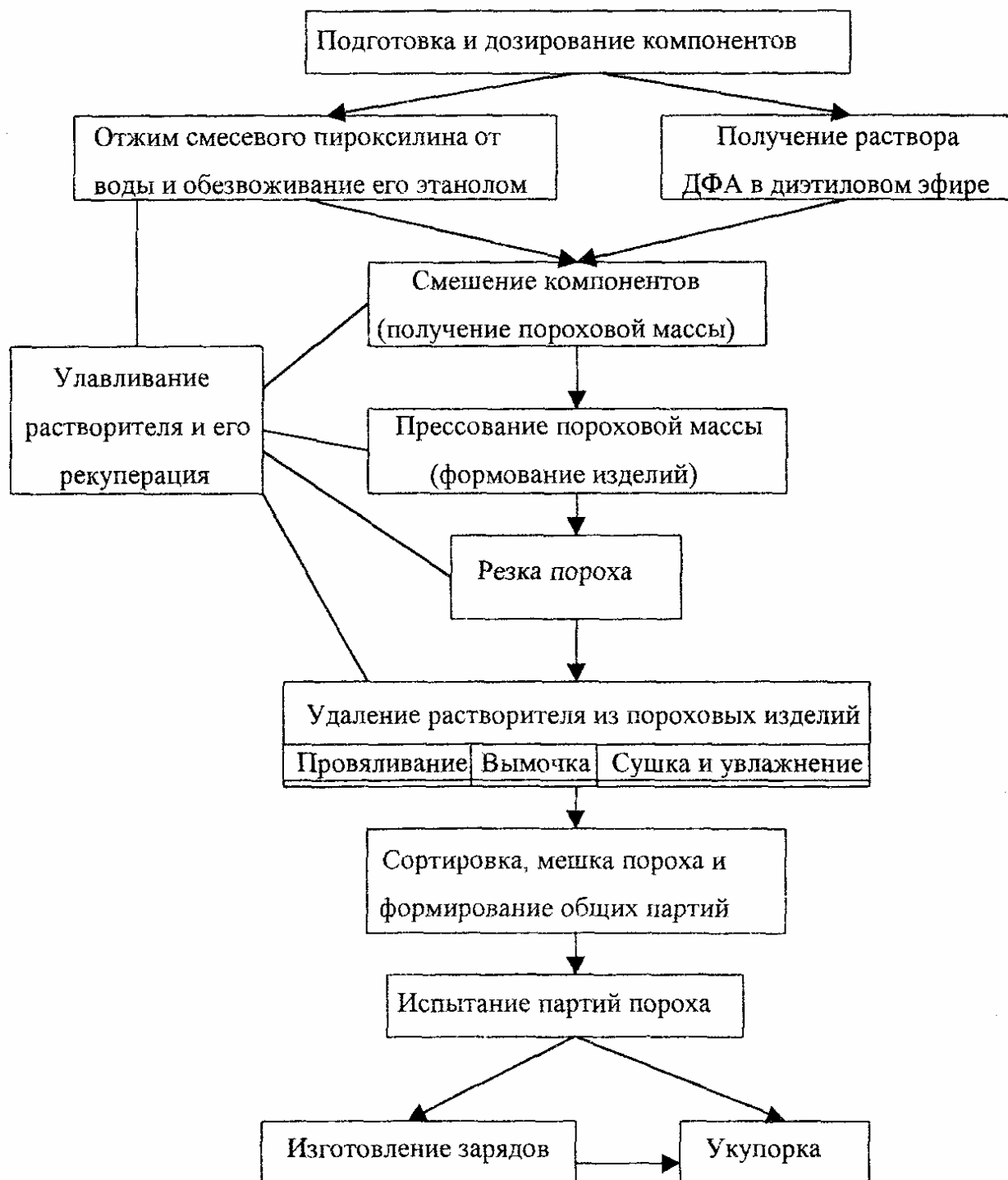


Рис.2.2.2. Блок-схема производства обыкновенных пирокселиновых порохов

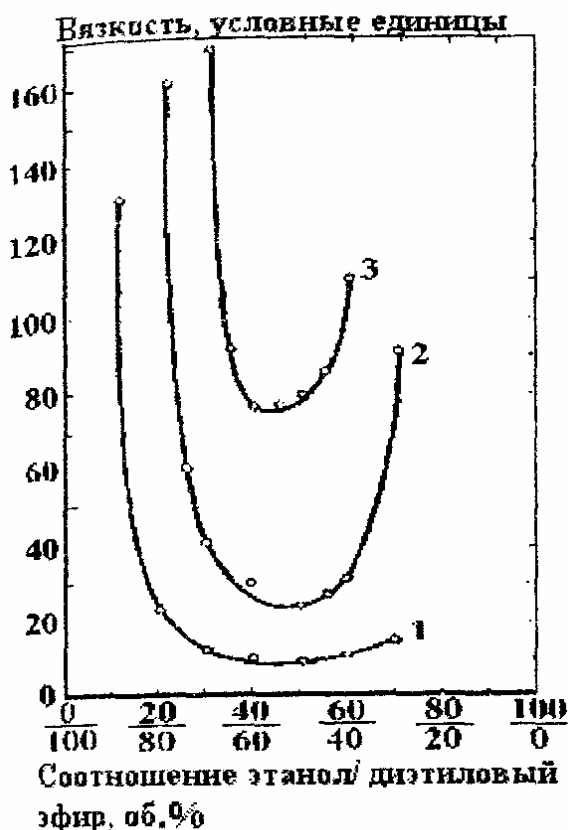


Рис.2.2.3. Влияние состава растворителя на вязкость растворов НЦ (с 12,2% азота) при 25°C по Гибсону и Мак-Коллу [22]:

1 - 3%-й раствор НЦ;

2 - 4%-й раствор НЦ;

3 - 5%-й раствор НЦ

Соотношение спиртоэфирного пластификатора со смесевой нитроцеллюлозой (так называемое отношение Р/Н) в зависимости от вида полимера и содержания дополнительных пластификаторов и наполнителей может изменяться от 0,5 до 1,6.

Технологические параметры процессов смешения и формования определяются физико-химическими особенностями процессов взаимодействия основных компонентов пироксилиновой пороховой массы. Отличительными особенностями процесса взаимодействия нитратов целлюлозы со спиртоэфирным пластификатором являются:

1. Экстремальная зависимость растворимости НЦ от:

а) *содержания азота в полимере*, причем максимум соответствует $N = 10-12,6\%$ (см. рис.1.1.2). Поэтому компоненты смесового пироксилина, различающиеся по содержанию азота, по-разному растворяются при комнатной температуре в спиртоэфирной смеси (1:2): пироксилин №2 - не менее 94 мас.% (растворимая часть смесового пироксилина), пироксилин №1 - не более 17 мас.% (нерастворимая часть смесового пироксилина).

б) *от соотношения спирта и эфира*. Смешение этанола и диэтилового эфира эндотермично и экстремально зависит от состава растворителя. Смешение НЦ со спиртоэфиром экзотермично, причем зависимость теплового эффекта этого взаимодействия, а также давления набухания НЦ в растворителе от соотношения компонентов последнего также экстремально. Все три зависимости проявляют экстремум примерно при эквимолярном соотношении спирта и эфира, так же как зависимость вязкости растворов НЦ в спиртоэфирных растворителях (рис. 1.1.3 и 2.2.3).

2. Увеличение глубины взаимодействия НЦ со спиртоэфиром при *понижении температуры* (как отмечалось в разделе 1.1.) так, что, например, партия пироксилина №1, имеющая 10%-ю растворимость при комнатной температуре, при -50°C растворяется полностью. По этой причине мешатели охлаждаются артезианской водой с температурой примерно 5°C.

3. Набухание малорастворимого пироксилина №1 (как отмечалось в разделе 1.1) существенно возрастает, если вместо спиртоэфира использовать растворы пироксилина №2 в этом растворителе, то есть раствор пироксилина №2 в

спиртоэфире является более эффективным пластификатором для пироксилина №1.

4. Значимое влияние морфологических особенностей полимера. Нитраты хлопковой целлюлозы (НХ) из-за особенностей молекулярно-массового распределения полимера, структуры волокна и химического состава примесей легче обезвоживаются и лучше пластифицируются, чем таковые из древесного сырья (НД). Нитраты древесной целлюлозы характеризуются менее развитой капиллярно-пористой структурой, в них присутствует большее количество растворимых в спирте примесей, мешающих обезвоживанию. Растворимые примеси обуславливают ухудшение процесса обезвоживания, так как повышают вязкость и снижают диффузионную активность этанола. Кроме этого, продвигаясь через нижележащие слои обезвоживаемого смесового пироксилина, они высаживаются из раствора на поверхности НЦ в виде пленки, препятствующей обезвоживанию. При необходимости использования композиционной НЦ целесообразно пироксилин №2 готовить из НХ, а пироксилин №1 - из НД.

5 Свойства пироксилина №2 (содержание азота, вязкость). Эти показатели оказывают на пластификацию существенно большее влияние, чем таковые пироксилина №1. Увеличение, например, вязкости пироксилина №2 от 4,1 до 7,9°Э приводит, при прочих равных условиях, к необходимости увеличения Р/Н на 15% для сохранения неизменным давления прессования Р, такое же изменение для пироксилина №1 не влияет на реологические свойства пороховой массы. При уменьшении содержания азота в пироксилине №2 повышается его активность, как высокомолекулярного пластификатора пироксилина №1, что позволяет снизить (при $P = \text{const}$) величину Р/Н или, при том же Р/Н, уменьшить давление прессования. Интенсифицировать процесс взаимодействия НЦ со спиртоэфирным растворителем, снизить величину Р/Н можно также использованием дополнительных структурных пластификаторов и расклинивающих поверхностно-активных веществ. Минимальное отношение Р/Н, при прочих равных условиях, обеспечивается также в том случае, когда вязкость пироксилина №1 отличается от вязкости пироксилина №2 не более чем на 2°Э.

6. Степень измельчения нитратов целлюлозы. Эта характеристика влияет на процессы получения пороховых масс. Грубо измельченные НЦ легче обезвоживаются. Вместе с тем, если при использовании грубо измельченного пироксилина №2 для качественного проведения пластификации требуется лишь увеличить Р/Н и длительность процесса смещения, то получить качественную пороховую массу с использованием грубо измельченного пироксилина №1 не представляется возможным.

Мешатели снабжаются рубашками для охлаждения артезианской водой и мешалками как перовыми (в аппаратах типа Шадель-Паж, рис.2.2.4 или в горизонтальном непрерывнодействующем НДМ, рис.2.2.8), так и лопастными - в аппарате типа Вернер-Пфлейдерер (рис.2.2.5) или в каскадном смесителе-прессе КСП (рис. 2.2.7).

В мешатель типа Шадель-Паж (рис. 2.2.4) загрузка обезвоженного пироксилина, раствора ДФА в эфире и других компонентов осуществляется через загрузочный люк 3. Смешение производится мешалкой 4, снабженной перемешивающим устройством в виде пера 5 и совершающей вращательное (25-28 об/мин) и возвратно-поступательное (2 двойных хода в минуту) движение. Выгрузка пороховой массы осуществляется через переднюю крышку 1. В мешателе

отсутствуют «мертвые» непромешиваемые зоны, но в процессе смешения не оказывается давления на массу.

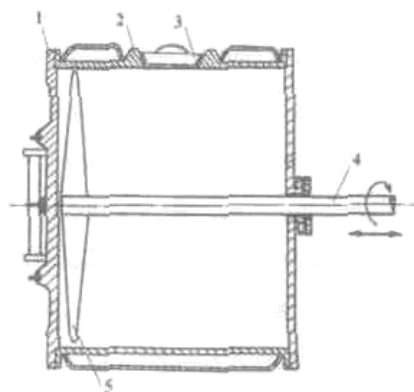


Рис.2.2.4. Схема мешателя типа Шадель-Паж [8, 9]:

- 1 - передняя крышка;
- 2 - корпус,
- 3- загрузочный люк;
- 4 - вал перовой мешалки,
- 5 - лопасти перовой мешалки

Загрузка компонентов в мешатель типа Вернер-Пфлейдерер (рис.2.2.5.а) осуществляется через верхнюю крышку 3 так же, как и выгрузка готовой массы, но после опрокидывания мешателя (рис.2.2.5.б). Смешение в этом случае производится двумя мешалками 2, вращающимися со скоростью соответственно 10-15 и 25-28 об/мин попеременно внутрь и «вразлет».

В процессе смешения на массу оказывается давление, ускоряющее процесс пластификации НЦ. Это при равных с мешателем Шадель-Паж объемами и загрузкой обеспечивает в 2 раза большую производительность мешателя Вернер-Пфлейдерер. Однако в последнем есть «мертвые» зоны.

При использовании перовых мешателей, не оказывающих давления на пороховую массу при ее смешении, процесс пластификации пироксилина не заканчивается на этой технологической фазе и продолжается при прессовании, которое осуществляется в этом случае с помощью периодически действующих гидравлических прессов или непрерывно-действующих шнек-прессов Ш-2В в две стадии (см. рис.2.2.6):

- "фильтрация" пороховой массы на гидравлическом прессе через решетки или ее подпрессовка питающим шнеком двухшнекового аппарата 1;
- окончательное формование изделий чрез формующие втулки, закрепленные в матричной обойме 3 , с помощью формующего шнека 2 двухшнекового аппарата Ш-2В или вышпрессовыванием из второй изложницы гидравлического пресса, куда загружаются шнуры, полученные в первой изложнице.

Питающий и формующий винты Ш-2В расположены перпендикулярно друг к другу (рис. 2.2.6).

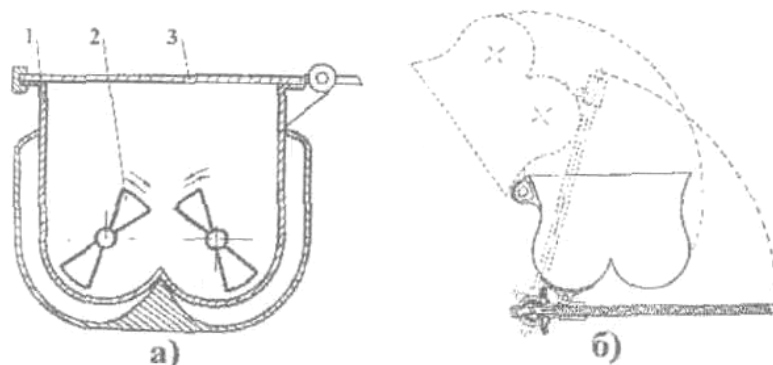


Рис. 2.2.5. Схема мешателя типа Вернер-Пфлейдерер а и схема его опрокидывания б [8, 9]:

- 1 - корпус;
- 2 - мешалка,
- 3-верхняя крышка

Вид эпюры скоростей выхода пороховых шнуров из различных рядов матричной обоймы определяется главным образом величиной «бабки» (4 на рис.2.2.6). С уменьшением толщины «бабки» пресс работает более устойчиво, но значительно возрастает различие скоростей движения шнуров, выходящих из разных рядов матричной обоймы. Шнуры из периферийных слоев массы движутся быстрее, чем из центральных, охлаждаемых через термостатируемый винт и имеющих поэтому большую вязкость. Корпус не охлаждается. С увеличением толщины «бабки» скорость прессуемых пороховых шнуров усредняется, что благоприятно сказывается на работе резательных станков. Однако при излишней толщине «бабки» возрастает удельное давление на реборде винта, из-за чего увеличивается проворот массы с винтом и снижается производительность пресса. Наиболее оптимальная величина толщины «бабки» составляет 5-10 мм.

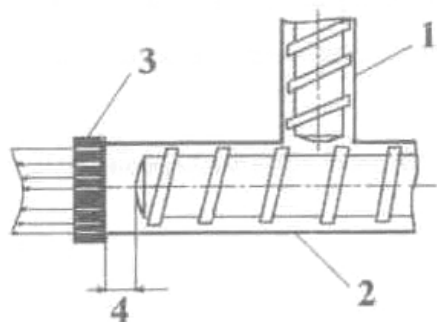


Рис.2.2.6. Схема прессования пороховых масс шнек-прессом Ш-2В [8]:

- 1 - питающий пресс;
- 2 - формующий пресс;
- 3 - матричная обойма с формующими втулками;
- 4 - расстояние между головкой винта формующего пресса и матричной обоймой (толщина «бабки»)

При формировании мелких марок ПП возможно получение полуфабриката на КСП с последующим формированием готовых изделий поочередно из обеих изложниц гидравлического пресса.

Наличие непромешиваемых "мертвых" зон в лопастном мешателе периодического действия Вернер-Пфлейдерер, недостаточная интенсивность и длительность сдвигового деформирования, оказываемых на получаемую в нем пороховую массу, также обуславливают необходимость двухстадийного прессования в периодически действующем гидравлическом прессе.

При использовании КСП в его смесительном отделении, состоящем из двух пар цилиндров с мешалками, смешиваемая пороховая масса постоянно испытывает давление и подвергается интенсивным сдвиговым деформациям, окончательное формирование в этом случае осуществляется одновинтовым шнеком (5 на рис. 2.2.7).

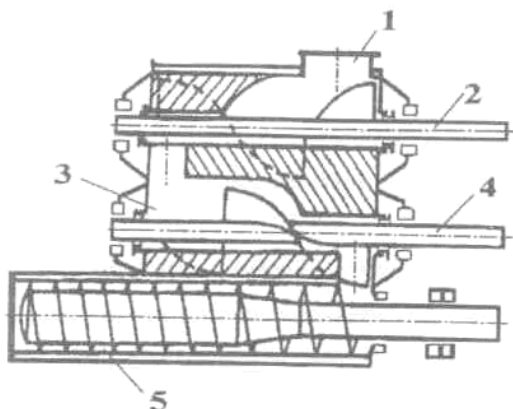


Рис .2.7 Схема аппарата КСП [8]:

- 1-верхний каскад смесителя
- 2-лопастная мешалка верхнего каскада-
- 3-нижний каскад смесителя;
- 4-лопастная мешалка нижнего каскада;
- 5-одновинтовой формующий шнек-пресс

Скорости вращения лопастей верхнего каскада составляют 15-28 и 8-14, а нижнего - 12-23 и 6-12 об/мин. Во всех зонах аппарата смешиваемая и формируемая масса находится под давлением, что способствует пластификации. В аппарате отсутствуют «мертвые» зоны.

Корпус смесительного отделения, шнек-пресса, лопасти и винт охлаждаются. Смесительное отделение КСП представляет собой камеру, состоящую из четырех цилиндров, расположенных горизонтально, попарно друг над другом. Верхняя пара цилиндров образует верхний каскад смесителя, нижняя - нижний. Для обеспечения равномерного питания нижнего каскада объем рабочей части верхнего выполнен в 1,5 раза больше, чем у нижнего. Подача обезвоженного пироксилина производится в загрузочную горловину верхнего каскада, сюда же через патрубок подается раствор ДФА в эфире. Внутри цилиндров находятся лопасти. Для лучшего захвата массы и подачи ее из верхнего каскада смесителя в нижний и далее в расположенный ниже формирующий одновинтовой шнек-пресс лопасти обоих каскадов вращаются навстречу друг другу.

Формование пороховых масс, полученных с использованием легколетучего удаляемого из пороховых элементов спиртоэфирного пластификатора, осуществляется при комнатной температуре, а композиций с удаляемым труднолетучим формалем глицерина – при повышенных температурах (до 80°C).

Одно- или многоканальные зерна или трубки, полученные прессованием пороховой массы через многоматричную обойму с 10-296 формирующими втулками, далее режутся специальными станками на элементы заданной длины.

Возможно изготовление готовых пороховых элементов в виде пластины толщиной 0,15-0,20 мм вальцеванием полученной в мешателях пороховой массы на вертикальных вальцах с последующей резкой и удалением растворителей.

При формовании и резке учитывают изменение геометрических размеров готовых изделий (усадку) после удаления из них растворителя - уменьшение диаметра на 18-36 и длины на 6-10%

При прессовании пироксилиновые пороховых масс возможно появление специфических видов брака:

- *узкие или заплывшие каналы* появляется при медленном прессовании слишком пластичной массы. Неотрелаксировавшие нормальные напряжения, возникающие при деформировании, стремя увеличить наружный диаметр изделий и уменьшить диаметр каналов. Для устранения такого брака необходимо удалить избыток растворителя для быстрого испарения растворителя с поверхности увеличить скорость прессования.

- *расширенные каналы* получаются вследствие быстрого прессования и налипания тончайшего слоя пироксилина на иглы, вследствие чего скольжение по ним пороховой массы затрудняется (повышается макрошероховатость и деформационная составляющая внешнего трения массы по поверхности игл). Для устранения этого вида брака необходимо снизить скорость прессования, а формирующее втулки с иглами, через которые выходят бракованные шнуры, заглушить до конца процесса, а после его окончания и разборки пресс-инструмента эти втулки с иглами заменить.

Одной из наиболее ответственных и самых продолжительных операций производства является удаление растворителей из готовых пороховых элементов.

Это сложный физико-химический процесс диффузии паров эфира, спирта и воды как внутри элементов (внутренняя диффузия), так и в окружающей среде (внешняя диффузия).

Качественные изделия с требуемыми физико-механическими и баллистическими характеристиками получаются только в том случае, когда при удалении растворителей успевают воссоздаваться межмолекулярные связи полимера. Для этого во всех процессах удаления растворителей намеренно *тормозят внешнюю диффузию* варьированием температуры и разности концентраций удаляемого растворителя в пороховых элементах и в окружающей среде.

После провяливания при 28-30°C с помощью воздуха с относительной влажностью 70-85% содержание растворителей снижается до 7-15%, после вымочки спиртовыми водными растворами (не более 12% объемной концентрации), а затем водой (при повышении температуры от 18 до 50° С) содержание неудаляемых летучих веществ (так как они не удаляются 6-часовой сушкой при 90-95°C) составляет 0,5-3,7%.

Длительность процессов удаления растворителей определяется главным образом толщиной горящего свода пороховых элементов.

При удалении растворителей *из цветных и беспламенных порохов* во избежание потерь водорастворимых компонентов вымочка не производится.

В процессе вымочки *пористых порохов* необходимо, помимо спирта, производить выщелачивание из пороховых элементов также калиевой селитры для создания пористой структуры, это обуславливает необходимость проведения процесса вымочки таких порохов с большей длительностью и при более высокой температуре.

Сушку производят нагретым до 60-85°C воздухом, увлажнение и охлаждение - воздухом с температурой 20-30°C и относительной влажностью не менее 80%.

Процессы удаления растворителей могут осуществляться в аппаратах как периодического (провялочные шкафы, бассейны для вымочки, столовые сушилки), так и непрерывного действия (шахтные аппараты для провяливания и сушки, горизонтальный трехфазный аппарат Г-3ф).

При периодическом ведении процесса после провяливания производится отделение кондиционных пороховых элементов от пороховых элементов неправильной формы (петель, крючков), «немерных» (удлиненных или укороченных) и пороховой пыли с помощью наклонов или цилиндрических рамочных аппаратов. В случае непрерывной технологии аналогичная операция проводится на стадии механизированной мешки пороховых зерен.

Мелкие марки порохов ВТ, ВУ, 4/1 в полировальных аппаратах обрабатывают камфорой (так называемая флегматизация) и графитом (так называемая графитовка), соответственно 1,0-1,8 и 0,1-0,4% от массы пороха.

Для усреднения полученных пороховых элементов по физико-химическим и баллистическим показателям смешивают их в аппаратах периодического или непрерывного действия.

С помощью капсулирующих устройств и адсорберов с активированные углем улавливают пары летучих растворителей со всех фаз технологического процесса, затем после их десорбции нагретым паром и конденсации в виде тройной

смеси спирта, эфира и воды производится ректификация смеси. Совокупность этих операций называют *рекуперацией растворителей*.

На рис.2.2.8 представлена технологическая схема стадий смешения, формования и резки при изготовлении зерновых пироксилиновых порохов с мешателя НДМ, двухвинтового шнек-пресса Ш-2В и резательного агрегата РА-1-2.

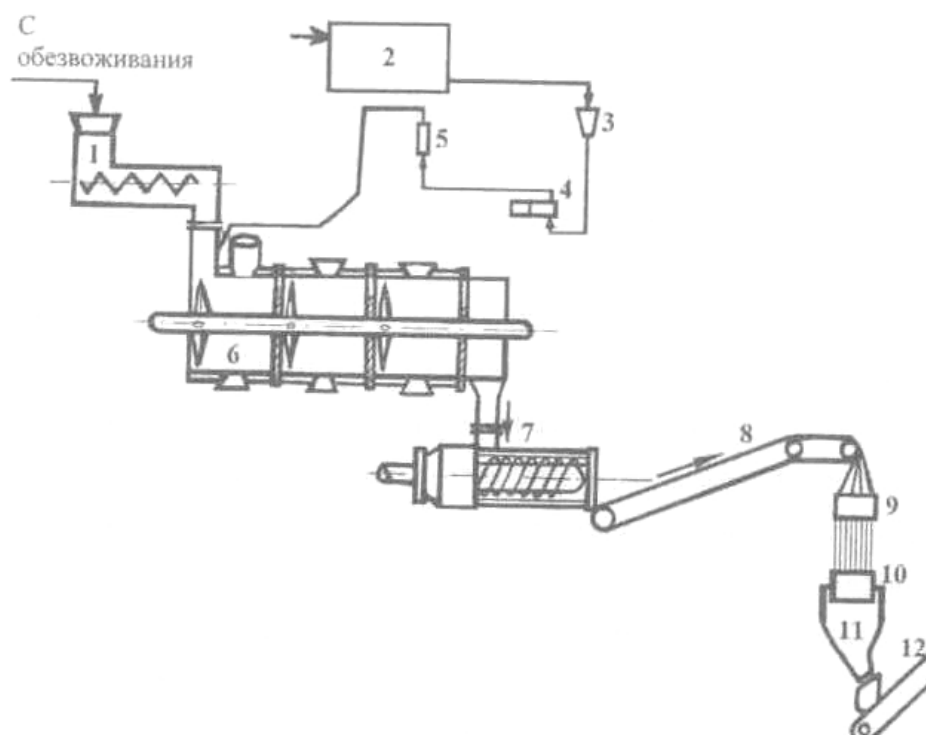


Рис.2.2.8. Технологическая схема стадии смешения, формования и резки при непрерывном изготовлении зерновых пироксилиновых порохов с использованием аппаратов НДМ и Ш-2В [8]:

- 1 - шнек-дозатор; 2 - напорный бак раствора ДФА в эфире; 3 - фильтр,
4 - насос-дозатор; 5 - контрольный фонарь; 6 - НДМ; 7 - Ш-2В;
8 - наклонный транспортер; 9 - верхний резательный станок,
10 - нижний резательный станок; 11 - приемный бункер;
12 - транспортер в Г-3ф (скиповый подъемник)

При изготовлении трубчатых порохов в схеме изменяется только аппарат для резки. Обезвоженный смесевой пироксилин, содержащий 28-29 мас.% этанола и 3-4 мас.% воды, с помощью подъемника подается к протирочному аппарату, затем шнек-дозатором 1 - в первую секцию трехсекционного непрерывнодействующего мешателя НДМ 6. Сюда же с помощью насоса-дозатора 4 через контрольный фонарь 5 из расходного бака 2 через фильтр 3 подается раствор ДФА в эфире.

В первую секцию НДМ можно вводить также до 15 мас.% возвратно-технологических отходов.

Смешанная пороховая масса из НДМ по герметичной течке поступает в двухшнековый пресс 7. Отформованные в нем пороховые шнуры наклонным транспортером 8 подаются в резательный агрегат РА-1-2, состоящий из верхнего 9 и нижнего 10 резательных станков.

Пороховые зерна из приемного бункера 11 транспортером 12 направляются

далее в Г-3ф на удаление растворителей.

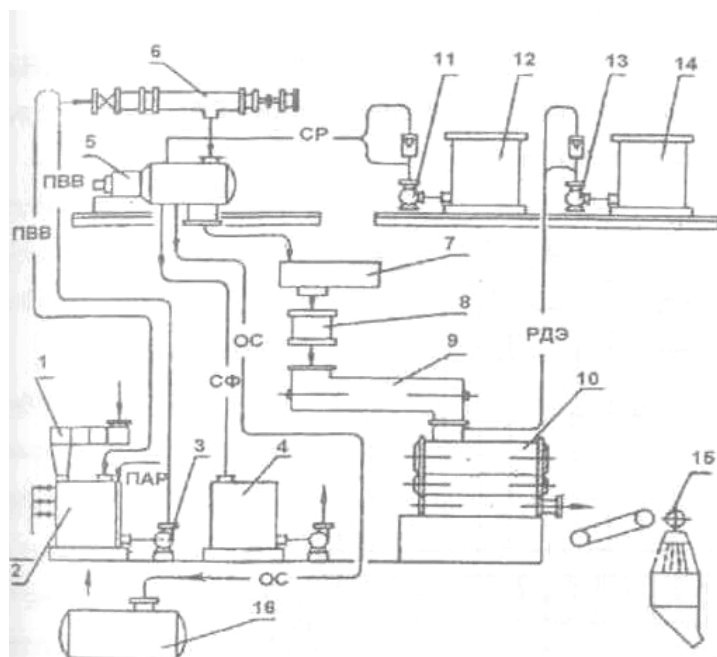
Смесь воздуха и паров спирта и эфира капслюлирующими устройствами, помещенными вблизи от транспортера 8 и станков 9 и 10, через гравийный огнепреградитель направляется на рекуперационную установку.

Смешение и формование может осуществляться в одном аппарате КСП. На рис.2.2.9 представлена технологическая схема непрерывного производства ПП с использованием этого аппарата. Пироксилино-водную взвесь (ПВВ) с массовой долей 3% по эстакаде из нитроцеллюлозного производства направляют через пескоуловитель и электромагнитный сепаратор 1 в agitator 2. В agitаторе ПВВ отстаивается и декантируется до массовой доли 7-8%, подогревается острым паром до 40-45°C и массонасосом 3 и насосом-дозатором 6 подается на водоотжим и обезвоживание в фильтрующую горизонтальную автоматическую центрифугу (ФГА) 5.

Нагрев НЦ предотвращает физико-химическое взаимодействие полимера с этанолом, что могло бы затруднить процесс его обезвоживания.

Фильтрат (отжатая вода) после стадии водоотжима поступает в бак оборотной воды 4, куда подаются также сифонные воды из agitатора 2.

Обезвоживание осуществляют этиловым спиртом-ректификатом (СР) с объемной долей не менее 95% при 15-30°C, для чего этанол из расходного бака 12 с помощью дозирующего агрегата 11 через ротаметр подают в ФГА. Отработанный спирт (ОС) после ФГА самотеком поступает в емкость 16.



ПВВ - пироксилино-водная взвесь,
СФ — сифонные воды;
ОС - отработанный спирт;
РДЭ - раствор ДФА в эфире;
СР - спирт-ректификат

Рис. 2.2.9. Технологическая схема стадий смешения, формования и резки при непрерывном изготовлении пироксилиновых порохов с использованием аппаратов КСП [8]:

электромагнитный сепаратор; 2 - agitатор; 3 – массонасос;
4 - бак оборотной воды, 5 - ФГА, 6 - насос-дозатор ПВВ; 7 - бункер;
8 - шнек-протирка; 9 - шнек-дозатор; 10-КСП; 11-дозировующий агрегат этанола; 12 - расходный бак этанола; 13 - дозирующий агрегат раствора ДФА в эфире, 14 - расходный бак раствора ДФА в эфире; 15 - резательный агрегат; 16 - емкость для отработанного спирта

Обезвоженный пироксилин выгружается в бункер 7, где он частично разрыхляется шнек-винтом и подается в шнек-протирку 8, из нее - в шнек-дозатор 9 и далее в КСП 10. Одновременно с пироксилином в аппарат КСП дозировочным агрегатом 13 из расходного бака 14 через ротаметр дозируется эфир с растворенным в нем дифениламином (РДЭ).

Из аппарата КСП пластичная пороховая масса через формующие втулки выпрессовывается в виде пороховых шнуров, которые ленточным транспортом подаются в резательный агрегат 15.

Полученные пороховые элементы поступают на фазу удаления растворителей в горизонтальный трехфазный аппарат Г-3ф (рис. 2.2.10) и далее на завершающие операции.

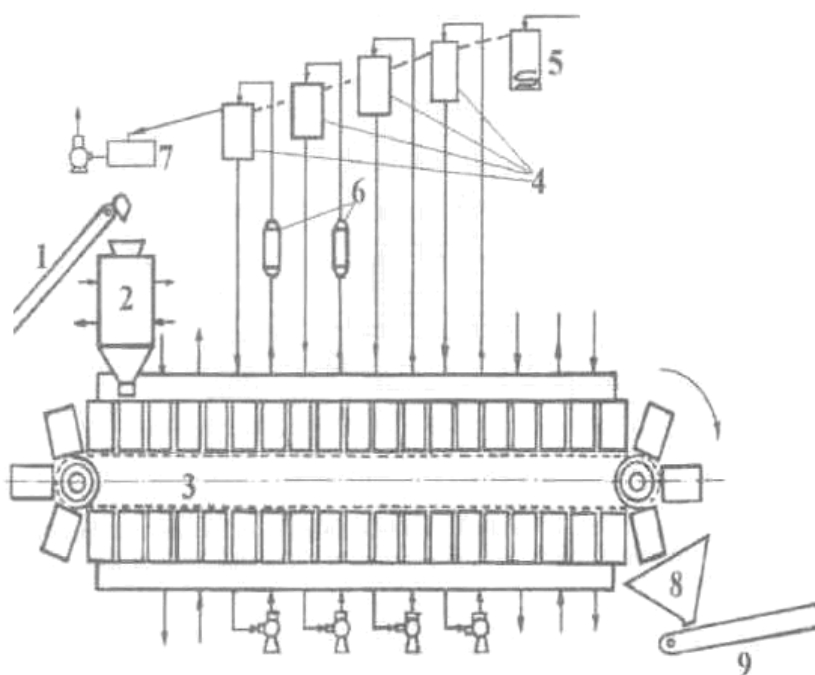


Рис. 2.2.10. Схема горизонтального трехфазного аппарата Г-3ф для непрерывного удаления растворителей из ПП [8]:

- 1 - скиповый подъемник (межфазный транспорт от резательного агрегата к Г-3ф);
- 2- аппарат предварительного провяливания; 3 - Г-3ф;
- 4 - напорные баки секций вымочки;
- 5 - напорный бак воды с теплообменником;
- 6 - теплообменники; 7 - приемный бак спирта (4-9 об. %);
- 8 - приемный бункер;
- 9 - разгрузочный транспортер

Г-3ф представляет собой аппарат шахтного типа, ящики которого с порохом последовательно проходят тринадцать зон:

I-III провяливание; IV-VIII - вымочка; IX-XII - сушка; XIII - охлаждение и увлажнение.

Первой зоной является расположенный отдельно от Г-3ф аппарат предварительного провяливания (2 на рис.2.2.10) для зеренных порохов, а для

трубчатых - провялочные шкафы или аппарат кассетной провялки.

В I-III зонах во избежание потерь растворителя в окружающую среду создают небольшое разрежение оптимизацией подачи и удаления агента провяливания (воздуха с температурой 26-30°C и относительной влажностью 70-85%).

При провяливании из пороховых элементов преимущественно удаляется эфир, сначала с большей скоростью, определяемой параметрами внешней диффузии (зависящими от скорости, направления движения и относительной влажности агента провяливания), затем - с меньшей скоростью, так как на этом этапе определяющими становятся процессы внутренней диффузии растворителя к поверхности порохового элемента. При чрезмерной скорости провяливания при неоптимальном соотношении параметров внутренней и внешней диффузии создаются предпосылки образования на поверхности пороховых зерен «корочки», трудно проницаемой для остающегося в глубинных слоях растворителя, цилиндрические зерна в этом случае приобретают форму бочонка с вогнутыми торцами. Если после провяливания содержание растворителя в пороховых элементах превышает 15 мас.%, то при последующей их вымочке происходит выщелачивание ДФА и возможно нарушение сплошности пороховых элементов (не успевают воссоздаваться разрушенные пластификацией внутри- и межмолекулярные связи в НЦ).

Вымочку в IV-VIII секциях осуществляют по принципу перекрестного противотока.

В IV секции порох, содержащий 7-15 мас.% растворителей, орошается спиртовыми (с концентрацией 4-9 об.%) водами с температурой 26-30°C, по мере продвижения к VIII секции повышает температуру и снижают концентрацию спирта в орошающей воде, в напорный бак VIII-й секции подают воду, нагретую до 50-55°C.

Орошающая жидкость, пройдя через толщу пороховых элементов, находящихся в ящиках Г-Зф, и осуществив экстракцию спирта из них, собирается в приемной емкости, откуда массонасосом возвращается в напорный бак той же секции.

Напорные баки IV-VIII секций расположены каскадно, и содержимое предыдущего бака по переливным патрубкам переливается в бак соседней секции, расположенный ниже (из VIII в VII, далее в VI и так далее).

Из бака IV секции спиртовые воды направляют на ректификацию.

Сушку производят подачей в IX-XII секции воздуха (агента сушки), нагретого до 56-85°C, причем для исключения потерь тепла в окружающую среду подачу и отсос агента сушки осуществляют так, чтобы в аппарате создавался небольшой подпор.

С физико-химической точки зрения сушка III аналогична процессам удаления влаги из любых капиллярно-пористых тел.

В первом периоде постоянной скорости сушки процесс влагоудаления осуществляется с постоянной, не зависящей от влагосодержания, скоростью и при постоянной температуре (так называемой температуре мокрот термометра или температуре испаряющейся жидкости).

Парциальное давление паров воды над порохом в этом случае равно давлению паров воды над свободной жидкостью. Процесс определяется только параметрами внешней диффузии.

Второй период падающей скорости сушки лимитируется параметрами внутренней диффузии, скоростью подвода влаги из глубины к поверхности и последующего ее испарения. Температура материала постепенно возрастает вплоть до температуры агента сушки, что свидетельствует об окончании процесса.

Во втором периоде сушки толстосводных пороховых элементов возможно дополнительное снижение скорости процесса за счет так называемой *термодиффузии* и направления движения влаги по направлению градиента температур. Если температура поверхностных слоев высушиваемого материала больше, чем внутренних, то градиент влаги за счет термодиффузии будет направлен от поверхности вглубь и сушка материала затруднится.

Практическое значение термодиффузия, однако, имеет только для толстосводных изделий, например для пороховых таблеток из баллистических порохов.

Пути не только преодоления тормозящего влияния термодиффузии, но и интенсификации сушки за счет ее направленного использования рассмотрены в разделе 2.3.

При увлажнении предварительно высушенных пороховых элементов они охлаждаются и снижается их электризуемость, что повышает безопасность этой наиболее опасной фазы производства ПП.

Особенностью сушки и увлажнения ПП является так называемый *гистерезис влажности* - количество влаги, сорбированной высушенным предварительно материалом, меньше, чем его исходная влажность (до сушки) при той же относительной влажности воздуха.

Это обусловлено тем, что при высушивании материала образуются внутри- и межмолекулярные водородные связи в НЦ и в последующем увлажнении материала участвуют только поверхностные слои пороховых элементов, благодаря чему возрастает прогрессивность их горения.

Процесс происходит в XIII секции Г-3ф подачей в нее воздуха с относительной влажностью 80-85% и температурой 20-30°C (табл. 2.2.1.).

Таблица 2.2.1

Примерный технологический режим работы аппарата Г-3ф [8]

Операция	Пороховое зерно	Пороховая трубка
Проявление		
Температура воздуха, °C	26-30	26-30
Относительная влажность воздуха, %	70-85	70-85
Время предварительного проявления, ч	2,5-8,0	2,5-8,0
Перепад давления на отсосе на рекуперационной установке, Па	98-294	294-588
Содержание удаляемых летучих веществ:		
после I секции, не более, %	25-27	25
после II и III секции, не более, %	15	15

Продолжение таблицы 2.2.1

Операция	Пороховое зерно	Пороховая трубка
Вымачивание		
Температура воды в секциях, С		
IV	20-28	20-28
V	30-32	30-32
VI, VII	30-40	39-40
VIII	не более 55	не более 55
Содержание неудаляемых летучих веществ, %, не менее	1,2-3,3	1,2-3,3
Сушка		
Температура воздуха в секциях, °С		
IX, X	65-85	65-85
XI, XII	60-75	60-75
Охлаждение и увлажнение (XIII секция)		
Содержание удаляемых летучих веществ, %	1,0-1,8	0,7-1,4
Температура воздуха, °С	20-30	20-30
Относительная влажность воздуха, %, не менее	80	80
Скорость цепного конвейера, м/ч	0,35-0,45	0,30-0,40

2.3. Производство баллиститных порохов

2.3.1. Производство нитроглицерина и диэтиленгликольдинитрата [6,41,43-55,89]

Основой баллиститных порохов, определяющей весь комплекс их энергетических, реологических, баллистических, физико-механических, стойкостных характеристик и чувствительности к внешним воздействиям (тепловым, механическим и другим) является нитроцеллюлоза, пластифицированная нитроэфирными пластификаторами (НЭ),

Наиболее распространенные из них - полные сложные азотнокислые эфиры глицерина и диэтиленгликоля - тринитрат глицерина (нитроглицерин, НГЦ) и динитрат диэтиленгликоля (диэтиленгликольдинитрат, ДЭГДН). В табл. 2.3.1. приведены основные свойства НГЦ и ДЭГДН.

НГЦ впервые был получен Собrero в 1846 г., ДЭГДН - Ринкенбахом в 1927 г. [41]. В 1887 г. А. Нобель запатентовал получение баллиститного пороха, состоящего из НГЦ и НЦ [11].

Технологические особенности получения и свойства НЦ рассмотрены в разделе 2.1, в настоящем разделе приводятся основные свойства и технологические

особенности производства нитроэфирных пластификаторов.

Из данных табл. 2.3.1 видно, что НГЦ отличается от ДЭГДН большими показателями мощности, чувствительности, токсичности, плотности и вязкости и меньшими величинами летучести и растворимости в воде и отработанных кислотах.

Растворимость нитроэфиров в отработанных кислотах зависит от состава смесей и возрастает с повышением содержания в них азотной кислоты, что важно учитывать для обеспечения их большего выхода при синтезе (рис. 2.3.1).

Таблица 2.3.1

Свойства нитроэфирных пластификаторов

Наименование характеристик		НГЦ	ДЭГДН
Внешний вид		бесцветная, прозрачная жидкость	бесцветная или желтоватая жидкость
Плотность при 20° С, г/см ³ жидкого продукта кристаллического продукта		1,596	1,385
		1,735	1,423
Температура плавления, °С кристаллов стабильной формы кристаллов лабильной формы		13,0	2,0
		1,9	-10,9
Упругость паров при 20°С, Па		0,033	0,480
Вязкость при 20°С, Па-с		0,0355	0,0081
Температура вспышки, °С		200-205	210-215
Растворимость в смесях HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O, %		1,5-13,5 (рис. 2.3.1, 2.3.2.)	1,0-50,0 (рис.2.3.3.)
Растворимость в воде при 20°С, г/л		1,8	4,0
Чувствительность к удару (минимальная высота сбрасывания гири 2 кг, обеспечивающая 100 % взрывов), см		4	180
Теплота взрыва, кДж/кг		6704	4404
Критический диаметр детонации, мм		2,1	16,0
Скорость детонации, м/с	Низкоскоростная	1500-2000	1800-2300
	Высокоскоростная	8000-8500	6600
Критический диаметр горения, мм		0,5	5,0
Скорость горения, мм/с (при Р=0,1МПа)		1,4	0,2
Коэффициент обеспеченности окислительными элементами, α		1,059	0,583
ПДК: в воздухе мг/м ³ ; в воде, мг/л		1,0 0,01	2,0 1,00

$C_{\text{НГЦ}} \text{ в ОК, \%}$

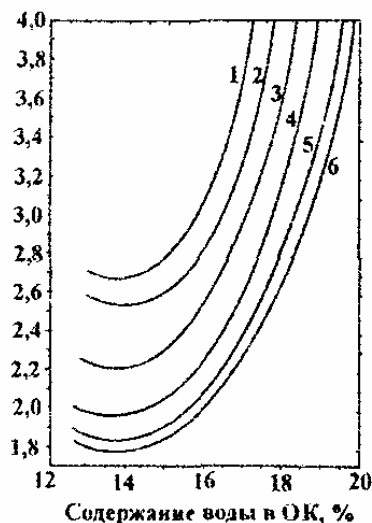


Рис.2.3.1. Зависимость растворимости НГЦ при 10°C в отработанной кислоте от ее состава [41, 53];

содержание HNO_3 в отработанной кислоте (%):

- 1-7;
- 2-8;
- 3-10;
- 4-12;
- 5-14;
- 6-16;

Рис.2.3.2 Растворимость НГЦ в смесях ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$).

А (50% HNO_3 , 30% H_2SO_4 , 20% H_2O). $C_{\text{НГЦ}} = 7,5\%$;

В (50% HNO_3 , 35% H_2SO_4 , 15% H_2O). $C_{\text{НГЦ}} = 13,5\%$;

С (65% HNO_3 , 10,5% H_2O , 24,5% H_2SO_4). $C_{\text{НГЦ}} = 12\%$;

Е (30% HNO_3 , 27% H_2SO_4 , 43% H_2O). $C_{\text{НГЦ}} = 2\%$;

цифры у кривых -растворимость НГЦ ($C_{\text{НГЦ}}$) % (по [53])

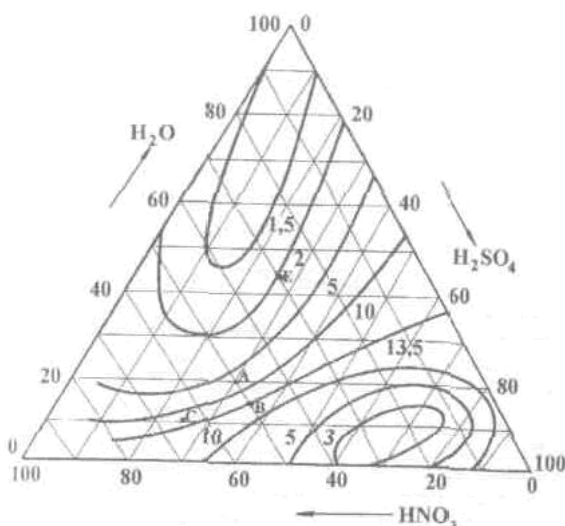


Рис. 2.3 3. Растворимость ДЭГДН в смесях ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$).

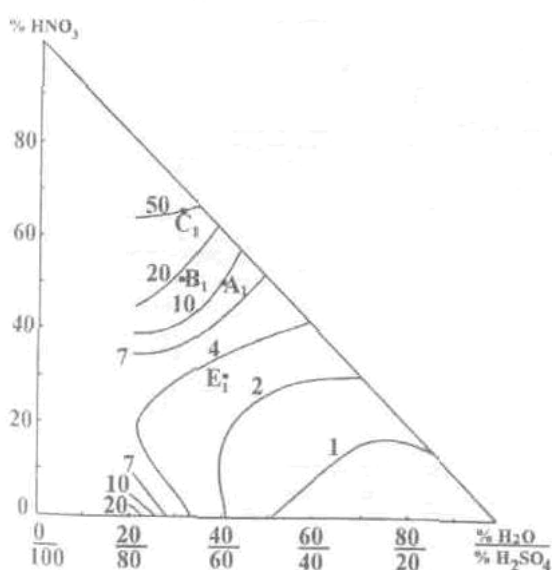
А₁ (50% HNO_3 , 30% H_2SO_4 , 20% H_2O). $C_{\text{ДЭГДН}} = 10\%$;

В₁ (50% HNO_3 , 35% H_2SO_4 , 15% H_2O). $C_{\text{ДЭГДН}} = 18\%$;

С₁ (65% HNO_3 , 50 % H_2O , 24,5% H_2SO_4). $C_{\text{ДЭГДН}} = 12\%$;

Е₁ (30% HNO_3 , 27% H_2SO_4 , 43% H_2O). $C_{\text{ДЭГДН}} = 3,3\%$;

цифры у кривых - растворимость ДЭГДН ($C_{\text{ДЭГДН}}$), % (по [52])



Видно, $C_{\text{ДЭГДН}} > C_{\text{НГЦ}}$ (сравни попарно точки **А** и **А₁**, **В** и **В₁**, **С** и **С₁**, **Е** и **Е₁** на рис.2.3.2, 2.3.3). Знание общих закономерностей изменения растворимости нитроэфирных пластификаторов позволяет оптимизировать не только параметры

этерификации, но и другие технологические фазы производства этих веществ.

На рис.2.3.4 представлена блок-схема производства нитроэфирных пластификаторов.

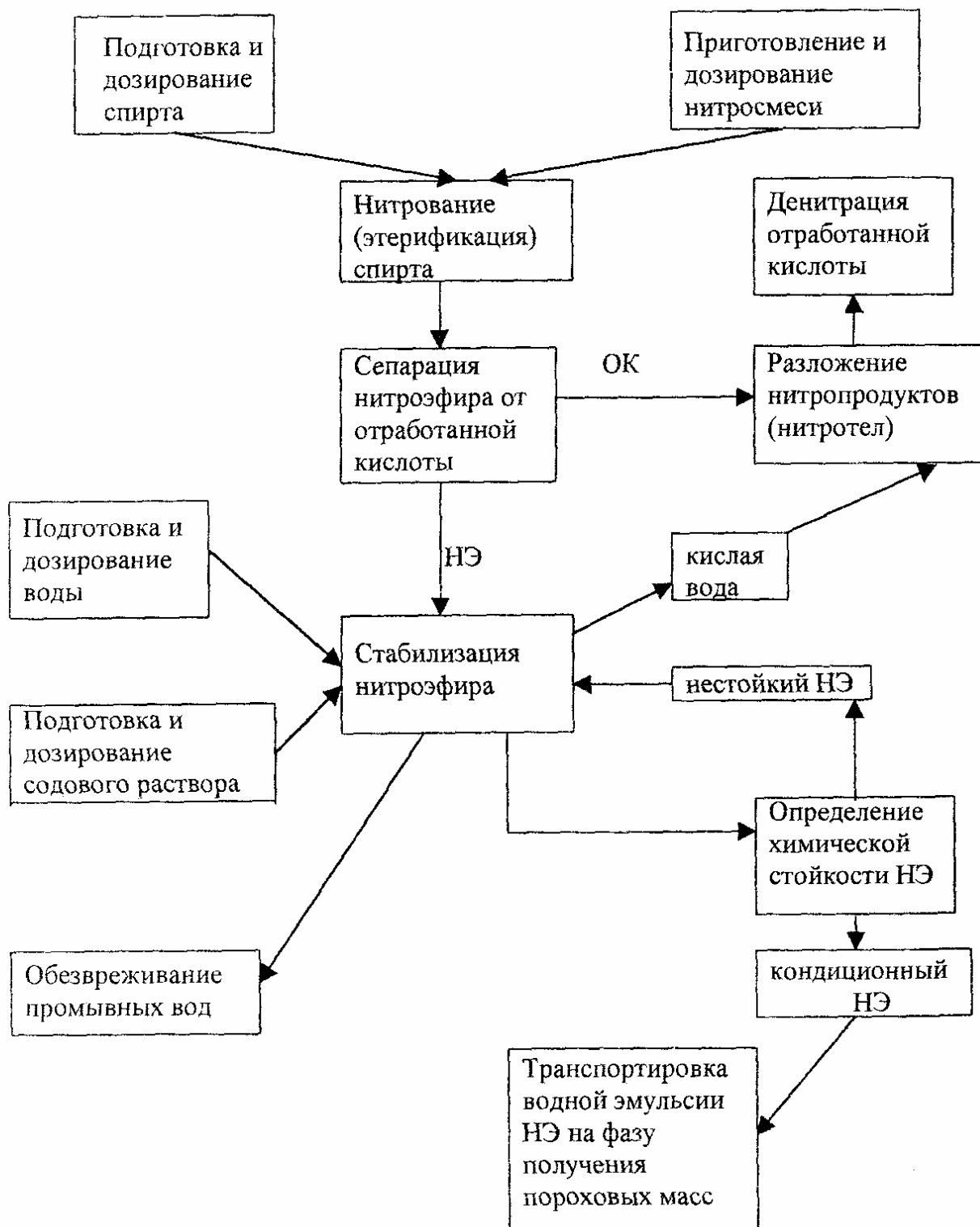


Рис.2.3.4. Блок-схема получения нитроэфирных пластификаторов

Подготовка спиртов для нитрации заключается в их нагревании для снижения вязкости, что обеспечивает возможность тонкого диспергирования при дозировании в нитрационный аппарат. Рабочие нитросмеси готовят смешением олеума и

меланжа для обеспечения необходимого соотношения азотной и серной кислот.

В случае «инжекторного» способа производства рабочую нитросмесь готовят смешением свежей кислотной смеси с рециркулирующей отработанной кислотой.

Спирты и рабочую нитросмесь можно дозировать как с помощью монтежу сжатым воздухом, так и насосами-дозаторами.

Процесс этерификации осуществляется при интенсивном отводе тепла и может проводиться как периодически, так и непрерывно в аппаратах с воздушным или механическим перемешиванием или в инжекторе-нитраторе.

Нитроэфиры сепарируют от ОК или под действием сил гравитации, или в поле центробежных сил.

Полученный нитроэфир с растворенной в нем кислотой (≈ 10 мас.%) направляется далее на стадию стабилизации путем многократных промывок водой и содовым раствором при перемешивании сжатым воздухом или механическими мешалками, или с использованием поля центробежных сил.

Отработанную кислоту с растворенными в ней нитроэфирами, неполными нитратами и сульфонитроэфирами (3-5 мас.%) направляют на стадию разложения нитротел вместе с кислой водой с предварительной стабилизации. Затем кислоту перекачивают на стадию денитрации.

Промывные воды, содержащие капельно-жидкий и растворенный нитроэфир, со стадии стабилизации направляют на обезвреживание.

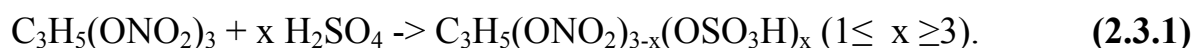
После подтверждения химической стойкости нитроэфир в виде водной эмульсии направляют на приготовление пороховых масс.

Отличительной особенностью нитроэфирных пластификаторов является подверженность их как кислотному, так и щелочному гидролизу, что определяет практический выход, технологические особенности безопасного получения при синтезе этих веществ, а также решение экологических вопросов при их производстве и при изготовлении баллистических пороховых масс с использованием НЭ.

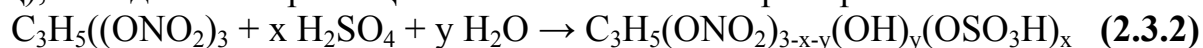
Из блок-схемы (рис.2.3.4) видно, что при производстве нитроэфирных пластификаторов они контактируют с кислотами на различных стадиях:

- с отработанной кислотой перед сепарацией;
- с растворенной в них кислотой (примерно 8% HNO_3 + 2% H_2SO_4) до стадии стабилизации;
- будучи сами растворенными в ОК (рис.2.3.1-2.3.3) или в кислой воде (фактически в разбавленной отработанной кислоте) после предварительной стабилизации (см. табл.2.3.4 на с.162).

Взаимодействие НЭ с серной кислотой обуславливает протекание реакции переэтерификации с образованием сульфонитро- и сульфэфиров (СНЭ и СЭ):



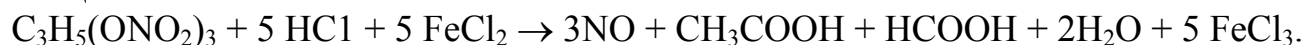
НЭ, СНЭ и СЭ подвергаются реакциям нуклеофильного замещения с образованием неполных нитратов (динитроглицерина ДНГЦ, моонитро-глицерина МНГЦ), исходного спирта ГЦ и неполных СНЭ. Например:



Исходный спирт, неполные нитраты, СНЭ и СЭ весьма неустойчивы к

окислительным процессам, в роли окисляющего агента выступает разбавленная азотная кислота, скорость этого процесса существенно возрастает, если в реакционной среде присутствуют оксиды азота. Например, выход НГЦ составляет всего 30%, если ГЦ контактирует с концентрированной азотной кислотой, содержащей 10% N_2O_4 , остальная часть ГЦ окисляется до диоксида углерода и щавелевой кислоты.

В кислой среде в присутствии восстановителей НГЦ количественно выделяет оксид азота, на этом основан лабораторный метод определения содержания азота в НГЦ:



(2.3.3)

По устойчивости к кислотному гидролизу нитроэфирные соединения располагаются в ряд: Триэтиленгликольдинитрат > Нитроглицерин > Диэтиленгликоль-мононитрат > Диэтиленгликольдинитрат > Динитроглицерин > Мононитроглицерин > Сульфонитроэфирные соединения.

Из данных рис.2.3.1 следует, что минимальная растворимость НГЦ наблюдается в ОК, содержащих 11-16% HNO_3 и 12-14% H_2O , такому же составу ОК соответствуют максимальная стойкость НГЦ и максимальный его выход при синтезе. Коэффициент водоотнятия отработанной кислоты (КВО) - мольное отношение содержания воды к мольному содержанию серной кислоты в ОК, при этом составляет 1,1-1,2 (рис.2.3.5).

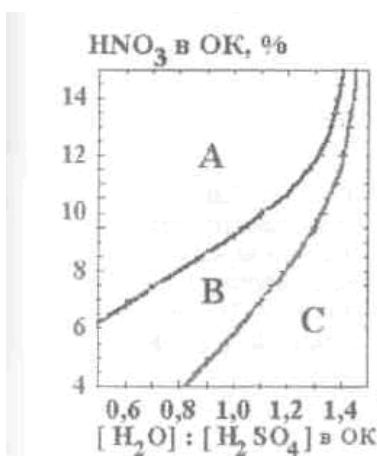


Рис. 2.3.5. Диаграмма безопасности кислого НГЦ (по [53]):

А - смеси повышенной стойкости;

В - стойкие смеси;

С - опасные (нестойкие) смеси

Уменьшение стойкости НГЦ при содержании азотной кислоты менее 11%, воды менее 12% и КВО менее 1,1 обусловлено возрастанием доли нестойких СНЭ, а при содержании азотной кислоты и воды более 14% каждой и КВО >1,2 - более интенсивным окислением продуктов гидролиза (неполных нитратов).

На рис. 2.3.6 показано влияние содержания воды в ОК, контактирующей с НГЦ, на его растворимость и стойкость. Видно, что обе зависимости экстремальны, максимальной растворимостью и минимальной стойкостью отличаются смеси НГЦ с ОК, содержащей примерно 40 мас.% H_2O . Это соответствует максимальной скорости кислотного гидролиза НГЦ, по этой причине смешение ОК и кислой воды, в которых разлагают нитротела (НЭ, СНЭ, неполные нитраты), осуществляют именно в такой пропорции, чтобы обеспечить в смеси содержание воды, равное ~ 40 мас.%.

При содержании воды в ОК, равном 15-18 мас.%, растворимость НГЦ составляет около 3%, это соответствует «сепарационному» и «инжекторному»

способам непрерывного получения НГЦ.

В разбавленной ОК, содержащей 50-60 мас.% H_2O , что характерно для «бессепарационного» способа производства, растворяется около 0,5% НГЦ.

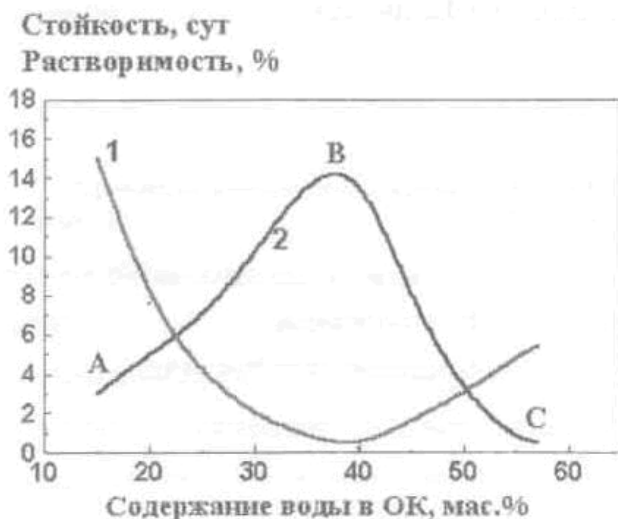


Рис. 2.3.6. Влияние содержания воды в отработанной кислоте на стойкость НГЦ, находящегося с ней в контакте (1), и растворимость НГЦ в ОК (2) при 20°C

Экстремальный характер зависимостей на рис.2.3.6 обусловлен тем, что:

а) на участке АВ лимитирующей является реакция гидролиза:



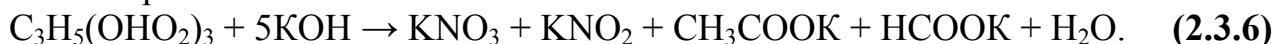
когда при относительно малом содержании воды образуется недостаточно материала для окисления и сульфирования;

б) на участке ВС лимитирующей является реакция окисления:



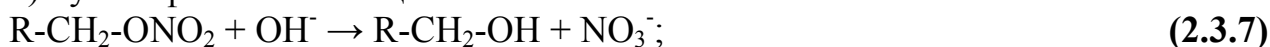
когда при относительно малом содержании кислоты недостаточно окисляющего агента.

НЭ контактирует со щелочным агентом (водным раствором соды) как на стадии стабилизации (см. рис.2.3.4), так и при обезвреживании сточных вод как нитроэфирного, так и порохового производства. При этом НЭ подвергается щелочному гидролизу. Если при кислотном гидролизе конечными продуктами являются органические кислоты, альдегиды и оксиды азота, то при щелочном - нитраты и нитриты:

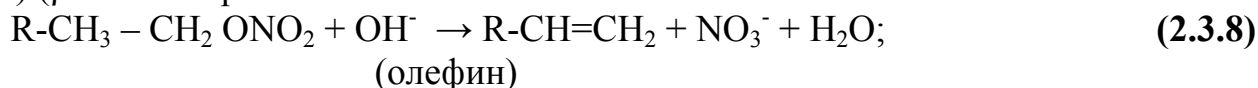


При щелочном гидролизе возможно протекание процесса по трем направлениям [41]:

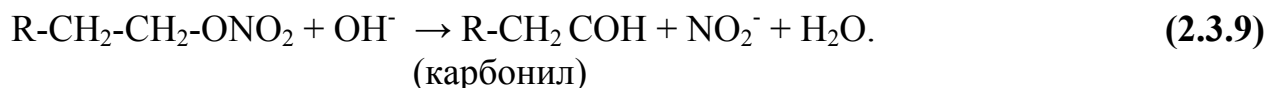
1) нуклеофильное замещение



2) (β -элиминирование



3) α -элиминирование



При β -элиминировании атаке подвергается водород у β -углеродного атома, в результате получают олефины и нитраты; при α -элиминировании - водород у α -углеродного атома, в результате получают карбонилы и нитриты.

Особенности химического строения нитроэфиров определяют направленность их щелочного гидролиза, например гидролиз ДЭГДН может протекать по первому, второму и третьему направлениям в соотношении 50:0:50; для НГЦ - соответственно 0:0:100. На первом этапе щелочного гидролиза НГЦ атаке подвергается атом водорода, расположенный у α -углеродного атома, имеющего 3 электроотрицательных заместителя, и получается динитрат диоксиаcetона и нитрит. В дальнейшем возможно выделение как нитритов, так и нитратов и образование диоксиаcetона или дигидроксиаcetона.

Интенсивность щелочного гидролиза нитроэфиров определяется их строением, а также концентрацией щелочного агента, температурой и длительностью контакта. Потери НГЦ при контактировании с 2%-м водным раствором Na_2CO_3 в течение 20 мин составляют при 40, 50, 60, 70°C соответственно 0,14, 0,68, 3,1, 11,2%. Поэтому использовать температурный фактор для интенсификации процессов стабилизации без снижения выхода НЭ можно только в том случае, если обеспечивается малое время контактирования.

Относительная скорость щелочного гидролиза при 70°C составляет для НГЦ, ДНГЦ, ДЭГДН и ДЭГМН соответственно: 1,0; 20,0; $8,3 \cdot 10^{-7}$; $2,6 \cdot 10^{-5}$. Неполные нитраты, таким образом, гидролизуются существенно быстрее, чем полные, а НГЦ - существенно быстрее, чем ДЭГДН. Последнее обстоятельство обуславливает необходимость использования более жестких параметров щелочного гидролиза ДЭГДН при обезвреживании содержащих его промывных вод. Так, для НГЦ такой процесс проводится при использовании 0,3%-го содового раствора при 130°C и давлении 0,4 МПа в течение 10-12 мин, для ДЭГДН соответственно - 1%-й раствор соды, 150°C, давление в автоклаве 0,6 МПа, длительность 12-15 мин.

Таким образом, знание особенностей кислотного и щелочного гидролиза позволяет минимизировать их протекание при синтезе нитроэфира, чтобы практически не снижать его выхода на стадиях нитрации, сепарации и стабилизации и, наоборот, интенсифицировать эти процессы при решении экологических проблем - на стадиях разложения нитротел и обезвреживания сточных вод.

Процесс этерификации (О-нитрования) происходит в зависимости от концентрации азотной кислоты, как отмечалось в разделе 2.1, с участием в качестве нитрующего агента пятиокси азота (N_2O_5), нитроний катиона (NO_2^+ или недиссоциированной азотной кислоты (при концентрации ее не менее 59 мас.%):



Установлено [37], что при концентрации азотной кислоты в пределах 63,7-67,9 мас.% реакция этерификации глицерина с участием NO_2^+ идет по нулевому порядку, а при содержании кислоты 72,0 - 80,0 мас.% - по первому порядку, причем константа скорости 0-нитрования в этом случае линейно зависит от концентрации

N_2O_5 .

Первичные гидроксилы спирта обладают более высокой реакционной способностью, чем вторичные, и их нитрование происходит в средах с меньшей концентрацией нитрующего агента, а нитрование вторичных - ОН групп сопровождается окислением.

Процесс этерификации является обратимым, выделяющаяся при этом вода разбавляет азотную кислоту и повышает ее окислительную функцию. В реакционной смеси возможны, таким образом, процессы этерификации, кислотного гидролиза, переэтерификации, окисления исходного спирта и его неполных нитратов. Для обеспечения преимущественного протекания реакции О-нитрования берется избыток азотной кислоты по сравнению со стехиометрическим: 20-23%-й для глицерина, 55-60%-й для диэтиленгликоля, а соотношение азотной и серной кислот соответственно 50/50 и 65/35.

Процесс этерификации является экзотермическим.

Общий тепловой эффект складывается из тепловых эффектов разбавления кислоты реакционной водой (гидратации), растворения спирта и реакции О-нитрования, а также тепла, вносимого в реакционный аппарат нагретым спиртом.

Реальный гомогенно-гетерогенный макропроцесс дополнительно осложняется по сравнению с гомогенным из-за того, что ГЦ и НГЦ взаимно нерастворимы, поэтому при попадании в нитросмесь капли ГЦ начинается ее этерификация с поверхности, дальнейшая скорость О-нитрования определяется скоростью диффузии нитросмеси через слой НГЦ и скоростью механического удаления нитроэфира перемешивающими устройствами.

Крайне важными в связи с этим являются исходные геометрические размеры капель нитруемого спирта и интенсивность осуществления массо- и теплообменных процессов. Последнее определяет безопасность осуществления производства НЭ, так как при прочих равных условиях влияет на единовременную загрузку аппаратов.

Существующие аппараты для нитрации используют различные перемешивающие устройства [41, 44, 53]. В аппарате Нобеля использовали воздушное перемешивание и осуществляли охлаждение реакционной массы змеевиком холодильником, в нитраторах Шмида-Майснера и Биацци - механическое перемешивание и охлаждение с помощью кожухотрубного теплообменника. В «сепарационном» и «бессепарационном» способах непрерывного получения НЭ используют нитраторы типа Майснера [41, 43, 53, 89] (рис.2.3.7).

Нитратор представляет собой цилиндрический аппарат из нержавеющей стали со сферическим днищем, снабженный трубчатой системой охлаждения и пропеллерной мешалкой (540 об/мин) для интенсивного перемешивания.

Для охлаждения используется рассол, циркулирующий в межтрубном пространстве, а по трубкам движется эмульсия НГЦ в ОК. Подогретый ГЦ подается сверху через отсекающую трубу, а нитросмесь - снизу. Перед началом процесса и в конце его аппарат заполняется отработанной кислотой (так называемой вытеснительной кислотой).

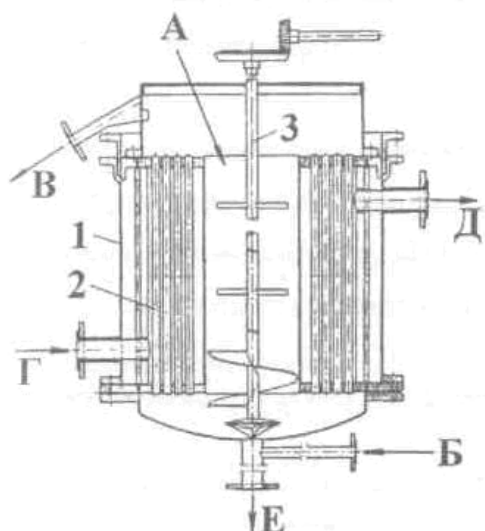


Рис.2.3.7 Схема нитратора с механическим перемешиванием:

- 1 - корпус аппарата;
- 2 - трубочка для охлаждения;
- 3- мешалка.
- А - непрерывная подача спирта,
- Б - непрерывная подача нитросмеси;
- В - непрерывный выход нитроэмульсии в ОК;
- Г - подача хладагента;
- Д - выход хладагента,
- Е - аварийный сброс содержимого нитратора

При повышении температуры до 23°C (НГЦ) или 20°C (ДЭГДН) производится отсечка подачи спирта, в случае дальнейшего повышения температуры до 28°C (НГЦ) или до 23° С (ДЭГДН), а также при появлении бурых паров оксидов азота производится сброс содержимого нитратора и сепараторов в аварийную емкость, заполненную водой и имеющую воздушное перемешивание (аварийный сброс).

При «бессепарационном» способе производства нитроэфир не отделяется от крепкой ОК, а нитроэмульсия передается в аппарат, по конструкции аналогичный нитратору, где разбавляется водой, содержание которой в ОК повышается до 55-60 мас.%, после этого производится отделение НЭ от разбавленной ОК.

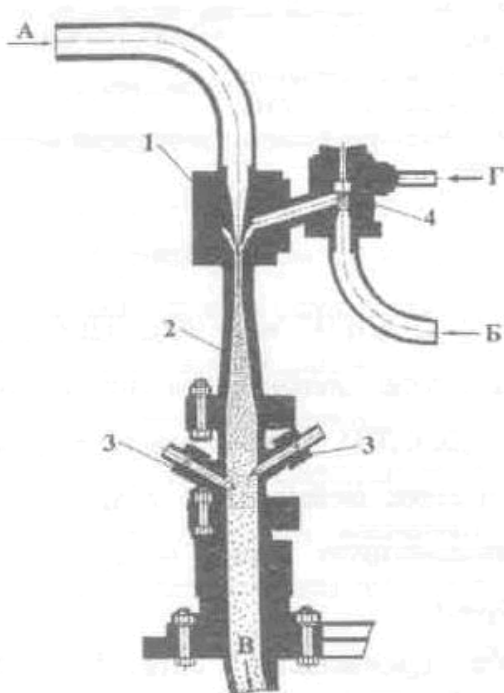


Рис. 2.3.8. Схема инжектора-нитратора:

- А - подача рабочей нитросмеси;
- Б - подача спирта;
- В - выход эмульсии нитроэфира в отработанной кислоте;
- Г - подсос воздуха,
- 1 - сопло;
- 2 - диффузор;
- 3 - термометры;
- 4 - клапан регулирования подачи спирта

Благодаря большей интенсивности перемешивания механическими мешалками по сравнению с барботированием сжатым воздухом, что обуславливает уменьшение размеров частиц НЭ, загрузка первых аппаратов нитроэфиром меньше, чем вторых, но все же достаточно велика, это требует помещения обоих видов

производств в обвалованные здания.

Существенное сокращение единовременной загрузки нитроэфиром удалось обеспечить при проведении процесса этерификации в инжекторе-нитраторе (рис.2.3.8).

В этом случае охлажденная рабочая нитросмесь (рис.2.3.8) под давлением 0,3-0,5 МПа подается в инжектор-нитратор, создавая в его сужающейся части разрежение до 50 КПа, что обеспечивает засасывание подогретого спирта (табл. 2.3.2 на стр. 158) и его диспергирование.

Благодаря малому времени пребывания в аппарате ($\approx 0,1$ с), стало возможным для еще большей интенсификации процесса и большей его безопасности повысить температуру нитрации до 36-38°C (ДЭГДН) и до 48-54°C (НГЦ).

Интенсивный отвод тепла реакции осуществляется использованием большего (примерно в 2 раза) модуля нитрации. Рабочая нитросмесь в этом случае состоит из свежей смеси такого же состава и модуля как при «сепарационном» способе производства и рециркулирующей отработанной кислоты (РОК).

Количество РОК характеризуется коэффициентом рециркуляции α , равным отношению количества ОК, используемой для рециркуляции, к количеству ОК, получаемой при нитрации. Например, при получении НГЦ на одну часть 1 Ц берется 5 частей нитросмеси, в результате О-нитрования, кроме нитроэфира, получается примерно 3,5 части ОК. При $\alpha=1$ вся полученная ОК используется как рециркулирующая и общий модуль нитрации М в этом случае составит: $5 + 3,5 = 8,5$.

Варьирование суммарного модуля за счет α приводит к изменению содержания HNO_3 в рабочей нитросмеси и является способом регулирования температуры нитрации [53].

Из данных рис.2.3.9 следует, что для обеспечения температуры нитрации, равной 50°C, в отсутствие рециркуляции ($\alpha = 0$) потребовалось бы охлаждать рабочую нитросмесь до температуры - 61°C.

Температура замерзания нитросмесей составляет $-8 \div -15^\circ\text{C}$, поэтому их охлаждают примерно до 0°C, в этом случае при температуре нитрации 50°C требуется использовать модуль нитрации около 10 и $\alpha \approx 1,4$.

В случае превышения критических температур производится отсечка подачи спирта в инжектор-нитратор путем сбрасывания в нем вакуума и прекращение подачи рабочей нитросмеси.



В табл. 2.3.2 приведены некоторые технологические параметры процессов непрерывного получения НЭ.

Рис.2.3.9. Взаимосвязь модуля нитрации и температуры рабочей нитросмеси с температурой нитрации при инжекторном способе производства НГЦ:

- 1 - $\alpha = 0$; M = 5,0;
- 2 - $\alpha = 1$; M = 8,5;
- 3 - $\alpha = 2$; M = 12,0;
- 4 - $\alpha = 5$; M = 22,5;
- 5 - $\alpha = 7$; M = 29,5

Таблица 2.3.2

Некоторые параметры технологического изготовления НЭ

Спирт; температура его дозирования, °С	Компоненты рабочей нитросмеси, %			Модуль нитрации	Температура	
	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O		штатная	аварийная
Сепарационный и бессепарационный способы изготовления						
Глицерин; 38-42	49-1	51-49	≤1	4,8-5,2	15-20	28
Диэтиленгликоль; 18-22	64-67	36-33	≤1	3,0-3,5	10-17	23
Инжекторный способ изготовления						
Глицерин; 55-60	29-34	56-61	6-11	9,5-10,0	48-54	56
Диэтиленгликоль; 35-40	33-39	44-50	10-17	6,0-7,0	36-38	40

Сепарация нитроэфира от ОК основана на различии плотностей этих жидкостей. При статическом отстое скорость процесса $V_{\text{статич}}$ определяется действием сил гравитации:

$$V_{\text{статич}} = 2 \cdot g \cdot \Delta\rho \cdot r^2 / 9 \cdot \eta \quad (2.3.12)$$

Здесь g - ускорение силы тяжести; $\Delta\rho$ - разность плотностей нитроэфира и ОК; r - радиус частицы нитроэфира; η - вязкость ОК.

Отделение ДЭГДН от ОК осуществляется быстрее, чем в случае НГЦ, так как в первом случае обеспечивается большая величина $\Delta\rho$.

С целью повышения безопасности процесса конструкция статического сепаратора типа Биаци обеспечивает уменьшение пути отстоя, уменьшение поверхности раздела НЭ и ОК и толщины слоя нитроэфира (рис.2.3.10). Время отделения составляет 13-15 мин.

При "бессепарационном" способе производства разбавленная ОК легче отделяет от НЭ из-за большей разности плотностей разделяемых жидкостей.

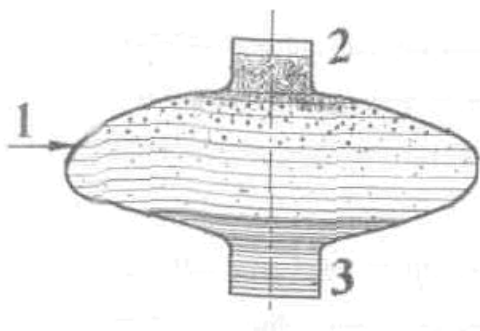


Рис.2.3.10. Схема сепаратора типа Биацци:

- 1 - ввод по касательной нитроэмульсии;
- 2- слой НЭ при "сепарационном" или ОК при "бессепарационном" способе;
- 3 - слой ОК при "сепарационном" или НЭ при "бессепарационном" способе

Скорость процесса, как видно из уравнения (2.3.12), существенно зависит также от размера частиц нитроэфира, поэтому статическим отстоем отделить НЭ с размером частиц в десятки микрометров от ОК не представляется возможным.

При инжекторном способе производства сепарацию производят в аппаратах, в которых поле сил гравитации заменено на поле центробежных сил. Выражение для скорости центробежной сепарации $V_{\text{центроб}}$ таково [89]:

$$V_{\text{центроб}} = 2 \cdot \omega \cdot (R_2^2 - R_1^2) \cdot H \cdot \Delta \rho \cdot r^2 / 9 \cdot \eta \cdot \ln(R_2/R_1). \quad (2.3.13)$$

Здесь ω – угловая скорость вращения ротора центрифуги; H - высота ротора; R_1 - радиус поверхности сепарации; R_2 - радиус ротора.

Фактор разделения $\Phi_p = \omega^2 \cdot R / g$ может достигать 3000-4000.

Нитроэфир, отделенный от ОК, направляют далее на стадию стабилизации. Он содержит растворенную кислоту (преимущественно азотную, имеющую НЭ большее сродство), а также нестойкие примеси - неполные нитраты, сульфо- и сульфонитроэфиры, которые снижают химическую стойкость основного продукта. Стабилизация предназначена для удаления из НЭ всех этих примесей за счет процессов их экстрагирования, нейтрализации кислот и щелочного гидролиза СЭ, СНЭ и неполных нитратов.

Процесс осуществляют многократными промывками НЭ водой и щелочным агентом. Нейтрализация кислот и щелочной гидролиз нестойких примесей происходят быстрее, если используется щелочной агент, растворимый в нитроэфире, например анилин, но в этом случае скорость всего процесса меньше, так как в дальнейшем трудно отмыть щелочной агент из нитроэфира. Поэтому процесс стабилизации проводят с использованием 1,0-2,5%-го водного раствора Na_2CO_3 .

Учитывая диффузионный характер процесса, его длительность и, следовательно, загрузка фазы стабилизации нитроэфиром определяются размером частиц последнего и интенсивностью массо-теплообменных процессов.

Скорость процесса можно повысить увеличением температуры, однако, если длительность пребывания НЭ в аппарате велика, то наряду с нейтрализацией кислот и щелочным гидролизом нестойких примесей это может привести также к нежелательному щелочному гидролизу основного продукта и уменьшению его выхода.

Использовать температурный фактор для дополнительного ускорения процесса стабилизации удалось только в центробежном промывном аппарате (табл. 2.3.3), в котором время пребывания нитроэфира мало, что обусловлено интенсивным диспергированием как НЭ, так и промывных жидкостей.

В центробежном промывном аппарате поле центробежных сил используют для разгона НЭ и промывных жидкостей, которые затем направляются в заборную трубку [89].

Образующаяся на внутренней поверхности трубки пленка смеси указанных жидкостей диспергируется под действием касательных напряжений, возникающих при их течении. Последовательно осуществляют промывку нитроэфира водой, содовым раствором и водой.

Кислую воду после предварительной промывки нитроэфира холодной водой вместе с ОК направляют на разложение нитротел (табл. 2.3.4).

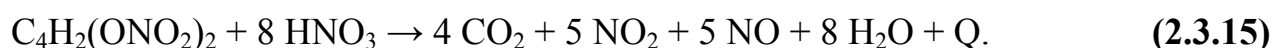
В реакторе при 90-100°C без перемешивания или с механической мешалкой происходит кислотный гидролиз НЭ, СЭ, СНЭ и неполных нитратов с последующим окислением образовавшихся продуктов.

Таблица 2.3.3

Влияние аппаратных особенностей на величину единовременной загрузки фазы стабилизации НЭ

Диспергирующее, перемешивающее устройство	Температура, °C	Размер частиц НЭ, мкм	Относительное время пребывания в аппарате, относительная единовременная загрузка фазы
Колонны, барботирование воздухом	до 50	200-2000	до 150
Аппарат с мешалкой	до 50	15-60	до 75
Центробежный промывной аппарат	до 60	4-6	1

НГЦ и ДЭГДН при этом разлагаются по следующим схемам:



Кислота после разложения поступает в холодильник и сборник кислот, из которого перекачивается в хранилище, а затем на денитрацию.

Оксиды азота и пары азотной кислоты отсасывают через холодильник-конденсатор, где HNO_3 конденсируется, а нитрозные газы направляют на абсорбцию.

Состав кислот до и после разложения нитротел

Кислота	Содержание компонентов, %					
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ O	N ₂ O ₄	НЭ	ρ ₂₀ , г/см ³
НГЦ						
Крепкая ОК	68-74	10-16	13-18	до 0,5	до 3,0	1,72-1,74
Кислая вода	до 6	5-15	75-93	-	до 1,0	1,05-1,20
Кислота после разложения	≥ 35	≥ 5	≤ 50	≤ 3	≤ 0,1	1,40-1,60
ДЭГДН						
Крепкая ОК	60-65	10-14	20-25	до 0,5	до 5,0	1,63-1,66
Кислая вода	2-5	10-30	70-80	-	до 2,0	1,05-1,20
Кислота после разложения	≥ 20	≥ 10	≤ 67	≤ 3	≥ 0,25	1,30-1,45

2.3.2. Изготовление и переработка пороховых масс

[3, 4, 6, 9, 11, 12, 18, 23, 36, 43, 54, 55, 57]

Баллиститные пороха (БП) - энергонасыщенные полимерные композиты на основе НЦ (коллоксилина Н с содержанием азота 11,8-12,3% или его смеси с пироксилином №1), пластифицированного НГЦ, ДЭГДН и другими нитроэфирами, обязательно содержащие стабилизаторы химической стойкости (централиты, ДФА и другие) и технологические добавки (вазелин, индустриальное масло и другие).

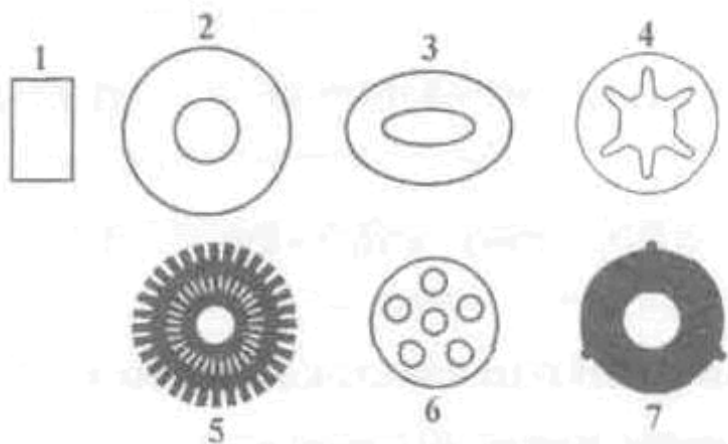


Рис.2.3.11. Некоторые формы поперечного сечения пороховых элементов из БП [1]:

- 1 — пластина;
- 2 - цилиндр;
- 3 -овал;
- 4 - со звездообразным каналом;
- 5 - многолучевая;
- 6 - многоканальная;
- 7 - с выступами (зигами) на боковой поверхности

Изделия из БП могут иметь разнообразную форму (рис.2.3.11) и габариты, например диаметр от нескольких миллиметров до 800 мм и длину до 6000 мм.

Композиции могут содержать дополнительные, более активные пластификаторы, например дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), триацетин (ТАЦ), органические азиды, линейные нитрамы, динитротолуол (ДНТ) и другие. Отношение суммарного количества пластификаторов (растворителей) к НЦ (Р/Н) изменяется для различных композиций от 0,53 до 1,50.

В зависимости от назначения БП могут содержать также и другие компоненты:

- в ракетных порохах: стабилизаторы горения (MgO , Al_2O_3 , $CaCO_3$, TiO_2 и другие); катализаторы горения (сажу, неорганические и органические соединения свинца, меди, олова, никеля, железа и других); энергетические добавки (порошки алюминия или его сплавов с магнием, циклотриметилентринитрамин (гексоген), циклотетраметилентетранитрамин (октоген) и другие), пламегасящие добавки (KNO_3 , K_2SO_4 , $K_3[Co(NO_2)]_6$).

- в артиллерийских порохах : органические и неорганические добавки, уменьшающие разгарно-эрозийное действие пороховых газов на стволы орудий (нитрогуанидин, TiO_2 , тальк и другие); добавки, снижающие пламенность выстрела (оксамид, сульфат и нитрат калия); энергетические добавки .

- в плазменных топливах: металлические порошки (Al , Al_3Mg_4 и другие) и ионизирующиеся добавки (KNO_3 , $CsNO_3$, $K_3Co[(NO_2)]_6$, $Cs_3[Co(NO_2)]_6$).

- в топливах для пороховых аккумуляторов давления: ингибиторы горения (γ -полиоксиметилен, сополимер формальдегида с диоксоланом, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен, железоаммонийфосфат и другие).

- в аэрозольобразующих пожаротушающих топливах: сажу, фенолформальдегидную смолу, нитрат и перхлорат калия и другие.

В табл. 2.3.5 приведены некоторые примеры баллистических порохов.

Пороха Н и М-30 - артиллерийские; Н и НМ-2 - ракетные; БП-11 -плазменный, для применения в импульсных МГД - генераторах; НБГ- 8 -источник низкотемпературных газообразных продуктов горения, использующихся в качестве рабочего тела в газогенераторах и пороховых аккумуляторах давления.

На рис. 2.3.12 представлена блок-схема непрерывного производства баллистических порохов.

Таблица 2.3.5

Примеры баллиститных порохов

Наименование компонентов	Марки порохов				
	Н [36]	М-30 [4]	БП-11 [18]	НМ-2 [54]	НБГ-8 [56]
	Химический состав, %				
Коллоксилин	57,0	-	9,0	54,0	45,0
Пироксилин № 1	-	-	27,6	-	-
Пироколлодий	-	28,0	-	-	-
НГЦ	28,0	22,5	29,6	27,0	12,0
ДЭГДН	-			-	11,0
Динитротолуол	11,0	-	-	15,0	6,0
Нитрогуанидин	-	47,7	-	-	-
Гексоген	-	-	-	-	8,0
Алюминиево- магниевый сплав	-	-	20,0	-	
$\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)]_6$	-	-	11,0	-	
MgO	-	-	-	2,0	-
Полиметилметакрилат	-	-	-	-	12,0
Стабилизаторы химической стойкости и технологические добавки	4,0	1,5	2,8	2,0	6,0

Изготовление пороховых масс баллиститного типа осуществляют периодическим, полунепрерывным и непрерывным способами путем смешения компонентов в водной среде, как правило, в виде суспензии, имеющей концентрацию 7 - 10 мас. %.

Подготовка компонентов заключается в приготовлении *водных суспензий* (нитроцеллюлозы, мощных взрывчатых веществ (например, гексогена, октогена), металлических порошков, катализаторов, ингибиторов и стабилизаторов горения); *эмульсий* смеси пластификаторов, включающих, помимо нитроэфиров, ДБФ, ДЭФ, ТАЦ, ДНТ, также и стабилизаторы химической стойкости (централиты и ДФА).

Металлические порошки предварительно пассивируют и гидрофобизуют, а оксид магния - гидратируют и также гидрофобизуют (рис.2.3.14).

Подобная обработка защищает эти порошки от взаимодействия с водой, повышает их сродство к баллиститной массе и снижает внешнее трение при формировании композиций, содержащих эти наполнители.

Возможно применение тонкого дополнительного диспергирования суспензий катализаторов горения для механоактивации их с целью повышения эффективности

каталитического действия и большей однородности распределения в составе.

Суспензии и эмульсии, за исключением коллоксилино-водной взвеси (КВВ), стабилизируются поверхностно-активными веществами.

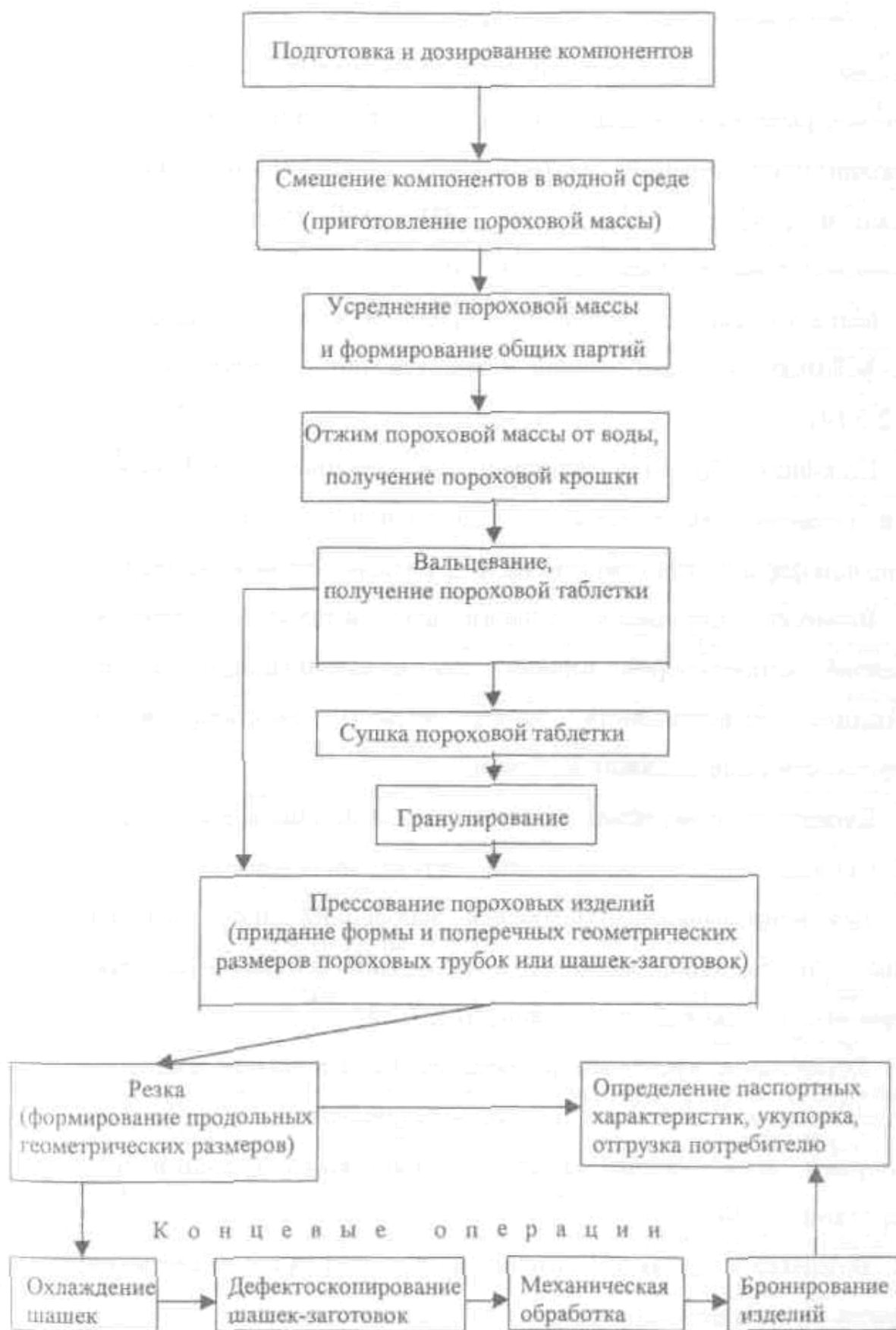


Рис.2.3.12. Блок-схема непрерывного изготовления баллиститных порохов

Для непрерывного *дозирования* порошкообразных компонентов на стадии приготовления растворов и суспензий используются тарельчатые дозеры-контролеры и дозаторы типа ДН [23, 54].

Дозирование суспензий и эмульсий осуществляют массонасосами с использованием различных объемно-импульсных дозаторов, насосами-дозаторами, дозирующими агрегатами, винтовыми насосами и другими аппаратами [23, 54].

Введение в состав композиций водорастворимых веществ (например, нитратов калия и цезия) производят на стадии вальцевания.

Подготовленные компоненты дозируются в непрерывно работающие *смесители* и далее в смеситель общих партий, где происходят процессы пластификации НЦ и гомогенизации композиции. После получения положительных результатов химического анализа пороховой смеси и баллистических испытаний изготовленных из нее передовых образцов, смесь направляют на отжим.

Непрерывный *отжим* от воды производят в отжимных прессах ПО-125 до влажности 6-12 мас.%. Полученная пороховая крошка транспортируется на стадию непрерывного *вальцевания* до влажности 1,5-3,5 мас.%, где, помимо сушки, осуществляют процессы окончательной пластификации НЦ и гомогенизации композиции. Полученная после непрерывного вальцевания пороховая таблетка транспортируется на сушку. При периодическом процессе изготовления при вальцевании получают пороховое полотно с влажностью готового пороха (0,3-1,0 мас.%).

Для непрерывной *сушки* пороховой таблетки применяют сушильные аппараты различного типа: конвективного (барабанные, галерейные), контактного (шнековые), смешанного с использованием вибрации, вакуумирования, осциллирования, техники кипящего слоя.

Для укрупнения, уплотнения полуфабриката, с целью уменьшения его взрывоопасности, высушенная пороховая таблетка перед подачей в формующий пресс подвергается гранулированию в *таблеткирующих* прессах как закрытого (Ш-3, ПСВ-3), так и открытого (ГОСТ) типа.

Непрерывное *формование* осуществляется одновинтовыми шнек-прессами ШС-34, ПСВ, ПВВ с диффузорно-конфузорным пресс-инструментом при получении шашек-заготовок или с пресс-инструментом, имеющим матричную обойму с расположенными в ней формующими втулками, при получении артиллерийских пороховых трубок.

Возможна непрерывная переработка пороховой массы без использования вальц-аппаратов [57], в этом случае отжим производят в отжимных пластифицирующих прессах ПО-300, затем полуфабрикат транспортируют в пластифицирующий шнек-пресс СПА, заменяющий вальцы, сушилку и таблеткирующий аппарат, и далее - в формующий пресс ПВВ. Для интенсификации процессов в аппаратах ПО-300 и СПА используют имеющиеся в них зоны вакуумирования.

После резки артиллерийских трубок с помощью резательного автомата их транспортируют в здание изготовления зарядов.

Шашки-заготовки, отрезанные с помощью пневмо- или гидронажа транспортируют на концевые операции.

Охлаждение до комнатной температуры осуществляют методом свободной

конвекции либо воздуха - выдержкой шашек на стеллажах или во вращающихся барабанах, либо - в ваннах с водой постепенно понижающейся температуры с последующей просушкой.

На фазе *дефектоскопирования* шашек-заготовок диаметром от 60 до 800 мм выявляются внутренние дефекты (пустоты, трещины, посторонние включения и другие). Процесс осуществляют с помощью ультразвукового дефектоскопа, шашку помещают в ванну с водой, освобожденной от воздуха кипячением. Пороховая шашка вращается, а ультразвуковые излучатель и приемник совершают поступательное движение вдоль нее [54]. В результате выявляются размеры и местоположение дефектов, делается заключение о годности заготовки или ее отправляют на переделку в виде возвратно-технологических отходов.

Готовые ракетные изделия могут иметь сложную форму и конфигурацию, которые невозможно получить непосредственно при прессовании. Поэтому шашки-заготовки подвергают *механической обработке* на станках (токарном, фрезерном, сверлильном). Процесс осуществляется с охлаждением места резания обдувом воздухом или поливом водой с последующей подсушкой заряда в течение 2-4 час воздухом, нагретым до 40-60°C [54]

Далее пороховые заряды направляются на стадию *бронирования* - нанесение на их поверхность негорючей массы - бронепокрытия, которая предохраняет эту поверхность от горения при работе ракетного двигателя.

Бронирование может осуществляться методом намотки на станках с помощью хлопчатобумажной пряжи, пропитанной бронесоставом с последующим его отверждением.

При изготовлении малогабаритных зарядов цилиндрической формы диаметром до 150 мм возможно нанесение «бронечулка» на боковую поверхность пороховой шашки с помощью шнек-пресса и пресс-инструмента.

Для малогабаритных изделий сложной формы разработаны иные методы бронирования - заливка бронесостава с последующим его отверждением; многослойная намазка и склеивание негорючими материалами (асбестовой или стеклотканью).

Фирмой «Динамит Нобель АГ» разработан метод изготовления изделий из баллиститных порохов [12], включающий смешение компонентов под водой, отжим от воды до содержания ее 15-20 мас.%, смешение в обогреваемом двухшнековом экструдере, двойную грануляцию, сушку и формование канальных или бесканальных изделий двухшнековым экструдером.

Изготовление пороховых масс баллиститного типа

При изготовлении пороховых масс баллиститного типа решаются следующие задачи:

- обеспечение *точной дозировки* всех компонентов, входящих в пороховую массу;
- обеспечение *равномерного распределения* всех компонентов между собой. От этого зависят как реологические свойства пороховых масс, так и физико-химические и баллистические свойства готовых изделий (прочность, термостабильность, разброс по скоростям горения и другие);

А - расходование очищенной от механических примесей оборотной воды для приготовления эмульсий и суспензий;

Б - дозирование приготовленной КВВ на пороховое производство;

В - подача КВВ с нитроцеллюлозного производства на пороховое;

Г - возврат оборотной воды с порохового на нитроцеллюлозное производство

Коллоксилино-водную взвесь с нитроцеллюлозного производства сгущают с помощью фильтра-сгустителя 11, воду, не содержащую примесей собирают в баке 14 и массонасосом возвращают на нитроцеллюлозное производство (процесс Г).

Сгущенную НЦ в agitаторе 12 разбавляют оборотной водой порохового производства, предварительно очищенной от пороховой массы в фильтрах 5, 7 и обработанной в agitаторе 9 пеногасителем.

Коллоксилино-водную взвесь 8-10%-й концентрации, приготовленную на оборотной воде, после определения точной концентрации винтовым насосом 13 напорно дозируют в варочный котел (процесс Б).

После механической очистки в фильтрах 5, 7 оборотную воду порохового производства собирают в баке оборотной воды 8 и используют для приготовления эмульсии и суспензий (процесс А) для последующих пороховых масс.

Из смесителя общих партий 1 пороховая масса массонасосом 4 подается по циркуляционному трубопроводу в отжимной пресс 2. В отжимной воде, помимо растворенных компонентов, содержится некоторое количество пороховой массы, которую после механического улова в фильтрах 5, 7 возвращают в смеситель общих партий 1.

При подготовке НЦ учитывают изменение гидродинамических характеристик коллоксилино-водной взвеси при варьировании концентрации суспензии и длины волокна полимера.

Вязкость КВВ резко возрастает при превышении критической концентрации НЦ в этой суспензии $C_{кр}$, причем величина $C_{кр}$ тем меньше, чем больше длина волокна полимера. Длина волокна НЦ оказывает, помимо этого, влияние на реологические свойства пороховых масс и ФМХ готовых изделий.

С учетом этих обстоятельств готовят КВВ концентрацией 8-10 мас. %.

Определение концентрации КВВ ($c_{КВВ}$ %) осуществляется пикнометрическим методом путем многократного автоматического определения массы КВВ ($m_{КВВ}$) в известном объеме (v):

$$C_{КВВ} = \frac{\rho_{НЦ} \cdot (1 - \frac{v \cdot \rho_{воды}}{m_{КВВ}}) \cdot 100}{\rho_{НЦ} - \rho_{воды}} \quad (2.3.16)$$

Расчет $C_{КВВ}$ производится с учетом температурной зависимости плотности НЦ ($\rho_{НЦ}$, кг/м³) и воды ($\rho_{воды}$, кг/м³):

$$\rho_{НЦ} = -0,48 \cdot T + 1660,8; \quad (2.3.17)$$

$$\rho_{воды} = -0,0048 \cdot T^2 + 0,0021 \cdot T + 1000,02. \quad (2.3.18)$$

Особенностью операции приготовления смеси пластификаторов является то, что длительность этого процесса определяется, главным образом, временем

растворения кристаллического централита в жидких компонентах смеси. Поэтому предварительное его измельчение с помощью гидродинамического устройства позволяет уменьшить время приготовления смеси пластификаторов и за счет этого снизить почти на порядок загрузку аппарата взрывоопасным продуктом.

Необходимость специальной подготовки оксида магния обусловлена тем, что при смешении компонентов пороховой массы в воде исходный MgO подвергается гидратации, гидроксид магния вызывает щелочной гидролиз нитроэфиров, что обуславливает потери этих пластификаторов, а также и водорастворимых нитратов и нитритов магния с отжимными водами. Поэтому предварительно поверхность частиц оксида магния подвергают гидратации перемешиванием в воде при 75-85°C, а затем - гидрофобизации обработкой расплавом стеарата цинка в ДБФ, ДНТ или индустриальном масле с образованием защитной пленки стеарата магния (оис.2.3.14.а).

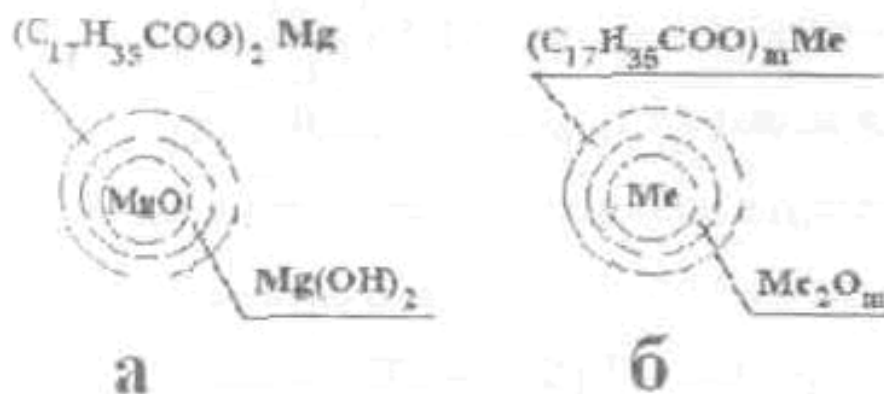


Рис. 2.3.14. Схема подготовки оксида магния (а) и металлических порошков (б) при изготовлении пороховых масс баллистического типа
(m - стехиометрический коэффициент)

Необработанные алюминиево-магниевые порошки также способны к взаимодействию с водой, что может приводить не только к потере их активности и снижению энергетических характеристик композиций, но и существенно ухудшать комплекс технологических и эксплуатационных свойств последних. Поэтому поверхность таких наполнителей предварительно оксидируют (пассивируют) обработкой водными растворами окислителей, а затем – гидрофобизуют обработкой стеаратами металлов с образованием хемосорбированной защитной пленки стеаратов магния и алюминия (рис.2.3.14.б).

Для интенсификации процессов получения тонкодисперсных эмульсий и суспензий исходных компонентов, а также процессов капиллярной пропитки НЦ пластификаторами и последующей их диффузии в труднодоступные области полимера, применяются наряду с поверхностно-активными веществами различные механические устройства (ультразвуковые, гидродинамические, электромагнитные). Например, в гидродинамических аппаратах роторного типа создаются мощные акустические колебания при чередующихся процессах совпадения или перекрытия отверстий в роторе и статоре. При этом за счет знакопеременных пульсации жидкой среды и возникновения в ней кавитации существенно ускоряются тепло-массообменные процессы. Разновидности подобных аппаратов используются для приготовления и транспортирования суспензий, получения эмульсий, обработки пороховой массы [23] (рис.2.3.16).

С целью повышения однородности распределения компонентов и интенсификации процесса смачивания (см. уравнение 1.1.3 в разделе 1.1) за счёт гидрофобизации НЦ (повышения величины $\sigma_{\text{нц.вода}}$) при периодическом, полунепрерывном процессах изготовления пороховых масс баллистического типа, а также в случае непрерывного процесса, осуществляемого с использованием двух «варочных котлов» (рис.2.3.15), на КВВ прежде всего дозируется индустриальное (вазелиновое) масло, а только затем - смесь пластификаторов.

Непрерывное предварительное смешение компонентов пороховой массы осуществляется в двух последовательно расположенных смесителях («варочных котлах»), соединенных переливной трубой 15 (рис.2.3.15). Смесители отличаются друг от друга только расположением штуцеров на верхних крышках 13. В первый котел загружаются последовательно все компоненты, за исключением смеси пластификаторов - по трубе 7 подается КВВ, затем вазелиновое масло, суспензии катализаторов, гидратированного и гидрофобизованного оксида магния, пассивированных и гидрофобизованных порошкообразных металлов. Во второй котел инжектируется смесь пластификаторов. Пороховая масса по переливной трубе 14 поступает в промежуточный смеситель, а затем - в смесители общих партий, в которых осуществляется длительное перемешивание для «созревания» массы - перераспределения пластификатора и окончательного усреднения композиции. Срок хранения пороховой смеси до ее переработки ограничивается в зависимости от состава 1-6 сутками [23].

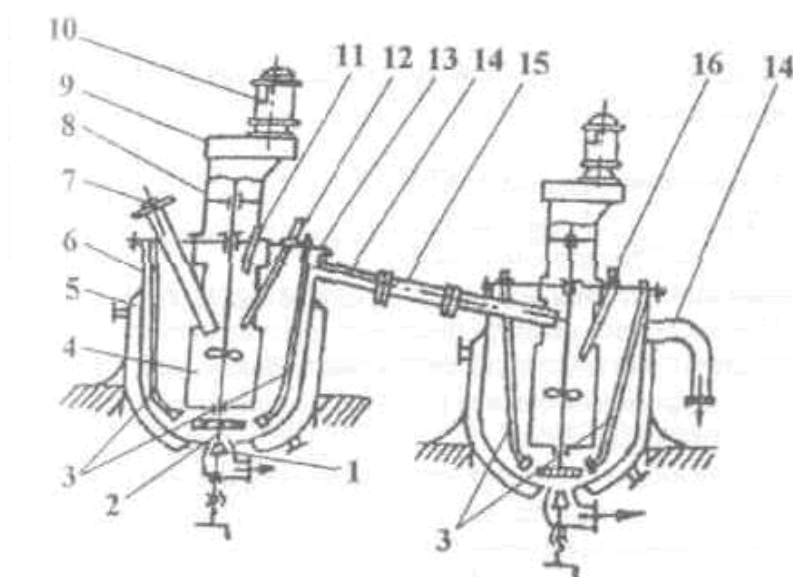


Рис. 2.3.15. Смесители пороховой массы («варочные котлы») [54]:

- 1 - запорный клапан; 2 - вал с мешалкой;
- 3 - труба для подачи сжатого воздуха;
- 4 - диффузор; 5 - рубашка для обогрева;
- 6 - корпус смесителя; 7 - подача КВВ,
- 8 - корпус привода; 9 - приводная головка;
- 10 - электродвигатель;
- 11 - эжектор для подачи вазелинового масла;
- 12 - эжектор для подачи суспензии твердых компонентов;
- 13 - крышка; 14 - патрубок для перелива;
- 15 - переливная труба;
- 16 - труба для инжектирования смеси растворителей.

На рис.2.3.16 представлена технологическая схема непрерывного производства пороховых масс баллиститного типа с использованием гидродинамических аппаратов.

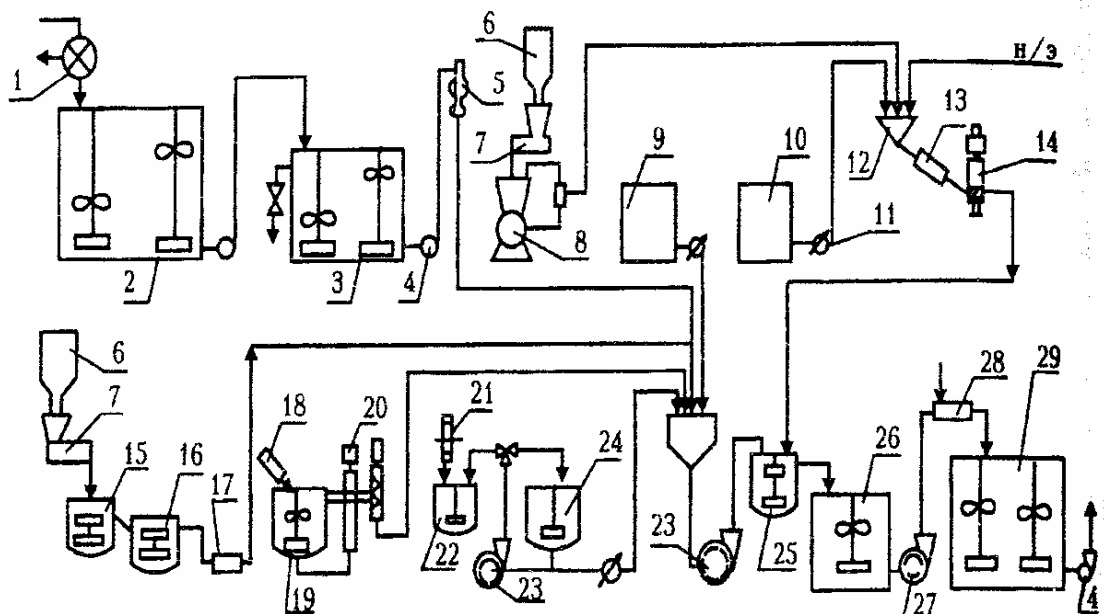


Рис.2.3.16. Схема непрерывного производства пороховой массы баллиститного типа с использованием гидродинамических аппаратов [23]:

- 1 - фильтр-сгуститель; 2 - приемный азитатор КВВ;
- 3 - азитатор точной концентрации КВВ; 4 - массонасос;
- 5 - объемно-импульсный дозатор; 6 - расходный бункер;
- 7 - весовой дозатор ДН; 8 - аппарат приготовления и транспортирования суспензий; 9 - расходная емкость;
- 10 - расходная емкость инертных пластификаторов;
- 11 - насос-дозатор, 12 - устройство для получения смеси пластификаторов; 13 - смеситель статический;
- 14 - гидродинамическое эмульгирующее устройство;
- 15 - пассиватор; 16 - гидрофобизатор;
- 17 - винтовой насос для напорного дозирования суспензии металлического наполнителя;
- 18 - устройство для выгрузки ВВ; 19 - суспензатор;
- 20 - винтовой насос для напорного дозирования суспензии ВВ;
- 21 - дезинтегратор; 22 - суспензатор катализаторов;
- 23 - гидродинамический смеситель-насос;
- 24 - расходный суспензатор, 25 - смеситель пороховой массы,
- 26 - смеситель промежуточный;
- 27 - гидродинамический смеситель-насос для массы,
- 28 - нагреватель массы; 29 - смеситель общих партий

Использование гидродинамических аппаратов для обработки как исходных компонентов пороховой массы, так и группы компонентов и композиции в целом, позволило существенно интенсифицировать процесс изготовления, повысить однородность массы и исключить необходимость ее «созревания».

Фаза смешения осуществляется в формсмесителе 25, куда подаются суспензии

КВВ, металлических порошков, ВВ, катализаторов горения. предварительно смешанных в гидродинамическом смесителе-насосе 23 а также смесь пластификаторов, тонкодиспергированная в гидродинамическом эмульгирующем устройстве 14.

Процесс осуществляется при 12 - 22° С.

Из формесителя масса поступает в промежуточный смеситель 26 затем обрабатывается в гидродинамическом смесителе-насосе 27 и подается в нагреватель 28 для ускорения диффузионных процессов взаимодействия НЦ с пластификаторами за счет повышения температуры до 77 -87°С.

Переработка пороховых масс баллиститного типа методом проходного прессования

Суспензия пороховой массы направляется на отжим в непрерывнодействующие отжимные прессы типа ПО-125 (рис.2.3.17) при 30-60°С. Аппарат условно разделяется на две зоны. Первая - зона фильтрации, вторая - предварительного отжима и уплотнения порохового полуфабриката. Степень отжима регулируется заменой фильтрующей решетки и изменением частоты вращения винта прессы.

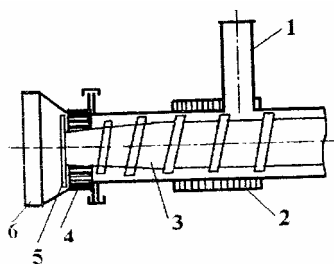


Рис.2.3.17. Схема отжимного прессы ПО -125

[54]:

- 1 - загрузочный бункер;
- 2 - фильтрующая решётка;
- 3 - шнек-винт;
- 4 - фильера;
- 5 - нож;
- 6 - вакуумная камера

В прессах типа ПО-300 помимо этих двух зон дополнительное удаление влаги осуществляется за счет вакуумной испарительной зоны.

В первой зоне аппаратов осуществляется фильтрование на фильтрующей решетке 2 при давлении 0,005 - 0,1 МПа, влагосодержание при этом снижается с 900 мас.% до 50 мас.%. Во второй зоне происходит непосредственно отжим при давлении от 1,0 до 10,0 МПа [54] за счёт уменьшения объёма межвиткового пространства. Влажность полуфабриката уменьшается до 6 - 12 мас.%. Нижний предел влажности после аппарата ПО-125 обеспечивается при использовании вакуумной камеры 6.

Скорость фильтрования (объем фильтрата V_{ϕ} за время t) прямо пропорциональна разности давлений ΔP и обратно пропорциональна вязкости фильтрата η_{ϕ} , общему сопротивлению порохового осадка R_{oc} и фильтрующей перегородки $R_{\phi n}$ и зависит от поверхности фильтрации S и модуля суспензии M [54]:

$$\frac{V_{\phi}}{t} = \frac{\Delta P \cdot S^2}{\eta_{\phi} \cdot (R_{oc} \cdot V_{\phi} \cdot M + R_{\phi n} \cdot S)} \quad (2.3.19)$$

Отжимные прессы работают с открытым или напорным бункером. В первом случае ΔP создается за счет статического давления столба суспензии в загрузочном

бункере 1 пресса, а во втором - за счет давления в циркуляционном трубопроводе.

Величина R_{oc} зависит от рецептурных особенностей композиций (величины Р/Н, количества и качества наполнителей и других), а также от температуры процесса.

По выходе из отжимного пресса ПО-125 полуфабрикат измельчается в пороховую крошку в протирачном аппарате [54] и направляется на *вальцевание*.

Непрерывнодействующие вальцы (рис.2.3.18) предназначены для гомогенизации, сушки пороховой массы и окончательной пластификации НЦ. Процесс осуществляется за счет термомеханического воздействия на вальцуемый материал путем его многократного прохождения через межвалковый зазор.

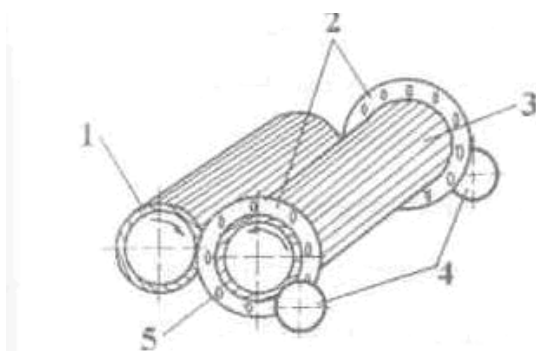


Рис. 2.3.18. Схема непрерывнодействующих вальцов [43, 54]:

- 1 - холостой валок с острозубыми рифами;
- 2 - формирующие кольца;
- 3 - рабочий валок с прямоугольными рифами,
- 4 - дисковые ножи;
- 5 - отверстия в формирующих кольцах

Пороховая крошка непрерывно подается в середину между валками и образует на поверхности рабочего вала 3 «чулок», который продвигается вдоль этого вала в обе стороны и продавливается в виде шнуров через отверстия 5 в формирующих кольцах 2. Шнуры срезаются дисковыми ножами 4, в результате получают пороховые таблетки высотой 3-5 мм. Влагосодержание полуфабриката после вальцов составляет 1,5 - 3,5 мас. %.

Продвижение материала по рабочему, а не по холостому валку обеспечивается различной формой продольных желобков-рифов на их поверхности - прямоугольной формы на рабочем валке и острозубых - на холостом [43, 54]. Кроме этого, температура обогрева рабочего вала примерно на 20 градусов выше, чем холостого.



В процессе вальцевания из-за уменьшения влажности полуфабриката, пластификации НЦ возрастает величина энергозатрат (E) и сопротивление деформированию материала как за счет повышения его внешнего трения (τ_{μ}), так и эффективной вязкости (η) (рис. 2.3.19).

Рис. 2.3.19. Влияние длительности вальцевания (n^1) на энергозатраты процесса (E), реологические характеристики порохового полуфабриката (η, τ_{μ}) и его плотность (ρ)

Плотность материала (ρ) вначале несколько снижается за счет разрыхления вторичной структуры НЦ, затем повышается, достигает постоянного значения, а при чрезмерно длительном вальцевании - уменьшается вследствие выделения газообразных продуктов термораспада, разрыхляющих материал.

Условно делят процесс вальцевания на два периода - в первом протекают все

положительные процессы (сушки, гомогенизации, пластификации), во втором при изменении знака производной dE/dn^1 - нежелательные процессы деструкции, денитрации, окисления. Поэтому целесообразно проводить процесс в 1 периоде, а оставшуюся влагу удалять в сушильных аппаратах. При вальцевании «досуха» возможны вспышки на вальцах, особенно для наполненных композиций.

Вальцуемый материал разогревается за счет диссипативных потерь, причем тепловыделение от перехода механической энергии в тепловую пропорционально квадрату скорости сдвига j . Величина j в этом случае возрастает при повышении частоты вращения валков (n , об/мин) и их диаметра D , а также при уменьшении межвалкового зазора δ :

$$j = \pi \cdot D \cdot n / 30 \cdot 5. \quad (2.3.20)$$

Величина поперечного размера получаемой таблетки оказывает влияние на характер ее последующей сушки в сушильных аппаратах. Для таблетки цилиндрической формы диаметром 12-14 мм вероятность тормозящего влияния термодиффузии при сушке (см. раздел 2.2.) существенно больше, чем для щелевой таблетки толщиной около 4 мм.

Для использования термодиффузии (направления движения влаги по направлению градиента температур) как при вальцевании, так и в шнековых сушильных аппаратах осуществляют дополнительный обдув материала воздухом (50-80° С). При этом реализуется осциллирующий режим сушки и термодиффузия не тормозит процесс, а способствует его большей эффективности.

Обдув порохового «чулка» при вальцевании с целью интенсификации сушки особенно актуален в случае ввода на вальцах водорастворимых добавок в состав композиций.

Задачей фазы *формования* является превращение полуфабриката (вальцованного полотна или пороховых таблеток) в монолитные шашки-заготовки или пороховые трубки, что может быть реализовано только в условиях, обеспечивающих *аутогезионное взаимодействие* частей формируемого материала. Для этого процесс прессования следует проводить при необходимых величинах давления P , температуры T , времени t и скорости сдвига j , от которых зависит аутогезионная прочность материала:

$$A_u = A_u(P, T, t, j). \quad (2.3.21)$$

В отсутствие хотя бы одного из этих параметров или при неоптимальной их величине невозможно получить качественных изделий.

Сдвиг в формирующем пресс-инструменте (вытяжка) создается за счет продавливания материала из большего в меньший объем (рис.2.3.20, 2.3.21) путем изменения габаритов формирующих втулок или игл, формирующих каналы в изделии. Количественно вытяжку можно оценить коэффициентом вытяжки K_B :

$$K_B = \sqrt{\frac{D_M^2}{d_{фв}^2 - n \cdot d_{иг}^2}} \quad (2.3.22)$$

где D_m - диаметр матрицы (изложницы пресса), из которой осуществляется формование;

$d_{фв}$, - диаметр формирующей втулки;

n - количество игл, формирующих каналы в изделии;

$d_{иг}$ - диаметр иглы.

В случае изготовления цилиндрических бесканальных изделий:

$$K_v = D_m / d_{фв} \quad (2.3.23)$$

Величина K_v может изменяться от 1,2 до 10.

Для формования ракетных шашек-заготовок применяется конфузорно-диффузорный (раструбный) пресс-инструмент (см. рис.2.3.20), позволяющий изготавливать изделия, диаметр которых с учетом обеспечения требуемого K_v и уравнений (2.3.22, 2.3.23) больше, чем выходное отверстие формирующего пресса ($d_{фп}$). Диаметр изделий в этом случае может достигать до 800 мм.

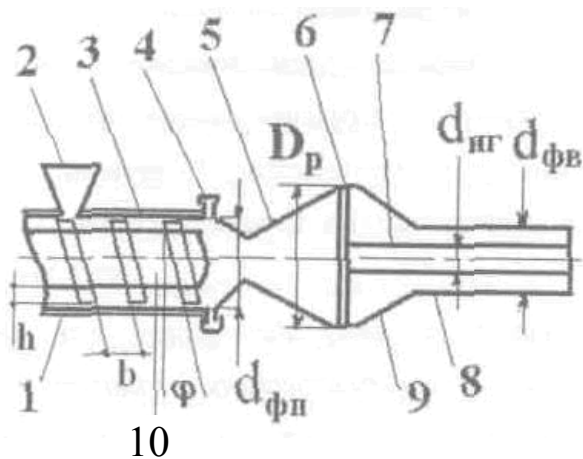


Рис 2.3.20. Схема формования БП с использованием раструбного пресс-инструмента [43, 54]:

- 1 - корпус пресса,
- 2 - загрузочный бункер;
- 3 - прессующая втулка;
- 4 - клиновой затвор;
- 5 - диффузор; 6 - иглодержатель;
- 7 - игла;
- 8 - формирующая втулка; 9 - конфузор;
- 10- винт пресса,

b - ширина винта, h - глубина винта;

φ - угол наклона винтовой линии;

$d_{фп}$ - выходное отверстие формирующего пресса;

D_p - диаметр раструба, $d_{фв}$, - диаметр формирующей втулки; $d_{иг}$ - диаметр иглы

Изготовление изделий для артиллерийских зарядов осуществляется через формирующие втулки, закрепленные в матричной обойме пресс-инструмента (2 на рис.2.3.21). При этом, в отличие от непрерывного формования изделий из пироксилиновых порохов (см. раздел 2.2, рис.2.2.6), матричной обойме с формирующими втулками должен предшествовать значительно больший объем пресс-инструмента (1 на рис.2.3.21). Существенно большие, по сравнению с пироксилиновыми массами, величины вязкости и характеристического времени релаксации обуславливают невозможность обеспечения качественного аутогезионного взаимодействия в изделиях из баллиститных композиций, если использовать для них пресс-инструмент малого объема с небольшим временем пребывания (см. величину t в уравнении 2.3.21).

Тормозящее влияние внешнего трения для периферийных слоев массы о пресс-инструмент, а также большая температура и, следовательно, меньшая вязкость центральных слоев массы, обуславливают неравномерность выхода изделий из разных рядов матричной обоймы - шнуры из центральных слоев

движутся быстрее, чем из периферийных, что затрудняет работу резательных станков. Повышение температуры центральных слоев массы обусловлено ее разогревом от трения о головку винта пресса и ее малой теплопроводностью, не позволяющей, несмотря на термостатирование пресс-инструмента, выравнивать температуру массы по его объему.

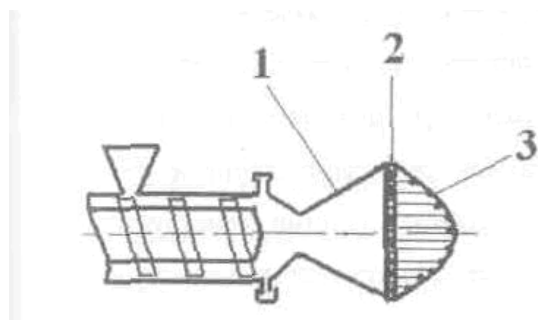


Рис. 2.3.21. Схема формования БП с использованием пресс-инструмента с матричной обоймой [54]:

- 1 - диффузорный пресс-инструмент;
- 2 - матричная обойма с формующими втулками;
- 3 - эпюра скоростей движения формируемых изделий

Эпюра скоростей выхода изделий в этом случае отличается от таковой для пироксилиновых композиций (сравни рис.2.3.21 и рис. 2.2.6 в разделе 2.2) и зависит, помимо реологических свойств образцов, также от производительности пресса и геометрических размеров матричной обоймы.

Пресс-инструмент любой конструкции оказывает сопротивление за счет потерь на внутреннее трение (P_{η}) при течении массы, ее внешнее трение (P_{μ}) о поверхность пресс-инструмента, формующих втулок, иглодержателей и игл, а также на упругую отдачу (P_{11}), представляющую собой компоненту нормальных напряжений, возникающих наряду с касательными при деформировании вязкоупругих материалов:

$$P = P_{\eta} + P_{\mu} + P_{11}. \quad (2.3.24)$$

Успешное формование массы шнек-прессом возможно только в том случае, когда суммарное сопротивление пресс-инструмента будет меньше напорности аппарата P_n , зависящей, помимо конструктивных особенностей пресса (b , h , φ на рис.2.3.20 и Z_{np} - длины прессующей зоны), также и от реологических характеристик формируемой массы (прочности на срез $\sigma_{ср}$ и ее внешнего трения по поверхности винта и по поверхности прессующей втулки τ_{μ}^{BH}):

$$P < P_n = \frac{Z_{np} \cdot (\sigma_{ср} \cdot \cos\varphi - 2 \cdot \frac{h}{b} \cdot \tau_{\mu}^{BH} - \tau_{\mu}^{Bm} \cdot \operatorname{tg}\varphi)}{\quad} \quad (2.3.25)$$

Суммарный объемный расход материала (Q) при его формовании шнек-прессом складывается из прямого потока (Q_d), зависящего только от конструктивно-технологических параметров, и потоков, снижающих производительность аппарата - обратного (Q_p под действием перепада давления) и утечек (Q_{δ} в зазоре между ребордами винта и рифами прессующей втулки). Оба эти потока зависят, помимо конструктивно-технологических параметров, также и от реологических характеристик формируемой массы.

$$Q = Q_d - Q_p - Q_{\delta}. \quad (2.3.26)$$

Нормальная работа пресса обеспечивается в том случае, когда

$$(Q_p + Q_\delta) / Q_d \leq 0.3. \quad (2.3.27)$$

При невыполнении условий (2.3.25, 2.3.27) происходит проворот массы с винтом, так называемый «срыв массы с рифов», следствием чего может явиться загорание пороха в прессе. Загорание может произойти и по другим причинам, например при недопитке пресса полуфабрикатом, при несоблюдении температурно-временных режимов процесса и других.

При использовании двухшнековых экструдеров для переработки пороховых масс, как принято фирмой Динамит Нобель АГ [12], процесс формования осуществляется более устойчиво, величина Q_p таких аппарате близка к нулю.

Порох - метательное ВВ, поэтому должен гореть по геометрическому закону, но при определенных обстоятельствах (замкнутый объем, рыхлая, пористая структура материала, превышение $(dP/dt)_{кр}$ - критической скорости нарастания давления газообразных продуктов его горения в манометрической бомбе) горение его может переходить во взрыв. Наиболее опасной зоной пресса в этом отношении является зона уплотнения материала (переходных плотностей).

Вероятность этого нежелательного процесса уменьшается при сокращении размеров зоны уплотнения, то есть при увеличении dp/dZ (градиента изменения плотности пороха по длине винтовой линии пресса) величина $(dP/dt)_{кр}$ возрастает.

Качественно такое же изменение $(dP/dt)_{кр}$ обеспечивается использованием динамически ослабленной прессующей втулки [54, 55], разрушение которой приводит к мгновенному сбросу нарастающего давления и разрыву детонационной цепи.

Свойства порохового полуфабриката также оказывают влияние на возможность протекания нежелательных переходных процессов. Помимо рецептурных особенностей составов (например, наличия в них тяжелых твердых добавок, ВВ, металлов), вероятность этих процессов возрастает при повышенном содержании в полуфабрикате мелочи, пороховой пыли, недостаточной уплотненности и гомогенности таблетки после сушильных аппаратов. Поэтому для повышения взрывобезопасности полуфабриката было предложено осуществлять его уплотнение и укрупнение перед подачей в формующий пресс. Одним из аппаратов, предназначенных для решения этой задачи, является пресс кольцевой таблетирующий ПКТ (рис. 2.3.22) [54].

ПКТ состоит из станины 1, на которой закрепляется вращающийся барабан 5 и рифленый ролик 6.

Пороховая крошка из загрузочного бункера 4 поступает во внутреннюю полость вращающегося барабана 5, по всей цилиндрической поверхности которого расположены радиальные калибрующие цилиндрические отверстия диаметром 10 мм. При одновременном вращении ролика 6 и барабана 5 пороховая крошка захватывается рифленным роликом 6, образуя на внутренней поверхности барабана пороховой «чулок» 8, который уплотняется роликом и продавливается через отверстия в барабане 5, образуя пороховые шнуры 9, срезаемые ножом 2 в виде плотной таблетки. Таблетки ссыпаются по лотку 3 в бункер транспортера, подающего их в формующий шнек-пресс.

Ролик и барабан обогреваются до 75-95°C.

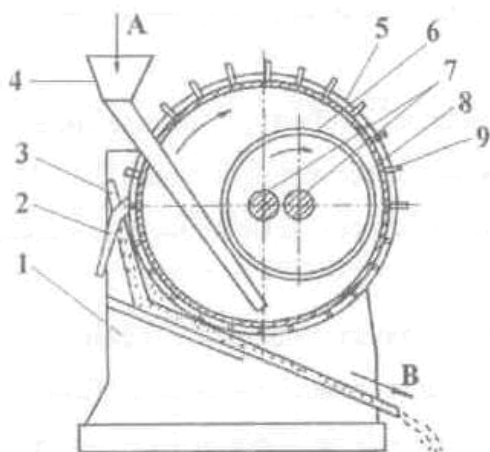


Рис. 2 3.22. Пресс ПКТ [54]:

- 1 - станина;
- 2 - нож,
- 3 - лоток;
- 4 - загрузочный бункер;
- 5 - барабан;
- 6 - ролик,
- 7 - валы, имеющие общий привод;
- 8 - пороховой «чулок»;
- 9 - пороховые шнуры
- А - загрузка пороховой таблетки со стадии сушки;

В - выгрузка уплотненной таблетки после ПКТ на стадию формирования изделий.

Величина dP/dt полуфабриката после обработки его в ПКТ уменьшается в 3-6 раз.

На рис.2.3.23, 2.3.24 представлены технологические схемы непрерывной переработки пороховых масс баллиститного типа.

Полуфабрикат с фазы на фазу может передаваться ковшевыми элеваторами (сиповыми подъемниками) (4, 8, 10 на рис.2.3.23) или пневмотранспортом (рис.2.3.24). Это позволяет исключить передачу возникшего загорания с фазы на фазу. Возвратный брак (возвратно-технологические отходы, ВТО) может вводиться на стадиях отжима (рис. 2.3.23), вальцевания или в шнек-пресс пластифицирующий (рис.2.3.24).

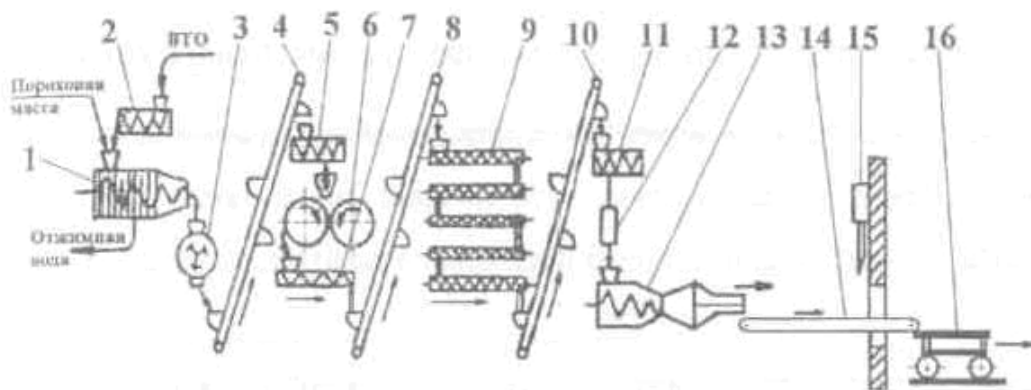


Рис.2.3.23. Технологическая схема ПО-НВ-С-ШС-34 непрерывной переработки пороховой массы [54]:

- 1 - отжимной пресс ПО-125,
- 2 - дозатор возвратного брака;
- 3 - протирачный аппарат,
- 5, 11 - шнековые дозаторы;
- 4, 8, 10 - ковшевые элеваторы для транспортировки полуфабриката;
- 6 - вальц-аппарат;
- 7 - шнековый транспортер;
- 9 - шнековая сушилка,
- 12 - металлоотсекатель,
- 14 - ленточный транспортер,
- 13 - формующий шнек-пресс ШС-34
- 15 - пневмонос; с раструбным пресс-инструментом;
- 16 - тележка для приема и транспортировки пороховой шашки

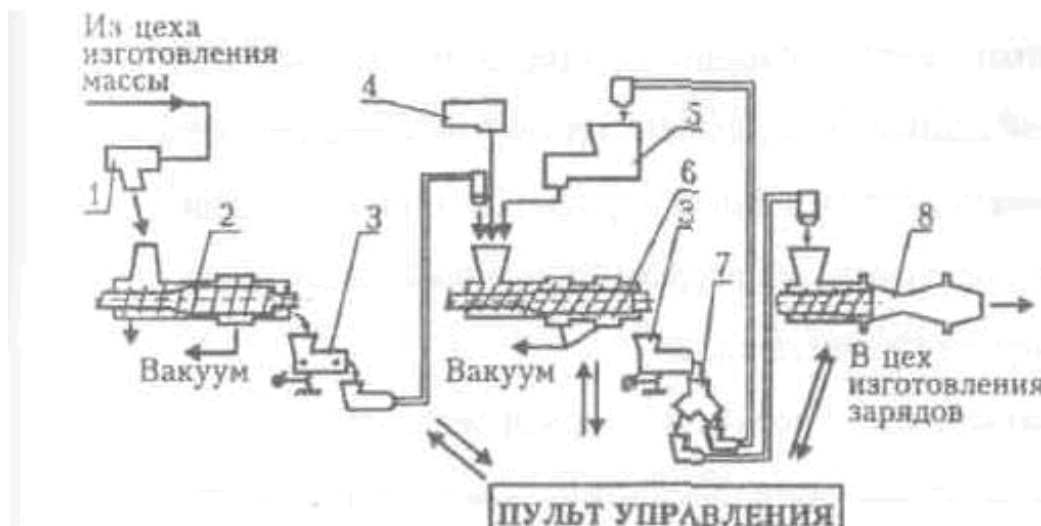


Рис. 2.3.24. Технологическая схема ПО-СПА-ПВВ автоматизированной непрерывной переработки пороховой массы [57]:

- 1 - синхронизатор;
- 2 - отжимной пресс пластифицирующий ПО-300;
- 3 - устройство контроля производительности;
- 4 - устройство ввода добавок,
- 5 - устройство хранения и ввода возвратно-технологических отходов;
- 6 - шнек-пресс пластифицирующий СПА;
- 7 - устройство автоматической загрузки формующего пресса;
- 8 - формующий шнек-пресс ПВВ-300 с пресс-инструментом

Технологическая схема ПО-СПА-ПВВ (рис.2.3.24) существенно более компактна, универсальна, менее энерго-, металло- и трудоемка по сравнению со схемой ПО-НВ-С-ШС-34 (рис.2.3.23).

Иные способы переработки пороховых масс баллиститного типа

Изготовление зарядов методом рулонирования (намотки)

Для исключения опасной фазы прессования предложено получать заряды методом намотки вальцованного порохового полотна со склейкой его по слоям.

Такой метод позволяет готовить изделия из баллиститного и смесового порохов, реологические свойства которых варьируют в более широком диапазоне по сравнению с массами, перерабатываемыми методом проходного прессования. Это особенно важно при переработке высокоэнергетических композиций.

В технологической схеме метода намотки отсутствуют закрытые аппараты с большой загрузкой, то есть в этом случае уменьшается опасность производства и облегчается задача пожаротушения.

Зарядам, полученным методом намотки, придаются новые свойства, которые не могут иметь шашки, полученные проходным прессованием. В частности, можно получать многослойные заряды из порохов различных составов, что позволяет обеспечить запрограммированный закон изменения скорости горения по толщине горящего свода.

Появляется возможность получать армированные заряды с улучшенными физико-механическими и баллистическими характеристиками, в том числе помещая

между слоями порохового полотна металлические сетки.

Принципиальная схема получения рулонированных зарядов выглядит следующим образом (рис.2.3.25). Пороховое полотно 5 толщиной 2-6 мм при 60-80°C покрывается клеящей жидкостью с двух сторон с помощью валков 3, 4 и наматывается с помощью специального станка на стальной валик, который соответствует диаметру канала будущего изделия. Для обеспечения монолитности заряда необходимо подавать клей в угол, образованный набегавшим полотном и рулоном, что сдвигает гидравлический затвор. Клей заполняет зазоры, если они не ликвидированы натягом полотна. Полотно прижимается специальным валком к рулону

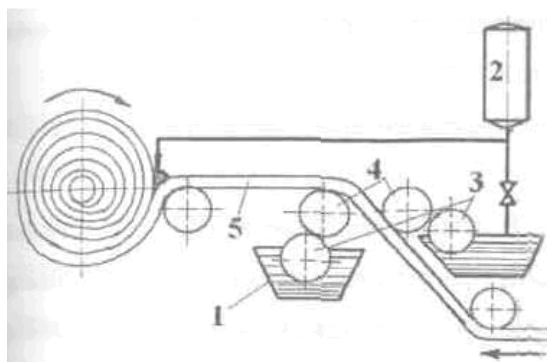


Рис.2.3.25. Принципиальная схема нанесения клеящей жидкости на полотно:

- 1 - ванна с клеящей жидкостью;
- 2 - резервуар с клеящей жидкостью;
- 3 - валки для захвата жидкости;
- 4 - валки для нанесения жидкости;
- 5 - вальцованное полотно

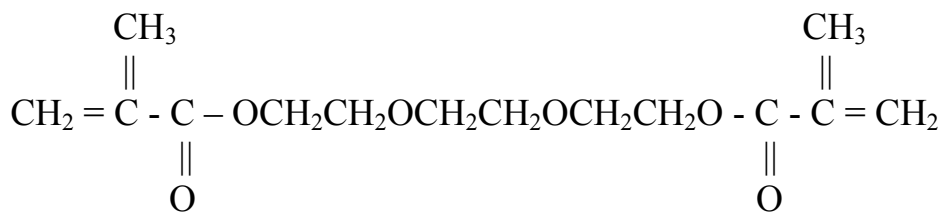
Решающее значение имеют два фактора:

- подбор клеящей жидкости, обеспечивающей долговременное скрепление слоев в монолит;
- намотка с определенным натягом для ротной укладки слоев полотна в рулоне, так как позже ликвидировать зазоры между слоями будет невозможно.

Клеящая жидкость должна быть:

энергетически активной, чтобы не сужать теплотворной способности топлива;

- эффективной, обеспечивающей требуемое качество склеивания при минимальном расходе;
- с оптимальными реологическими характеристиками; так как при низкой вязкости она будет стекать с полотна, а при чрезмерно высокой - будет плохо затекать в зазор между рулоном и полотном. При склеивании требуется образовывать гидравлический затвор, препятствующий проникновению воздуха между слоями;
- оптимальной скоростью набухания, в ней порохового полотна (набухание не должно протекать быстро, так как это приводит к излишнему количеству клея в полотне, но глубина набухания должна быть достаточной для образования прочного объемного шва). В качестве клея целесообразно использовать вещества, способные полимеризоваться; клеевой шов по физико-химическим и механическим свойствам должен быть близок к свойствам полотна;
- невзрывоопасной, нетоксичной, нелетучей при температуре полотна (60-80°C). В качестве клеящих жидкостей используются смеси НГЦ с активными труднолетучими пластификаторами, флегматизирующими НГЦ. Например, используют смесь НГЦ с триэтиленгликольметакрилатом (бис-метакриловым эфи́ром триэтиленгликоля, ТГМ-3):



Количество клея $\approx 1\%$ к массе пороха. Полотно набухает при продвижении от ванны с клеем до прижимного вала в течение 10-40с; скорость намотки - от 0,2 до 2,0 м/мин.

После рулонирования шашки не термостатируют (для отверждения клея), так как рулон охлаждается несколько часов и этого времени достаточно для образования прочного шва.

Для полного отверждения достаточно 6-8 ч при 50-80°C. При охлаждении происходит усадка растянутого при намотке полотна, что способствует его уплотнению. Длина изделий, полученных методом намотки, ограничена шириной полотна (до 1,2 м), но изделия можно склеивать.

Заряды не уступают по всем показателям прессованным; имеют по сравнению с ними ряд преимуществ, отмеченных выше, кроме того характеризуются большей термостабильностью из-за отсутствия длительного пребывания пороха при высокой температуре, как это имеет место во время нахождения его в раструбном пресс-инструменте.

Изготовление зарядов методом штамповки [58, 59]

В промышленности полимеров широко применяются методы переработки листовых и пленочных материалов в готовые изделия, заключающиеся в следующем.

При термоформовании: плоские заготовки из термопластичных материалов нагреваются до температуры стеклования, затем закрепляются по контуру в зажимном устройстве и устанавливаются над формующим инструментом. Оформление заготовки в изделие происходит под действием разности давлений над свободной поверхностью заготовки и в полости, образованной заготовкой и оформляющей поверхностью формующего инструмента.

При холодном формовании: листовая заготовка, при комнатной температуре или подогретая до температуры на 20-40°C ниже температуры стеклования, закрепляется подвижно по контуру в зажимном устройстве над матрицей, а затем формируется путем приложения механического давления специальным пуансоном. В этом случае формование осуществляется в режиме вынужденной эластичности.

Остающиеся неотрелаксировавшие напряжения существенно изменяют геометрические размеры отформованного изделия при его нагреве выше температуры стеклования, причем в случае холодного формования - в большей степени, что ограничивает температурный диапазон использования таких изделий.

Нагрев заготовок может осуществляться различными способами:

- конвективным;
- теплорадиационным;
- контактным;
- смешанным (сочетающим конвективный и теплорадиационный).

Способ формования, в котором усилие, необходимое для оформления изделия, создается механически, с помощью специального толкателя, называется *штамповкой*. При этом возможны следующие виды формования:

- вытяжка на пуансоне;
- механическое формование инструментом с сопряженными матрицей и пуансоном;
- объемное механическое формование и другие.

Формование листовых материалов подразделяют на: негативное, позитивное, свободное, негативно-позитивное. Негативное формование (формование в матрице) обеспечивает получение изделий, наружная поверхность которых воспроизводит форму внутренней поверхности матрицы. При позитивном формовании (формовании на пуансоне) внутренняя поверхность формуемого изделия повторяет форму внешней поверхности пуансона. Негативно-позитивное формование сочетает элементы формования как в матрице, так и на пуансоне. Возможны и другие смешанные варианты.

Методом штамповки можно изготавливать:

а) *из баллистических порохов* - тонкосводные изделия из отвальцованного на гладких вальцах порохового полотна; а также - не требующие дополнительной механической обработки изделия сложной формы из предварительно полученных экструзией заготовок.

б) *из полотна на основе целлюлозы с добавками* [4] - различные элементы сгорающих гильз.

Изготовление зарядов методом фильтрации (насыщения) [9]

Для изготовления крупногабаритных ракетных зарядов сложной формы из двухосновных топлив может использоваться технология метод фильтрации, исключающая пожаро- и взрывоопасные операции вальцевания и прессования..

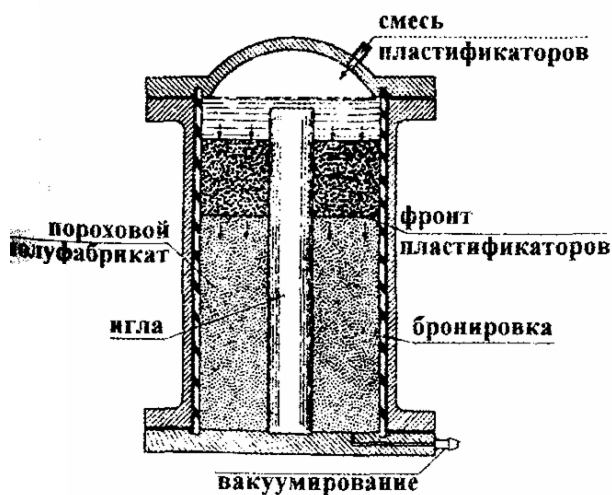
В камеру (рис.2.3,26) помещается пороховой полуфабрикат, изготовленный :

- по пироксилиновой технологии в виде бесканальных цилиндрических изделий диаметром и длиной около 1 мм на основе нитроцеллюлозы. Такой полуфабрикат содержит твёрдые добавки, стабилизаторы химической стойкости, инертные пластификаторы (например, дибутилфталат). Спиртоэфирный пластификатор удаляется из полуфабриката сушкой.

- по технологии сферических порохов в виде гранул со средним диаметром 0,25 мм на основе частично пластифицированной нитроцеллюлозы.

Гранулы могут содержать перхлорат аммония, гексоген, нитроглицерин и триацетин.

Форма частиц полуфабриката и их укладка должны обеспечивать минимальное гидравлическое сопротивление при их пропитывании пластификаторами. Камера имеет форму будущего заряда, на её внутренней боковой поверхности и, в случае необходимости, на дне камеры закрепляются листы толщиной 3-12 мм из ацетилцеллюлозы или этилцеллюлозы, которые выполняют функцию бронирования будущего заряда.



Камера заполняется полуфабрикатом примерно на 2/3 объёма и затем вакуумируется для удаления воздуха и паров остаточных растворителей.

Рис.2.3.26. Схема изготовления зарядов методом фильтрации [9]

Пространство между частичками полуфабриката затем медленно заполняется смесью пластификаторов, в которой могут содержаться нитроглицерин, диэтиленгликольди-

нитрат, другие сложные эфиры и централит. Заполнение может осуществляться сверху (как показано на рис.2.3.26), снизу или через иглу, расположенную в центре (в этом случае она должна иметь соответствующие отверстия).

Удаление воздуха из продвигающегося фронта пластификаторов осуществляется вакуумированием.

Заполненная камера герметизируется, иногда в ней создаётся избыточное давление, затем помещается в термостат (обычно при 60°C) для отверждения за счёт диффузии пластификаторов, набухания и частичного растворения гранул полуфабриката. Процесс контролируется рентгеновским методом. Достоинством метода является возможность изготовления крупногабаритных зарядов (до 4 т), недостатком - большая длительность процесса. Отверждение, например, может продолжаться в течение нескольких суток.

2.4. Производство сферических порохов [4,9,10, 60]

Сферические пороха - СфП (СП) - это мелкозерновые пороха, имеющие шаровую (сфероидальную), листообразную или эллипсоидную форму. Средний размер гранул СфП может меняться от нескольких микрометров до одного - двух миллиметров.

Элементы СфП характеризуются обычно наименьшим размером - толщиной горящего свода ($2e$) и средним диаметром, представляющим собой полусумму размеров по двум остальным осям, например: средняя толщина зерна $2e_1 = 0,30 \pm 0,03$ мм; средний диаметр $0,60 \pm 0,15$ мм. Плотность СфП 1,5-1,6 г/см³; гравиметрическая плотность 0,65-1,05 г/см³

В настоящее время СфП находят широкое применение во многих странах для снаряжения патронов боевого, спортивного, охотничьего оружия, а также в боеприпасах артиллерии малого калибра.

Технологический процесс получения СфП основан на растворении компонентов пороха в легколетучем растворителе, например этилацетате (ЭА), эмульгировании в реакторе-диспергаторе образовавшегося порохового лака в воде с последующим удалением ЭА из капелек эмульсии и фиксированием формы полученных твердых пороховых частиц.

Наиболее распространенным является способ первоначального дозирования компонентов пороха в водную среду (в смеси или по отдельности), а затем заливка в реактор этилацетата, в котором быстро растворяются компоненты пороха и переходят из водной среды в ЭА, то есть процесс образования порохового лака осуществляется под водой. Он диспергируется, образуя эмульсию. Все дальнейшие процессы формирования СфП идентичны. По способу получения эти пороха называют *эмульсионными*.

Модуль по воде $M_{\text{вода}} \sim 3,5-4,4$ (отношение массы воды к массе пороховой композиции).

Модуль по этилацетату $M_{\text{ЭА}} \sim 2,8-4,5$ (отношение массы ЭА к массе пороховой композиции).

Большинство СфП - двухосновные системы, близкие по составу к порохам баллиститного типа. Они могут содержать (мас. %): НЦ - до 85; НГЦ - до 25; динитротолуол, дибутилфталат - до 8; дифениламин - до 1; централит - до 0,4; остаточный растворитель, например ЭА - до 0,8; графит - до 1,5 и некоторые другие компоненты.

Интерес к этим порохам постоянно растет, так как они имеют следующие преимущества по сравнению с порохами в виде зерен и пластинок:

- большую гравиметрическую плотность, что позволяет уменьшить длину патрона, не изменяя массы заряда и начальной скорости полета пуль;
- либо, не изменяя габаритов патрона, увеличить массу заряда и начальную скорость;
- процесс получения СфП проще, безопаснее и менее продолжителен (составляет примерно 20% от времени производства ПП); большая безопасность по сравнению с изготовлением БП объясняется тем, что не только получение пороховой массы, но и формирование пороховых элементов происходит в водной среде;
- для производства СфП требуются малые производственные площади и сравнительно простое оборудование;
- представляется возможность в широких пределах варьировать составы и осуществлять безопасный ввод мощных взрывчатых веществ в этилацетатном растворе;
- для изготовления СфП можно использовать в качестве сырья старые пороха, срок служебной пригодности которых уже истек, например нефлегматизированные зерновые и трубчатые ПП, баллиститный порох НБ (как носитель нитроглицерина); при этом необходимо добавлять стабилизаторы химической стойкости;
- возможность регулировать плотность пороха в широких пределах за счет изменения пористости его структуры;
- высокая точность объемного дозирования при снаряжении патронов благодаря хорошей сыпучести СфП.

При производстве СфП все основные процессы протекают последовательно, а иногда и одновременно в одном герметичном аппарате (рис.2.4.1) - реакторе-диспергаторе. Через центр аппарата проходит мешалка, имеющая четыре пары лопастей, конфигурация которых обеспечивает постоянные касательные напряжения по всему контуру лопасти для равномерного диспергирования порохового лака.

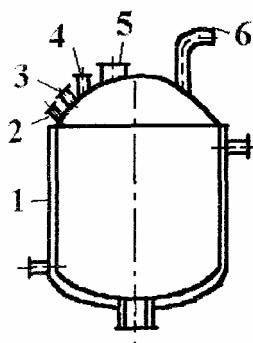


Рис. 2.4.1. Схема реактора-диспергатора:

- 1 - реактор с рубашкой;
- 2 - штуцер для подачи раствора Na_2SO_4 ;
- 3 - штуцер для подачи раствора эмульгаторов;
- 4 - штуцер для подачи этилацетата;
- 5 - люк для ввода пороховой взвеси в воде;
- 6 - патрубок для отвода паров ЭА

Иногда используют рамную мешалку с вращением рам в противоположные стороны. Для уменьшения воронкообразования применяют также рассекаТЕЛЬ потока, который крепится на верхней крышке. Он разворачивает более высокие части потока (вдоль стенок аппарата) и сбрасывает их к центру воронки. Аппарат имеет рубашку. Крышка снабжена люком для ввода пороховой взвеси в воде и штуцерами для подачи этилацетата, растворов эмульгаторов и сульфата натрия. Для отвода паров этилацетата имеется теплоизолированный патрубок. В полусферическом днище расположен сливной штуцер.

Изготовление СфП - сложный и многофакторный процесс (см. блок-схему на рис.2.4.2), в ходе которого формируются его эксплуатационные характеристики. Диспергирование порохового лака в воде (при $55-65^\circ\text{C}$) приводит к образованию эмульсии типа масло-вода, то есть лиофобной системы (при определенной концентрации дисперсной фазы, превышение которой может привести к нежелательному процессу обращения фаз).

Для облегчения процесса эмульгирования и стабилизации эмульсии необходимо использовать гидрофильные эмульгаторы: поверхностно-активные вещества или высокомолекулярные природные соединения шелкового типа, например мездровый клей (0,8-1,5 мас.%). Он образует на поверхности частиц порохового лака защитный адсорбционный гидратный слой (предельно сольватированный молекулами воды), то есть обеспечивает устойчивость эмульсии по механизму коллоидной защиты. Для регулирования вязкости дисперсионной среды вводят 0,8-1,5 мас.% декстрина - продукта гидролиза крахмала.

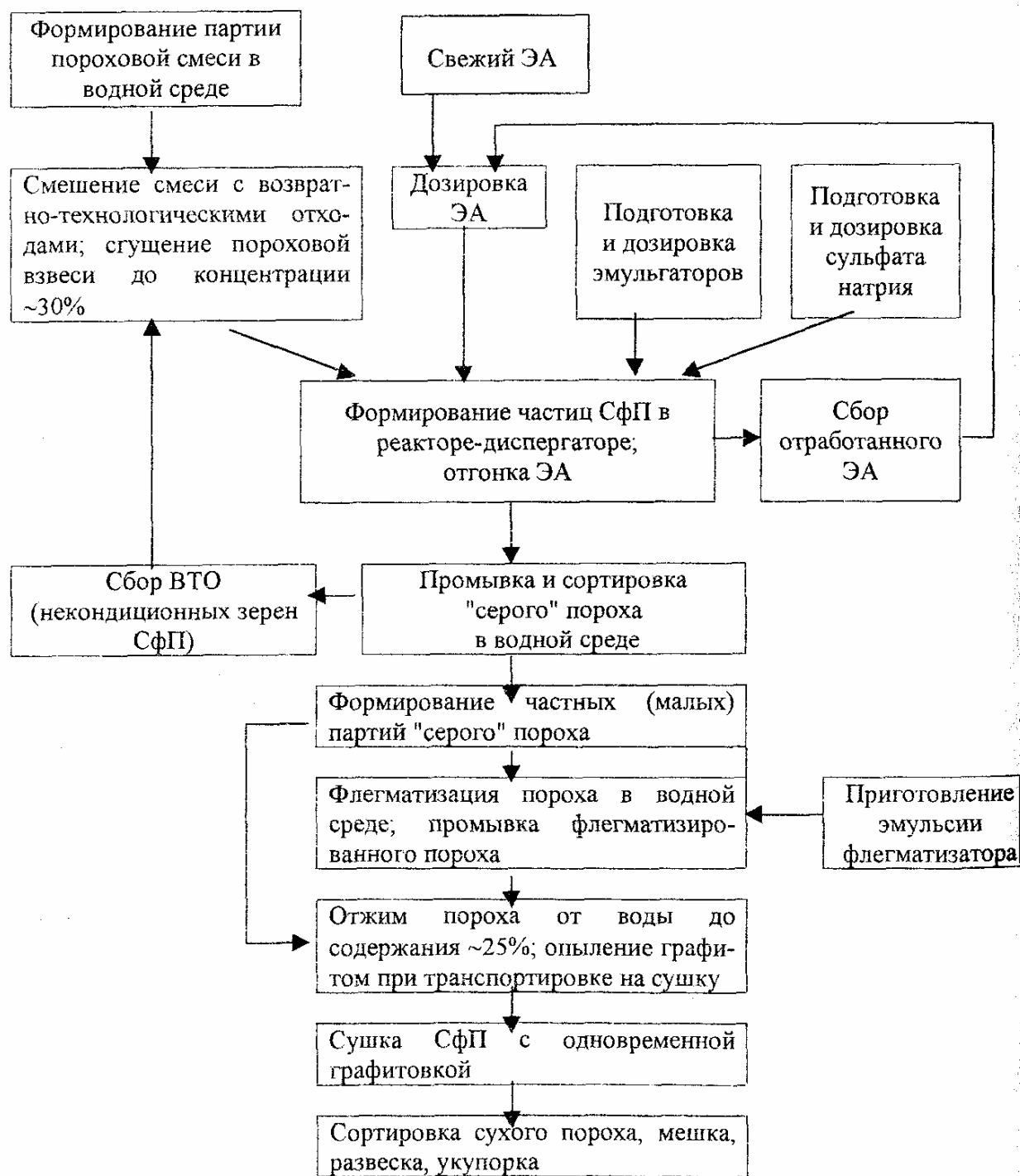


Рис. 2.4.2. Блок-схема производства СфП

При диспергировании порохового лака в частицах эмульсии капсулируются капельки воды. Следует иметь в виду, что ЭА ($T_{\text{кип}} = 77^{\circ}\text{C}$) ограниченно растворяется в воде (~6,5 мас.% при 50°C), а вода - в этилацетате (~3 мас.%); ЭА образует с водой азеотропную смесь ($T_{\text{кип}} \sim 70^{\circ}\text{C}$). Таким образом, капли воды содержат небольшое количество ЭА, а последний - воду.

Воду из капелек эмульсии необходимо удалять, то есть проводить операцию обезвоживания. В противном случае после сушки получится порошок с большим количеством пор и очень низкой плотностью. Для этой цели в аппарат вводят

эффективные водоотнимающие агенты, в частности сульфат натрия (до 3 мас.%).

Известно, что полярные неорганические соли (K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $NaCl$ и другие) способны дегидратировать гидрофильные коллоиды. Степень гидратации соли связана с ее полярностью. Чем больше полярность соли, тем больше поверхностное натяжение ее водных растворов (σ), то есть эти соли являются типичными поверхностно-инактивными веществами и уходят с поверхности раздела вглубь жидкости, увлекая молекулы воды гидратного защитного слоя, то есть толщина его будет уменьшаться. Наиболее доступной и имеющей большую величину σ является Na_2SO_4 .

Образование гидратной оболочки на коллоидных частицах - процесс, идущий самопроизвольно, поэтому слой будет стремиться восполнить потерянную воду со стороны дисперсной фазы. Количество Na_2SO_4 влияет не только на процесс обезвоживания и плотность частиц, но и на их форму. Чем больше поверхностное натяжение на границе раздела фаз, в частности эмульгированных частиц порохового лака, тем в большей степени капля эмульсии будет стремиться к минимальной поверхности, то есть к форме шара.

По окончании обезвоживания начинается длительный процесс извлечения ЭА из капель эмульсии и формирования твердых частиц СфП при постепенном повышении температуры до $92^\circ C$. Это - двухстадийный тепломассообменный процесс. Он протекает совместно с отгонкой ЭА из дисперсионной среды за счет подвода внешнего тепла.

Первая стадия - экстракция ЭА водой из частиц порохового лака (массопередача) осуществляется путем внешней и внутренней диффузии. Процесс протекает в системе: жидкость (твердое тело) - жидкость, то есть вначале идет жидкостная экстракция, так как частицы порохового лака обладают свойствами жидкости. При уменьшении содержания ЭА частицы начинают приобретать свойства твердого тела, уменьшаются в размерах; усадка сопровождается изменением структуры и диффузионных характеристик частиц.

Вторая стадия - отгонка ЭА протекает в системе жидкость - газовая фаза и определяется законами дистилляции. Отгонка ЭА из водного раствора происходит под воздействием повышенной температуры и разрежения, которое создается за счет конденсации паров ЭА (более мягкие условия) или с помощью вакуум-насоса.

Важнейшим фактором, влияющим на качество пороха, является скорость отгонки ЭА. Если скорость накопления дистиллята при постоянной тепловой нагрузке на систему неизменна, то можно говорить о стабильном устойчивом процессе, то есть о балансе потоков растворителя в дисперсионной среде: количество ЭА, перешедшее в дисперсионную среду равно количеству растворителя, отогнанного из системы.

Резкое снижение скорости накопления дистиллята свидетельствует о замедлении диффузионных процессов внутри частиц (из-за их уплотнения а, следовательно, и о понижении концентрации ЭА в водной среде. Это вызывает необходимость повышения температуры в рубашке.

Таким образом, температура воды в рубашке - управляющий параметр процесса. При ее повышении снижается концентрация ЭА в воде, что приводит к увеличению разности концентраций ЭА в частицах и воде и к повышению скорости диффузии, то есть интенсивность извлечения ЭА из частиц порохового лака связана

с интенсивностью его отгонки из системы

Процесс должен быть организован таким образом, чтобы при удалении ЭА из частиц успевали протекать релаксационные процессы с образованием оптимальной структуры и плотности получаемого СфП. Отработанный ЭА используется повторно совместно со свежим растворителем в соотношении $\sim 5/1$.

Основными факторами, влияющими на размеры, форму и плотность частиц СфП являются: $M_{\text{вода}}$, $M_{\text{ЭА}}$; количество и тип эмульгаторов (и других добавок); число оборотов мешалки (для получения дискообразной формы применяют интенсивное перемешивание порохового лака при этом центробежные силы преодолевают силу поверхностного натяжения и деформируют сферические капли в дискообразные); продолжительность и температура смешения; количество обезвоживающего агента интенсивность отгонки ЭА из частиц порохового лака, а также режим сушки пороха

По окончании процессов в реакторе-диспергаторе его содержимое сливается в промывную емкость; порошок отделяется от воды декантацией, затем промывается (при перемешивании) теплой и холодной водой и перекачивается массонасосом в напорную емкость для подачи на сортировку которая осуществляется при орошении водой в двух- или трехкаскадно расположенных барабанах с сетками определенных размеров и шнеками. Некондиционные по размерам зерна СфП снова возвращаются в цикл

Пороха строго сферической формы имеют дегрессивный характер Горения, поэтому они подвергаются операции флегматизации. Она производится эмульсионным способом в водной среде при $T=78-95^{\circ}\text{C}$ в Учение 0,5-2,0 ч при интенсивном перемешивании. В аппарат вводят предварительно подготовленную водную эмульсию флегматизатора (ДНТ ДБФ и других).

Отжим порохов от воды (до содержания - 25 мас.%) производится на карусельном вакуум-филтре. Для понижения электризации пороха на последующей операции сушки в трубу пневмотранспорта, идущего от фильтра, непрерывно дозируется водная суспензия графита. Сушка с одновременной графитовкой и полировкой пороха производится в аппаратах роторного типа с кипящим слоем. Порох в течение 50-100 мин последовательно обрабатывается горячим воздухом с температурой в первой и второй зонах сушки $88-98^{\circ}\text{C}$, в третьей и четвертой зонах $80-90^{\circ}\text{C}$; пятая зона предназначена для охлаждения (температура $\leq 35^{\circ}\text{C}$).

Затем производятся окончательная сортировка сухого пороха и его мешка для усреднения физико-химических и баллистических характеристик в одной общей или малой партии. Все опасные операции производятся при дистанционном управлении. Порох упаковывают в герметичную металлическую оцинкованную тару, вставленную в деревянный ящик.

На рис.2.4.3 показан внешний вид сферических порохов.

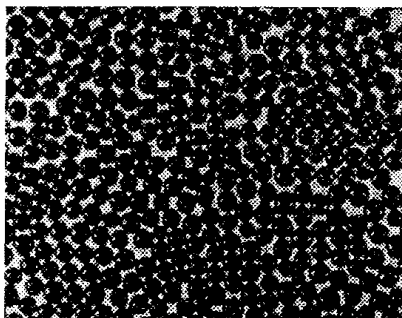


Рис.2.4.3. Сферический порошок по данным [9]

Большинство СфП являются двухосновными и содержат НГЦ, поэтому они получаются только на заводах, производящих НГЦ и пороховую массу баллистического типа. Созданы и одноосновные пороха, близкие по

составу пироксилиновым порохам и не содержащие НГЦ. При этом в ЭА можно растворять влажный пироксилин, содержащий до 30 мас.% воды.

Наряду с эмульсионным способом производства СфП разработан *экструзионный* метод, который позволяет получать порох с большими размерами частиц. Он основан на механическом гранулировании порохового лака, который продавливается винтовым насосом через решетку резательной головки экструдера. Выходящие шнуры режутся на частицы заданной длины и поступают в реактор с технологическим раствором. Затем производится отгонка растворителя. Размеры и форма частиц регулируются вязкостью порохового лака, размерами и формой отверстий решетки, скоростями продавливания шнуров и движения ножа, соотношением водной и лаковой фаз и другими. Дальнейшие операции аналогичны эмульсионному методу.

Для получения более тонкосводных элементов из СфП может быть использовано их дополнительное вальцевание на гладких вальцах [9].

2.5 Получение вязкозных порохов

Вязкозные пороха (В) по своему составу близки к пироксилиновым порохам, но способ их производства принципиально от них отличается, то есть используется как бы обратная технологическая схема, а именно:

первоначально из целлюлозы получают "заготовки" пороховых элементов определенных размеров, формы и плотности, а затем подвергают их процессу нитрования.

Для получения таких "заготовок" необходимо сначала перевести целлюлозу в такое состояние, при котором из нее можно формовать волокна (нити). С этой целью Ц сначала пластифицируют раствором NaOH, затем обрабатывают сероуглеродом и получают продукт, растворимый в разбавленной щелочи.

Из таких концентрированных растворов (вязкозы) получают волокна любого необходимого малого диаметра (в том числе и с каналом), а затем режут их на заданную длину.

Ниже приводится пример состава нефлегматизированного вязкозного пороха:

Пироксилин № 1 (N=13,5%) - 97 мас.%;

$\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_5$ - 2 мас.%;

(ацетанилид - стабилизатор химической стойкости);

Влага - 1 мас.%;

Графит - 0,5 мас.% (сверх 100%);

По энергетическим характеристикам они значительно превышают ПП.

Первые стадии получения В аналогичны получению вязкозного шелка, поэтому в период второй мировой войны фабрики вязкозного шелка в стран» были переведены на производство В. Они получались в большом количестве для винтовочных патронов (ВВТ) в виде зерен с одним каналом бесканальные зерна для пистолетов - пулеметов и пистолетов (ВП), а также для минометов (ВМ).

Это пороха военного времени, так как они не подлежат длительному

хранению из-за недостаточной химической стойкости.

Кроме того, они очень чувствительны к удару и трению.

По взрывчатым свойствам В близки к минометным баллистическим порохам.

В настоящее время В не производятся. Однако они представляют только исторический интерес, но демонстрируют оригинальный способ производства пороха с коротким технологическим циклом, который при необходимости может быть сравнительно быстро организован.

При этом используется до 75% основного оборудования фабрик вискозного волокна.

На рис. 2.5.1 приведена блок-схема производства вискозных порохов.

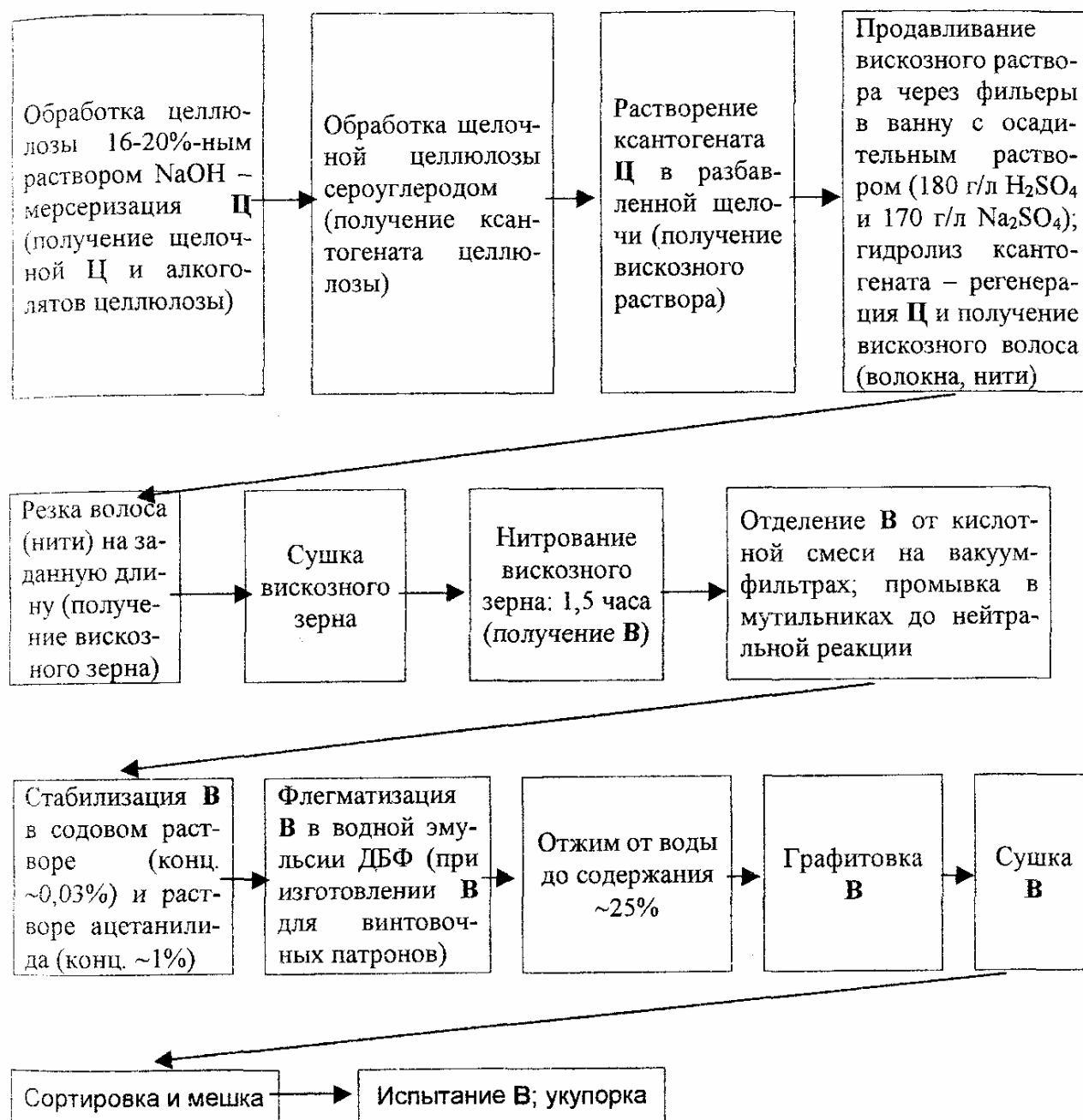


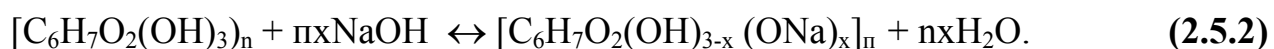
Рис. 2.5.1. Блок-схема производства вискозных порохов

При действии на целлюлозу 16-20%-го раствора NaOH при 45-60°C

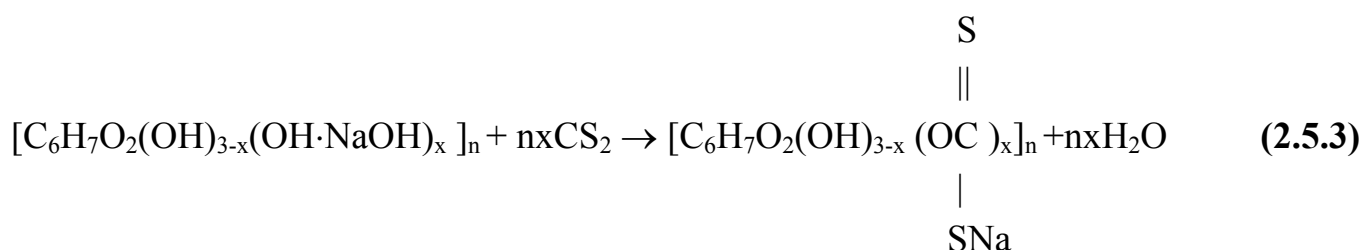
происходит образование аддитивного соединения целлюлозы со щелочью (щелочной целлюлозы):



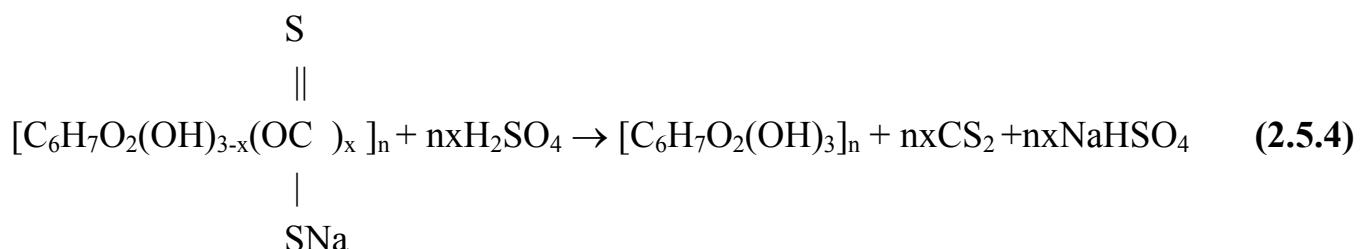
и алкоголятов целлюлозы:



Одновременно при мерсеризации происходят значительное набухание целлюлозы и растворение гемицеллюлоз, что способствует диффузии этерифицирующего агента внутрь волокна при последующем ксантогенировании щелочной целлюлозы - получении ксантогената Ц (натриевой соли целлюлозо-ксантогеновой кислоты) взаимодействием щелочной целлюлозы с сероуглеродом:



Ксантогенат Ц растворяют в разбавленной щелочи и получают вискозу. Вязкие концентрированные вязкозные растворы продавливают через фильтры в ванну с осадительным составом, и происходит гидролиз ксантогената (регенерация целлюлозы):



Присутствие сульфата Na в осадительном составе позволяет регулировать скорость гидролиза ксантогената. Вязкозные зерна - "заготовки" для пороховых элементов могут быть канальными и бесканальными; например бесканальные зерна для изготовления ВП и ВМ имеют следующие размеры: диаметр $d = 0,15 - 0,17$ мм, длина $L = 1,5 - 1,7$ мм.

Нитрование проводится периодическим способом. Общие закономерности процесса нитрования вязкозного зерна не отличаются принципиально от нитрования штатной целлюлозы. Однако необходимо отметить некоторые особенности. Высокая гравиметрическая плотность зерна (в 5-6 раз больше, чем плотность ЦА) позволяет проводить процесс при модуле = 10-15. Это обстоятельство, а также значительно большая плотность упаковки макромолекул и толщины стенок вязкозного зерна обуславливают необходимость использования нитросмесей с высоким содержанием азотной кислоты (HNO_3 - 70 мас.%; H_2SO_4 - 27

мас.%, H_2O - 3 мас.%) и проводить процесс при $T=30 - 40^\circ\text{C}$ за $\sim 1,5$ ч. Это позволяет ускорить диффузию нитросмеси вглубь зерна. При нитровании протекают процессы набухания зерна и его α увеличивается на 18-20%, а L практически не изменяется. Однако даже при указанных выше условиях процесс нитрования протекает неравномерно по объему зерна; поэтому оно имеет явно дегрессивный характер горения (содержание азота в центральных зонах меньше, чем в наружных).

В связи с этим, при использовании В в нарезном оружии проводят процесс их флегматизации с помощью водной эмульсии дибутилфталата.

Из-за высокой плотности крайне затруднен и процесс стабилизации, то есть удаление из пороха кислот и нестойких примесей. Стабилизация в содовом растворе ($\sim 0,03$ мас.%) недостаточна, как бы длительно она не проводилась. Поэтому используется также раствор ацетанилида (~ 1 мас.%) и процесс протекает не менее 15 ч. При стабилизации продолжается набухание пороховых элементов.

Очень развитая внутренняя поверхность вязкозых порохов, возможность относительно легко регулировать толщину горящего свода, высокое содержание азота (из-за отсутствия операции пластификации нитроцеллюлозы) позволяют получать быстрогорящие пороха без искусственного увеличения их внутренней поверхности добавками селитры с последующим ее выщелачиванием.

$Q_{\text{ж}}$ вязкозых порохов лежит в пределах 4185-4395 кДж/кг и приближается к минометным порохам баллиститного типа.

Глава 3. ПРОИЗВОДСТВО ПОРОХОВ (СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ) НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ [5, 7, 13-15, 43, 61-66, 71-73, 75, 76, 78, 79, 93-96]

Пороха на основе синтетических полимеров используются, главным образом, в ракетной технике. Поэтому их обычно называют смесевыми ракетными твердыми топливами (СРТТ) или смесевыми твердыми ракетными топливами (СТРТ), что идентично. В случае применения их для других целей (в газогенераторах, активно-реактивных снарядах, пожаротушащих системах и других) они называются просто смесевыми твердыми топливами (СТТ). Однако это сокращенное обозначение часто используется и в ракетной технике.

В нашей стране к разработке СРТТ приступили значительно позже, чем за рубежом. В Германии и США они были начаты в 1940-1942 гг.

Наша страна является родиной ракетных порохов баллиститного типа, которые успешно использовались в период второй мировой войны в легендарных "Катюшах". Для них имелись большая сырьевая база и огромный опыт изготовления баллиститных порохов для ствольной артиллерии. Кроме того, у нас тогда практически не было производства перхлората аммония (основного окислителя для СТРТ), а также необходимых синтетических полимеров. Поэтому активно продолжались работы по созданию ракетных порохов на баллиститной основе.

В 1962 г. состоялся первый пуск твердотопливной ракеты с дальностью полета 2500 км при стартовой массе 34 т. Использовались вкладные заряды диаметром 800 мм из баллиститного пороха НМФ-2 с удельным импульсом 204 кгс-с/кг [13]. Дальнейшее развитие ракет на основе баллиститного топлива затруднялось из-за недостаточного уровня их энергомассовых характеристик, а также технологических ограничений по максимальному размеру изделий (их диаметр не превышал одного метра).

В США уже в 1963г на вооружении армии находились твердотопливные ракеты (на СТРТ) стратегического назначения "Минитмен" с дальностью полета 10000 км, а на атомных подводных лодках – ракеты типа "Полярис" с дальностью полета 2200 км. В разработке этих ракет активное участие принимала большая группа немецких специалистов, которые были вывезены из Германии после второй мировой войны.

В США успешно проводились работы по созданию сверхкрупных двигателей на основе СТРТ диаметром от 3.0 до 6.6 м (см. рис. 3.3.1) с и от 190 до 760 т и более, в 1965 г. осуществлен запуск ракеты "Титан" у которой были установлены два твердотопливных двигателя диаметром 3,0 м с массой заряда около 200т каждый.



Рис. 3.1. Поперечное сечение части изделия из СРТТ диаметром 4,27 м и длиной 19,2 м [15]

Указанные системы использовались в качестве стартовых двигателей ряда ракет - носителей для космических объектов с целью вывода на орбиту очень

тяжелых полезных грузов.

Для изготовления всех типов сверхкрупных зарядов в США применялась только технология свободного литья, то есть масса заливалась непосредственно в корпус двигателя с последующим отверждением и получением зарядов. прочно-скрепленных с корпусом (он размещался в специальной шахте).

Корпуса таких двигателей были моноблочными или выполнялись в виде секционных конструкций.

Для приготовления тонной массы использовались, как правило, планетарные смесители периодического действия, которые размещались в отдельных зданиях. Полученная топливная масса поступала затем в специальные контейнеры, которые транспортировались в здание, где были расположены шахты. Таким образом, осуществлялась порционная заливка корпусов, которая по времени продолжалась несколько суток. Процесс отверждения зарядов производился в этих же шахтах.

Параллельно с работами изготовления корпусов крупногабаритных РДТТ из металла велись разработки корпусов диаметрами 3,0-6,6 м из стеклопластика путем намотки стекловолокна на специальную оправку и использования соответствующих станков.

Вскоре после окончания войны и в нашей стране начались исследования по созданию СТТ для ракетных двигателей как стратегического (на дальность полета до 10000 км), так и оперативно-тактического назначения. Работы велись очень интенсивно, и за короткие сроки фактически была создана принципиально новая отрасль пороховой промышленности.

Первая отечественная ракета на СТРТ стратегического назначения РТ-2, она же 58-13, на дальность полета 9500 км со стартовой массой 51 т была принята на вооружение в 1968 г. [13].

Стремительное развитие СТРТ обусловлено более высокими энергомассовыми и другими характеристиками по сравнению с баллистическими порохами. СТРТ - высоконаполненные полимерные системы, которые содержат: окислители - основные источники кислорода или другого окисляющего элемента; полимерные горючие - связующие (ПГС) и горючие вещества, а также другие компоненты (пластификаторы, отверждающие добавки, катализаторы и ингибиторы процесса горения, поверхностно-активные вещества и другие).

В таблице 3.1 приведены примеры составов СТРТ.

Все компоненты, входящие в состав СТРТ, тщательно контролируются перед поступлением на производство, к ним предъявляются очень высокие требования. *Окислители* должны: быть твердыми веществами с высокой температурой плавления и отсутствием полиморфных превращений при температурах изготовления и эксплуатации топлив; иметь высокие значения энтальпии образования, оптимальное содержание активного кислорода (или другого окисляющего элемента); высокую плотность; термическую и гидролитическую стабильность, низкую чувствительность к механическим и другим импульсам; должны выделять при разложении большое количество газообразных продуктов и не давать твердого остатка; хорошо смачиваться связующими веществами, смешиваться со всеми компонентами с образованием однородной топливной массы, обладающей необходимыми реологическими свойствами; изделия на их основе должны иметь заданные физико-механические и другие характеристики.

Таблица 3.1.

Некоторые составы СТРТ [13]

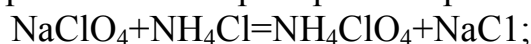
Наименование и содержание компонентов	Составы	
	ПЭКА-18	НП-56
Содержание компонентов, мас. %		
Перхлорат аммония	53,5	30,0
Алюминий	18,0	16,0
Гексоген	15,0	34,0
Каучук СКД-КТР	11,5	2,5
Каучук НП-КТР		10,0
Добавки	2,0	7,5
Характеристики СТРТ		
Удельный импульс, кгс-с/кг	247	250
Плотность, г/см ³	1,78	1,78

Из распространенных неорганических окислителей (нитратов, хлоратов и перхлоратов) наиболее полно удовлетворяет предъявляемым требованиям перхлорат аммония NH_4ClO_4 (ПХА) [61]; это бесцветные кристаллы.

$T_{\text{разл}} \approx 270^\circ\text{C}$; $\rho = 1,95 \text{ г/см}^3$, содержание активного кислорода 34%. ПХА является плохим проводником тепла и электричества; склонен к электризации и слеживаемости. Для уменьшения слеживаемости частиц ПХА и обеспечения необходимой сыпучести используются высокодисперсные порошки диоксида кремния, фосфата кальция и другие.

ПХА получается двумя основными промышленными способами:

а) методом обменного разложения перхлората натрия и хлорида аммония:



б) нейтрализационным методом, то есть хлорную кислоту нейтрализуют газообразным аммиаком или гидроксидом аммония:

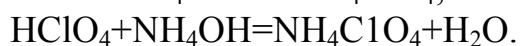
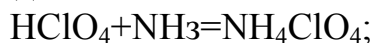


Рис.3.2. Вид кристаллов ПХА обыкновенных (а) и округлой формы (б)

Промышленный ПХА имеет некоторые недостатки, в частности, частицы неправильной формы, которая неблагоприятна для реологических характеристик топливных масс. Поэтому целесообразно проводить облагораживание ПХА и придавать частицам округлую форму [61] (см. рис. 3.2).

В некоторых СТРТ используются для повышения энергетического уровня мощные взрывчатые вещества (МВВ) - гексоген и октоген, которые вводятся за счет уменьшения содержания NH_4ClO_4 [4, 14].

Новым эффективным окислителем в составах СТРТ является аммониевая соль динитрамида $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ (АДНА) [62]. Это бесцветные кристаллы с $T_{\text{пл}} = 92-94^\circ\text{C}$. Температура начала разложения $130-135^\circ\text{C}$, $\rho = 1,83 - 1,84 \text{ г/см}^3$. По чувствительности к механическим воздействиям этот окислитель находится на уровне типичных вторичных взрывчатых веществ. Применение АДНА вместо ПХА позволяет существенно повысить энергетическую эффективность топлив и снизить ущерб, наносимый окружающей среде, благодаря отсутствию в продуктах сгорания хлорида водорода (см. табл. 3.2). По этой же причине затрудняется обнаружение запуска ракет.

В настоящее время разработаны различные составы СТРТ, которые различаются по виду окислителя и других компонентов.

Таблица 3.2

Основные типы СТРТ [14]

Основные компоненты	Удельный импульс Н·с/кг	Массовая доля HCl
ПХА+AL+углеводородное связующее	2600	0,20
ПХА+AL+октоген+углеводородное связующее	2700	0,12
ПХА+AL+октоген+нитроэфирное связующее	2730	0,02
АДНА+AL+углеводородное связующее	2760	-
АДНА+AL+ГА+углеводородное связующее	2840	-
АДНА+AL+нитроэфирное связующее	2880	-

В табл. 3.2 приведены расчетные величины удельного импульса при давлении в камере 7,0 МПа и на срезе сопла - 0,1 МПа, а также данные по содержанию хлористого водорода в продуктах сгорания, что характеризует экологическую безопасность составов.

Полимерные горючие-связующие (ПГС) - это олигомеры или высокомолекулярные полимеры (с большим содержанием пластификатора). Полимерные горючие-связующие должны хорошо смачивать все порошкообразные компоненты, смешиваться с ними с образованием однородной системы, обладающей комплексом заданных реологических характеристик и "живучести", то есть придавать топливным массам необходимые технологические свойства и способность безопасно обрабатываться в изделия при умеренных температурах (как правило $T_{\text{пер}} \leq 70^\circ\text{C}$). Полимерные горючие-связующие должны быть физически и химически стабильными веществами и хорошо совмещаться с ПХА и другими компонентами.

Процесс отверждения ПГС должен протекать при умеренных температурах

($T_{\text{отв}}$ изделий, как правило, не превышает 80°C) без разложения с минимальным тепловым эффектом и минимальной усадкой.

Отвержденные ПГС должны иметь хорошие эластические свойства необходимую когезионную прочность и оптимальную адгезию к частицам наполнителей с тем, чтобы обеспечить формирование заданных физико-механических характеристик (ФМХ) изделий. Одновременно их можно отнести к горючим веществам, оказывающим существенное влияние на энергетические характеристики топлива.

Наиболее распространенные ПГС - каучуки и каучукоподобные полимеры, которые, как правило, являются "инертными" веществами, так как состоят в основном из горючих элементов и имеют отрицательную энтальпию образования. Большой интерес представляют "активные" связующие, обогащенные окислительными элементами и имеющие положительную энтальпию образования. Такие полимеры (или их пластификаторы) могут содержать нитро-, нитратные, нитраминные и другие группы (например, нитрополиуретан).

Горючие вещества - источники тепла или тепла и газов, которые выделяются при их взаимодействии с окислителями. Они должны быть химически и физически стабильными веществами, иметь высокую плотность и низкую чувствительность к внешним импульсам, хорошо смачиваться жидкими связующими, совмещаться со всеми компонентами топливной массы. В качестве горючих веществ используется высокодисперсный порошок алюминия, частицам которого придается сферическая форма, благоприятная для реологических характеристик топливной массы, с различным размером частиц; АСД-1, например содержит частицы размером от 10 до 30 мкм. Применяется также гидрид алюминия ГА (AlH_3) [14], который является не только источником тепла, но и легкого газа - водорода.

В качестве пластификаторов используются дибутилфталат, дибутилсебацат, трансформаторное масло и другие.

Отверждающими добавками могут быть различные соединения: эпоксидные смолы, диизоцианаты, тиурам, каптакс, сера, ZnO и другие.

Для регулирования скорости горения в пределах от 2 до 150 мм/с используются катализаторы и ингибиторы горения; последним является, например, фторид лития.

Смесевые ракетные твердые топлива могут получаться различными способами (рис. 3.3.), из которых основными являются: метод свободного литья (вакуумная заливка) и метод литья под давлением (шнекование); они будут рассмотрены в данной главе. Особенности способа проходного прессования, пригодного для изготовления только малогабаритных изделий ($D \leq 500$ мм), приводятся в разделе 3.3.

Подготовка исходных компонентов

На фазе подготовки перхлората аммония проводятся следующие операции:

- грубое дробление и протирка ПХА;
- сушка;
- фракционирование (разделение на фракции с разными размерами частиц);
- измельчение фракций, частицы которых отличаются по размерам от заданных;
- смешение крупной и мелкой фракции ПХА (получение готовой смеси порошков);
- смешение ПХА с негорючими добавочными порошкообразными компонентами - получение рабочей смеси порошков (РСП).

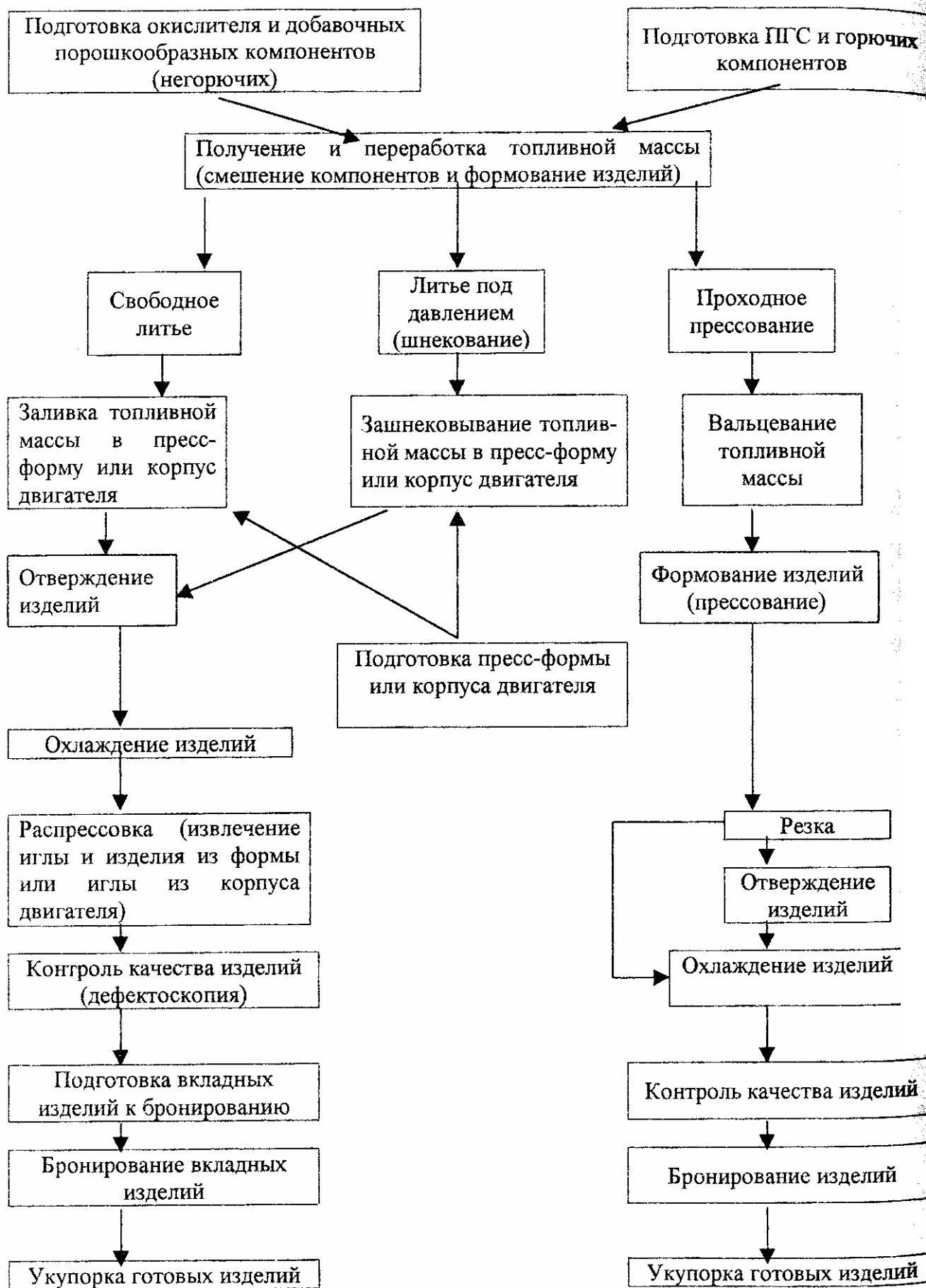


Рис. 3.3. Блок-схема производства СРТТ

Стандартизация требований к гранулометрическому составу и влажности ПХА обусловлена тем, что они оказывают существенное влияние на технологические свойства топливной массы, процессы ее отверждения, а также на скорость горения и ФМХ готовых изделий.

Процесс подготовки ПХА осуществляется следующим образом: из дробильно-протирочного аппарата ПХА подается системой транспортеров, а затем шнековым питателем в сушилку с "кипящим" слоем [67].

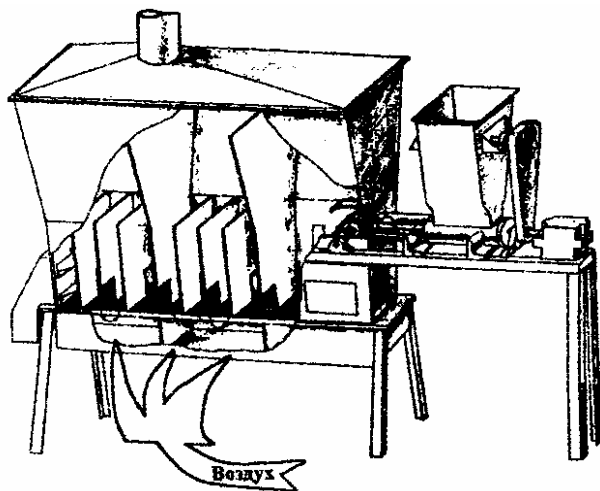


Рис.3.4. Макет сушилки с кипящим слоем

На рис. 3.4 представлен макет сушилки подобного типа. Она имеет корытообразный поддон, разделенный вертикальными перегородками на несколько секций. В нижней части расположена воздухораспределительная решетка, на которой находится слой ПХА; под решетку (в каждую сек-

цию индивидуально) подается горячий (100-130°C) воздух.

Скорость подачи воздуха такова, что он не уносит частицы ПХА, а переводит продукт во взвешенное состояние. Сушка в стационарном "кипящем" слое является одним из эффективных средств интенсификации этого процесса, так как каждая частица имеет тесный контакт с теплоносителем. Вертикальные перегородки имеют зазоры у противоположных стенок рабочей камеры, поэтому ПХА перемещается к разгрузочной зоне зигзагообразно.

Влажность исходного продукта 5-6 мас.%, а на выходе из сушилки не более 0,05 мас.%. Высушенный ПХА раздаточным шнеком направляется в двухкорпусное самобалансирующееся сито, где просеивается через набор плоских, горизонтально расположенных сеток с отверстиями определенных размеров.

Рабочая фракция с кондиционными размерами частиц направляется реверсивным шнеком и системой транспортеров в накопительную емкость.

Частицы более крупных и менее крупных размеров поступают в струйно-вентиляционную установку (см. рис.3.5.) для измельчения.

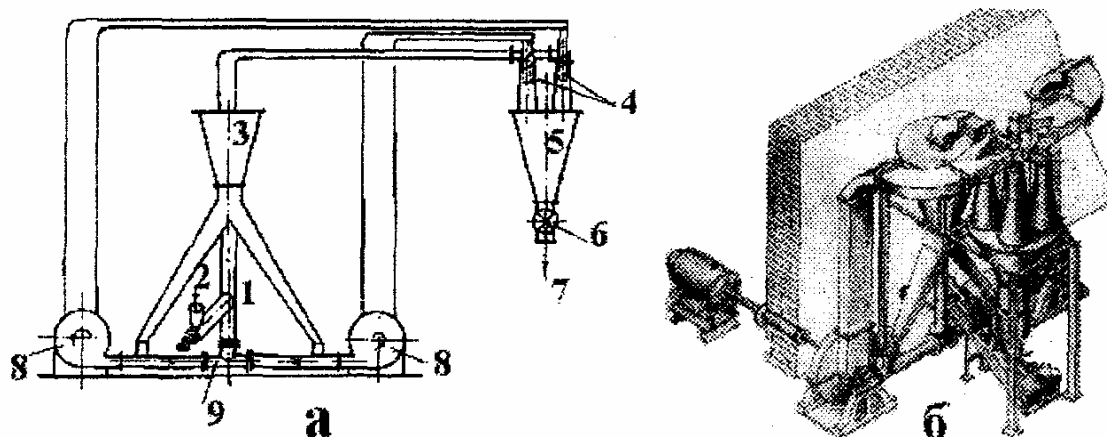
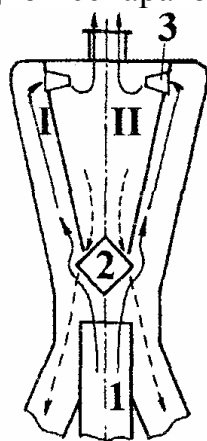


Рис. 3.5. Схема (а) и макет (б) струйно-вентиляционной установки [68]:

1 - центральная вертикальная труба; 2 - загрузка неизмельченного ПХА в шнек; 3 - классификатор; 4 - циклоны, 5 - бункер; 6 - затвор; 7 - выгрузка измельченного порошка; 8 - газодувка; 9 - помольная камера ;

Они подаются шнековым питателем из приемного бункера в центральную вертикальную трубу 1 и потоком воздуха выносятся в классификатор (воздушно-проходной сепаратор), который состоит из двух конусообразных камер:



внешней I и внутренней II (рис.3.6).

Рис. 3.6. Схема воздушно-проходного сепаратора:

1 - центральная вертикальная труба;
2 - отбойный конус;
3 - лопатки окон внутренней камеры;
I - внешняя камера;
II — внутренняя камера

Воздушный поток из центральной трубы движется вверх по внешней камере и ударяется об отбойный конус 2.

Скорость потока резко снижается, и наиболее крупные частицы ПХА падают вниз, направляясь по рукавам в эжекционные камеры, куда через сопла поступает воздух от газодувок. Струи воздуха подхватывают частицы и выносят их в разгонные трубы. Два встречных потока воздуха с ПХА выходят из этих труб с большой скоростью и сталкиваются в помольной камере. Частицы ПХА измельчаются, ударяясь друг о друга и о стенки камеры.

Поток воздуха с мелкими и средними частицами доходит до верхней крышки классификатора и через окна, снабженные поворотными лопатками, поступает во внутренний конус. Эти лопатки, направляя аэросмесь внутрь конуса, придают ей вращательное движение; развиваются центробежные силы, под действием которых грубые частицы выпадают во внутреннем конусе, ссыпаются по рукавам в разгонные трубы и также направляются в помольную камеру на доизмельчение. Воздух с мелкими частицами ПХА выходит из классификатора через верхний патрубок и на-

правляется в четыре циклона (4 на рис.3.5).

ПХА отделяется от воздуха и поступает в приемный бункер 5, снабженный шлюзовым затвором 6, а затем системой транспортеров подается в накопитель мелкой рабочей фракции.

Степень дисперсности регулируется углом поворота лопаток и определенной высотой отбойного конуса. Настройка установки на нужную производительность осуществляется изменением числа оборотов шнека.

Установка имеет замкнутый цикл по воздуху, который из циклонов вновь возвращается в газодувки.

Крупная и мелкая рабочие фракции ПХА из накопительных емкостей передаются шнеками в соответствующие мерные емкости, установленные на весах.

Набранные в заданных соотношениях навески фракций загружаются в передвижной контейнер-смеситель; в него же дозируются негорючие порошкообразные компоненты; далее производится смешение всех указанных компонентов (приготовление рабочей смеси порошков - РСП) и их транспортировка в здание получения топливной массы.

Смешение осуществляется при вращении контейнера, который представляет собой аппарат типа "пьяной" бочки; принцип работы аппаратов подобного типа будет рассматриваться в разделе 3.1.

Для измельчения ПХА используется и более эффективная струйно-вихревая мельница, предназначенная для работы с вакуумным насосом.

Существенным достоинством струйных мельниц вихревого типа является простота конструкции, малые габариты и совмещение в одной камере процессов помола и классификации. Она состоит из помольной камеры и коллектора, который имеет четыре канала равного сечения и служит для равномерного распределения материала между соплами.

Мельница представляет собой плоскую цилиндрическую камеру, состоящую из крышки, корпуса и выходного патрубка. Каждый канал коллектора соединен с соплом. Частицы ПХА разгоняются воздухом, вытекающим из сопел. Скорость воздуха - один из главных факторов, определяющих результаты помола; другой важный фактор - концентрация частиц ПХА в потоке, так как она определяет частоту и характер их столкновений. Исходный ПХА дозируется в коллектор, из которого аэрозоль поступает через сопла в помольную камеру, где частицы измельчаются, ударяясь друг о друга и о стенки камеры. При вихревом движении воздуха в камере осуществляется также классификация частиц по размерам.

Крупные частицы под действием центробежной силы отбрасываются к периферии камеры, в зону измельчения.

Мелкая фракция вместе с воздухом удаляется из помольной камеры через центральную трубу.

Далее аэрозоль проходит в циклоны; ПХА отделяется и разгружается из установки, а воздух проходит через фильтры, вакуум-насос и выбрасывается в атмосферу. Мельница обеспечивает получение мелкой рабочей фракции.

Для измельчения ПХА используют системы и другой конструкции, например помольно-вакуумную установку.

Ответственной операцией является транспортировка ПХА с одной фазы на другую или из аппарата в аппарат. Для этой цели применяют различные средства:

- напорный пневмотранспорт, который перемещает ПХА по трубам с помощью сжатого воздуха.
- всасывающий пневмотранспорт перемещает ПХА по трубам за счет разрежения, которое обеспечивается вакуумным насосом, расположенным в конце установки.
- шнековые транспортеры;
- спиральные транспортеры;
- передвижные контейнеры;
- вибротранспортеры.

Подготовка ПГС заключается в смешении каучука с пластификатором, порошкообразным алюминием, отверждающими добавками и другими компонентами, а также производится вакуумирование смеси для удаления воздуха и летучих веществ.

На этой фазе может осуществляться и процесс предварительной частичной сополимеризации компонентов связующего, например полиэфира с диизоцианатами.

Для смешения и вакуумирования компонентов используются аппараты различной конструкции как периодического, так и непрерывного действия; так, например, планетарный цилиндрический смеситель с рубашкой.

Такие смесители используются для приготовления низковязких ПГС (вязкость ниже 100 Па·с), каучук сначала смешивается с пластификатором, а затем вводятся порошкообразный алюминий и другие компоненты. Производится тщательное вакуумирование.

Необходимо соблюдать определенные температурные режимы и длительность смешения с тем, чтобы исключить преждевременное отверждение ПГС.

После удовлетворительных результатов анализа смеси она перекачивается в передвижной контейнер-смеситель и вывозится в здание приготовления топливной массы.

Для подготовки таких связующих могут использоваться и смесители типа "пьяной" бочки.

В случае высоковязких связующих (вязкость 1000-1500 Па·с) применяются двухвальные смесители с нижним выгрузочным шнеком [4, 15].

После загрузки заданного количества каучука, пластификаторов, алюминиевого порошка и других добавок производится перемешивание и циркуляция пасты.

Непрерывная работа всей линии (и дозирование компонентов) происходит в пределах времени накопления в передвижном контейнере-смесителе необходимого количества пасты (предусмотрена возможность ее вакуумирования).

После получения удовлетворительных результатов анализа пасты она вывозится в этих контейнерах в здание приготовления топливной массы.

Подготовка пресс-формы, корпуса двигателя и технологической оснастки

Подготовка пресс-формы заключается в очистке и обезжиривании внутренней поверхности и нанесении на нее антиадгезионного покрытия. Это покрытие предотвращает адгезию (прилипание) изделия к форме; поэтому после отверждения и охлаждения оно сравнительно легко извлекается из формы и не имеет поверхностного брака (царапин, сдиров и других дефектов). При этом снижается также опасность операции распрессовки.

Для антиадгезионного покрытия можно использовать, например, фторопласт [71, 76], который наносится в несколько слоев с последующим закреплением на поверхности при термостатировании. Аналогичным образом обрабатываются технологические крышки пресс-форм и корпусов, а также иглы (рис.3.7,б), которые впоследствии закрепляются в них (при изготовлении изделия с каналом), и другая технологическая оснастка, которая будет контактировать с топливной массой.

Для предохранения корпуса двигателя от воздействия продуктов сгорания топлива применяются теплозащитные и эрозионностойкие материалы из специальной резины.

Заряды твердого топлива могут быть вкладными или скрепленными с корпусом. Последние используются в двигателях маршевых ступеней, двигателях доведения и коррекции орбит, ускорителей ракет-носителей различного класса и других.

Скрепленные заряды готовятся только из смесевых ракетных топлив. Они имеют существенные преимущества перед вкладными зарядами:

- улучшается коэффициент качества двигателя, благодаря более высокому коэффициенту заполнения корпуса топливом, снижению массы бронепокрывтия и отсутствию специальных устройств для фиксирования заряда в корпусе;
- удешевляется производство зарядов вследствие уменьшения объема технологической оснастки (пресс-формой служит корпус двигателя) и отсутствия оснастки (для сборки заряда с корпусом);
- сокращается производственный цикл изготовления заряда, так как отсутствуют операции извлечения заряда из формующей емкости, и бронирования и другие.

Для обеспечения прочного скрепления заряда с корпусом двигателя очищенную внутреннюю поверхность последнего предварительно наносите промежуточный слой, который одновременно является бронепокрывтием для заряда и защитно-крепящим слоем (ЗКС), обеспечивающим прочнее скрепление зарядов с корпусом ракетного двигателя (РД) в процессе ее эксплуатации в заданном интервале температур, а также защищает корпус от воздействия высокотемпературных потоков продуктов сгорания топлива. ЗКС представляет собой двухслойный материал, состоящий из резины и асболовсановой или капроновой ткани. Этот материал приклеивается к внутренней поверхности корпуса, а затем наносится крепящий состав кото-

рый предназначен для обеспечения адгезионного шва между топливом а ЗКС. Принципиальная схема такой конструкции приведена на рис. 3.7,а.

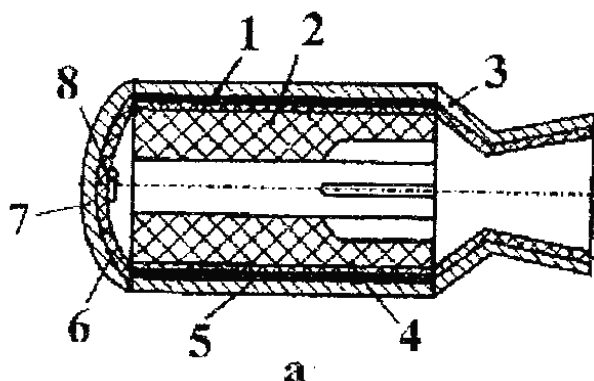


Рис. 3.7.а. Схема заряда, скрепленного с корпусом ракетного двигателя [63]:

1 - корпус РД; 2 - заряд СТРТ;
3 - сопловой блок; 4 - тканевая составляющая ЗКС; 5 - резиновая составляющая ЗКС; 6 - теплозащитное покрытие; 7 - крышка РД; 8 – воспламенитель

Более целесообразным является применение однослойного материала, совмещающего функции теплозащиты и крепящего состава.

Для этой цели используются специальные жидкообразные пасты (бронемасса) на основе, как правило, горючих-связующих, которые входят в состав топлива, предназначенного для прочного скрепления с корпусом двигателя.

Смешение компонентов бронесостава производится с вакуумированием в мешателях периодического действия. В состав вводится технический углерод как усиливающий наполнитель, отверждающие добавки и другие компоненты [64].

На рис. 3.8 приводится принципиальная схема нанесения бронесостава на корпус двигателя.

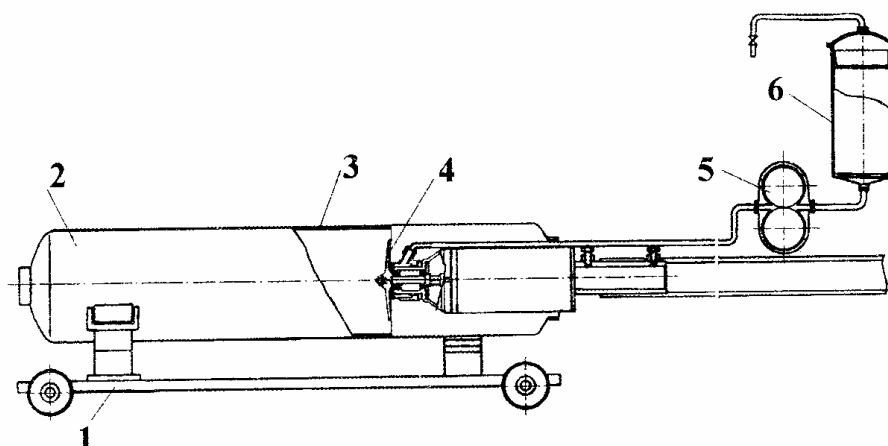


Рис. 3.8. Принцип действия установки для нанесения бронирующего состава [71]:

1 - платформа; 2 - корпус двигателя;
3-бронепокрывание; 4 - распылитель;
5 - насос; 6 - емкость для бронемассы

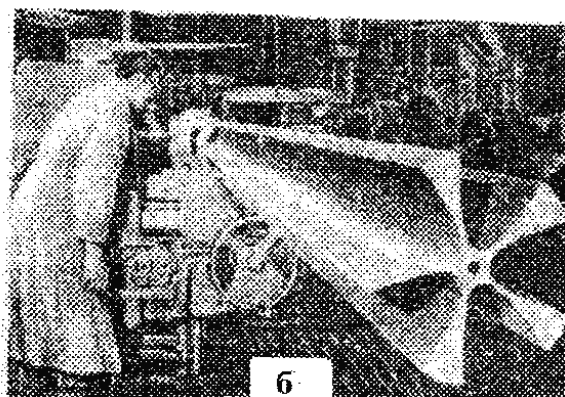


Рис.3.7.6. Внешний вид фигурной иглы для формирования канала составляющей ЗКС сложной формы в заряде СТРТ [71]

Корпус 2, установленный на роликовых опорах тележки специальной конструкции 1, совершает вращательное и возвратно-поступательное движение.

Бронесостав 3 наносится на его внутреннюю поверхность через закрепленную на штанге распылительную головку 4, куда подается насосом 5 из емкости 6.

Отверждение бронесостава производится при термостатировании корпуса в специальных кабинах при 50 - 70°C.

Прочное скрепление зарядов со стенками корпуса двигателя можно осуществлять и путем снаряжения (вклеивания) в корпус заранее отформованных и отвержденных блоков с последующей заливкой в зазор между ними бронесостава и отверждения последнего.

В отличие от вкладных изделий, скрепленный заряд одновременно является несущим элементом всей конструкции.

При колебаниях температуры заряд изменяет свои размеры вслед за изменением размеров корпуса двигателя. При этом связь корпуса и заряда не должна нарушаться.

Поэтому к топливам для таких систем предъявляются очень высокие требования по ФМХ. Они зависят и от характеристик материала корпуса, а также других факторов.

Для изготовления корпусов РД используется не только легированная сталь, но и стекло-, органе-, углепластики [76].

3.1 Приготовление топливной массы и формование изделий СТТ методом свободного литья [4,13,15,43,66]

Предварительная оценка реологических свойств топливных масс и сопоставление их с практикой производства позволили установить, что методом свободного литья могут перерабатываться топливные массы, которые имеют следующие характеристики:

$\eta = 10^2 \cdot 10^3$ Па·с (до $6 \cdot 10^3$ Па·с); $\tau_0 < 0,5$ кПа; коэффициент растекаемости $K_p \geq 0,3$. (K_p - технологический параметр, показывающий относительное изменение начального диаметра (30 мм) образца высотой 30 мм за 30 мин под действием сил гравитации).

Для получения таких топливных масс можно использовать вертикальные смесители с рубашкой и лопастными, планетарными или другими мешалками. Однако такие смесители имеют сравнительно небольшую теплообменную поверхность.

Кроме того, при неудачной конструкции мешалок у стенок смесителя может образоваться неподвижный слой (застойная зона), который будет затруднять теплообмен, поэтому температура топливной массы может значительно превысить заданный уровень.

Она повышается за счет тепла, выделяющегося при смачивании жидкими компонентами порошкообразных наполнителей, а также в результате вращения мешалок в вязкой среде. Верхний температурный предел лимитируется не только правилами техники безопасности, но и тем, что в смесителе могут начаться процессы отверждения связующего с резким повышением вязкости топливной массы и полной потерей литьевых свойств.

Более предпочтительными являются объемные (барабанные) смесители типа "пьяной бочки", которые вращаются не вокруг своей оси, а вокруг горизонтально расположенной диагонали цилиндра (ротора смесителя). Перемешивание компонентов в таких смесителях при их вращении производится без воздействия лопастей или других перемешивающих органов, что позволяет повысить безопасность этой операции и получать в них топливные массы, чувствительные к механическим воздействиям.

Схемы движения потоков топливной массы в роторе показаны на рис. 3.9,а и 3.9,б.

Перемешивание осуществляется за счет взаимодействия полей центробежных сил и гравитации.

При вращении ротора топливная масса, поднявшись на некоторую высоту, стекает вниз; некоторое количество топливной массы за счет адгезионного взаимодействия налипает на стенку ротора, вращается вместе с ней и встречается с набегающим навстречу потоком в зоне активного смешения.

Кроме того, топливная масса циркулирует вдоль оси вращения, так как, ротор наклоняется то в одну, то в другую сторону.

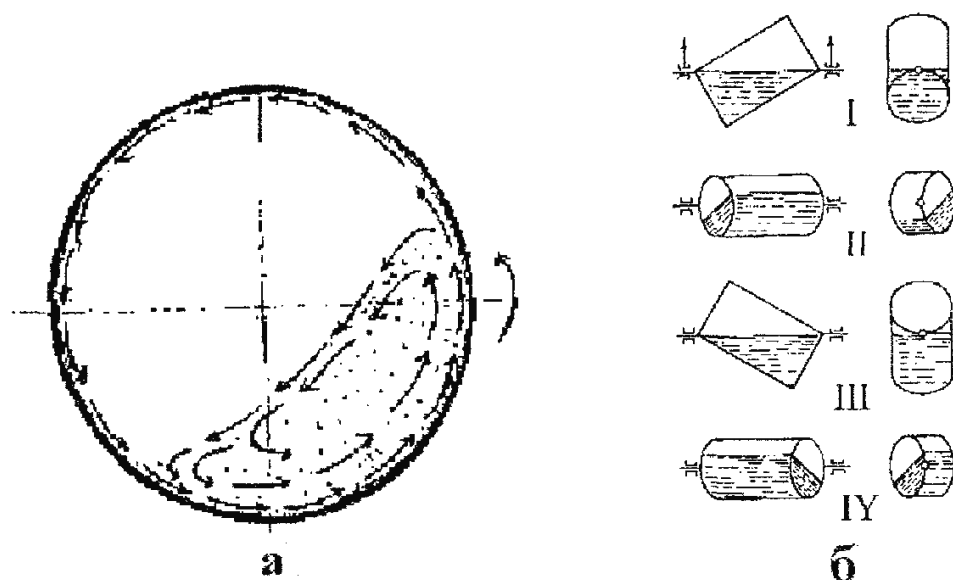


Рис.3.9. Схемы потоков топливной массы в роторе (а) и движения массы при вращении эксцентрического барабана (б) при степени его заполнения, равной 0,5

Если барабан находится в положении **I**, то топливная масса заполнит всю его левую нижнюю область до уровня оси вращения. При повороте барабана топливная масса будет равномерно распределяться по всей длине и расположится на полуцилиндре в момент, когда угол поворота барабана достигнет 90° (положение **II**). При переходе из положения **II** в положение **III** масса будет скапливаться в правой области аппарата, которая при этом опускается вниз, и заполнит эту область, когда поворот достигнет 180° . При дальнейшем вращении (положение **IV**) повторится процесс, аналогичный описанному выше при переходе из положения **I** в **II**, и так далее.

Таким образом, в аппаратах этого типа топливная масса подвергается более энергичному перемешиванию, чем в аппаратах, вращающихся вокруг своей оси.

На рис. 3.10 представлена схема объемного смесителя типа «пьяная бочка». Он представляет собой ротор с двумя полыми полувалями; имеет рубашку, разделенную ребрами жесткости на отдельные сектора. К днищам смесителя приварены полые цапфы, на которые надеты муфты для подвода и отвода теплоносителя, сжатого воздуха к затвору сливного люка и пробоотборнику, а также вакуумирования полости смесителя. На днищах ротора имеется два люка: смотровой и сливной.

Смеситель имеет узлы загрузки порошкообразных и жидковязких компонентов. Указанные компоненты могут подаваться через разные полуваля. Связующее может быть подготовлено непосредственно в этом смесителе перед загрузкой ПХА.

Рабочая смесь ПХА с негорючими добавками загружается в смеситель из соответствующих емкостей, например из контейнера-смесителя (в нем содержится определенное количество РСП, соответствующее единовременной загрузке аппарата).

Загрузка РСП производится в 2-3 приема в остановленный или вращающийся смеситель.

По окончании загрузки всех компонентов в аппарате создается необходимое разрежение для удаления воздуха и производится смещение при определенной температуре.

Для каждой конкретной рецептуры устанавливается оптимальный температурно-временной режим этой операции, число оборотов ротора n , коэффициент заполнения аппарата ϕ .

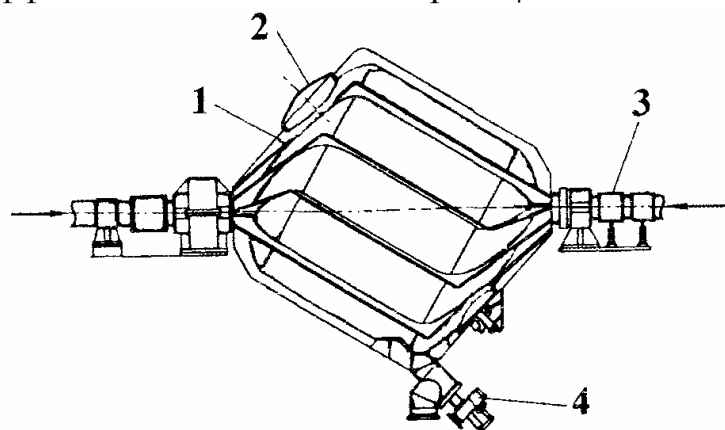


Рис.3.10. Схема смесителя типа «пьяная бочка» [43, 69]:

- 1 - корпус;
- 2 - люк;
- 3 - полый вал;
- 4 - выгрузочный люк с затвором

Управление процессом и его контроль производятся дистанционно с пульта или в автоматическом режиме. Замеряется температура воды на входе в рубашку и выходе из нее, температура топливной массы, число оборотов ротора. $P_{ост}$ в смесителе.

Предусмотрены также: дистанционная загрузка жидковязких компонентов и РСП, открытие и закрытие затвора сливного люка, подсоединение и отсоединение пресс-формы (корпуса).

За отдельными узлами смесителя установлен также визуальный контроль по телевизору.

По окончании смешения аппарат останавливается сливным люком вниз. Пресс-форма или корпус двигателя, проверенные на герметичность, транспортируются на платформе под смеситель, центруются относительно переходника сливного люка и подсоединяются к нему специальными устройствами. После этого в них создается разрежение, затем дистанционно открывается затвор смесителя и масса

сливается.

Процесс слива должен производиться оптимальным образом. При смешении компонентов протекают сложные физико-химические процессы:

- смачивание твердых частиц наполнителей жидкими компонентами с вытеснением воздуха с их поверхности и из пор;
- образование под воздействием силового поля частиц наполнителей адсорбционно-сольватных оболочек на их поверхности из макромолекул и надмолекулярных образований связующего и возникновение коагуляционных структур;
- усреднение состава и упорядочение в распределении частиц различных размеров в жидковязкой матрице;
- возможное начальное взаимодействие связующего с отверждающими добавками с постепенным возрастанием вязкости топливной массы.

От равномерности смешения компонентов (однородности топливной массы) зависят не только реологические свойства композиции, но и эксплуатационные характеристики готовых изделий.

Однородность топливной массы выявляется определением содержания одного или нескольких компонентов в достаточно малых пробах, которые отбираются из смесителя равномерно по всему объему. Мерой однородности принято считать средний квадратичный разброс S по содержанию выбранного компонента в пробах; он определяется по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - c)^2}{n - 1}}, \quad (3.1.1)$$

где c_i - содержание компонента в i -й пробе; c - среднее содержание компонента во всех пробах; n - число проб.

Чем выше неоднородность топливной массы, тем больше величина S . Величина S зависит не только от неоднородности состава за счет перемешивания, но также от аналитических неточностей и погрешности работы дозаторов.

Необходимо помнить, что достижение однородности по содержанию компонентов состава далеко не всегда сопровождается одновременным выравниванием реологических характеристик топливной массы, а также ФМХ готовых изделия, что видно из данных, показанных на рис.3.11.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что при смешении компонентов происходит не только чисто механическое их усреднение, протекают указанные выше сложные физико-химические процессы и формируется определенная структура топливной массы, которая затем еще усложняется на стадии отверждения и передается готовым изделиям. Время достижения минимума вязкости t_2 оказывается в 2-3 раза больше времени стабилизации состава топливной массы t_1

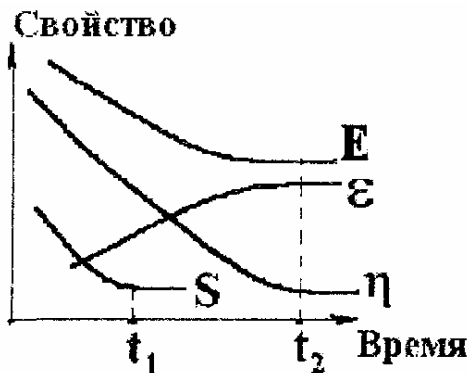


Рис. 3.11. Зависимость величины S вязко топливной массы η , относительного удлинения ϵ модуля E топлива от продолжительности смешения компонентов

Основными факторами, определяющими реологические свойства топливных масс, являются:

- содержание ПХА, АІ и других порошкообразных компонентов, то есть степень наполнения системы;
- гранулометрический состав (ГМС) и размер частиц окислителя (рис.3.12), А и других наполнителей;
- вязкость связующего (рис.1.2.18) и энергия активации его вязкого течения;
- температура и продолжительность операции смешения;
- наличие и характер поверхностно-активных веществ.

Для каждого конкретного состава топливной массы существует оптимальная степень наполнения, при которой она может удовлетворительно перерабатываться в изделия. Влияние дисперсности окислителя на вязкость топливной массы на основе полиэфирной смолы, метилакрилата и стирола, наполненной 64 об.% нитрата аммония, показано на рис.3.12 [15].

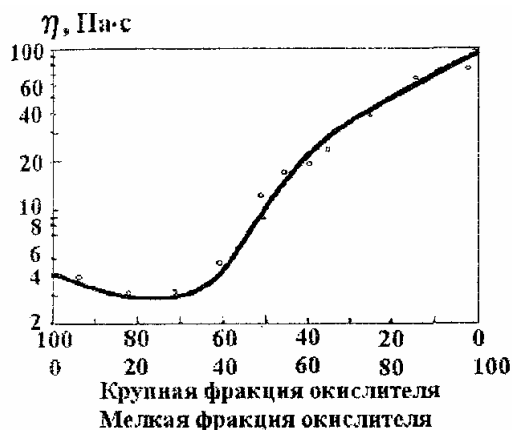


Рис.3.12. Влияние соотношения крупной и мелкой фракций окислителя на вязкость топливной композиции [15]

Состав топливной массы можно представить через объемные концентрации ее компонентов:

$$\varphi_T + \varphi_{ж} = 1 \quad (3.1.2)$$

где φ_T — объемная доля твердой фазы; $\varphi_{ж}$ — объемная доля жидкой фазы.

Связующее расходуется на заполнение пор в объеме твердой фазы $\varphi_{ж.пор}$, образование адсорбционно-сольватных слоев на поверхности частиц наполнителя $\varphi_{ж.ад}$ и жидковязких прослоек между ними, то есть свободного объема жидкости $\varphi_{ж.св}$, определяющего среднее расстояние между частицами:

$$\varphi_{ж} = \varphi_{ж.пор} + \varphi_{ж.ад} + \varphi_{ж.св} \quad (3.1.3)$$

Реологические свойства топливных масс зависят в основном от величины $\varphi_{ж.св}$; по этим прослойкам реализуется процесс течения топливных масс.

Поэтому для оптимизации ГМС используются двух-, трех-, четырехфракционные рабочие смеси ПХА различного соотношения с тем, чтобы мелкие частицы

заполняли поровое пространство между крупными частицами и вытесняли из него связующее в межчастичное пространство.

Следует иметь в виду, что наполнители СТТ (ПХА, АІ, октоген и другие) являются полифракционными. Каждая фракция, как правило, имеет достаточно широкий спектр размеров частиц, ее составляющих. Поэтому разработка теории плотности упаковки для таких фракций наполнителей связана с большими математическими трудностями.

Промышленность выпускает ПХА различных марок, например согласно [61]:

- влажный валовый (средний размер частиц - $d_{cp} = 210-230$ мкм),
- сухой модифицированный (содержание остаточной влаги 0,05%) марок Д-315+160 ($d_{cp} = 210-230$ мкм); Д-160 ($d_{cp} = 120-130$ мкм); К-700+500 ($d_{cp} = 530-550$ мкм);
- мелкокристаллический марки К-50 ($d_{cp} = 25-27$ мкм);
- высоко дисперсный марки РА ($d_{cp} = 8-12$ мкм) с удельной поверхностью $(6-10) \cdot 10^3$ см²/г,
- ультрадисперсный ($d_{cp} = 0,7-1,2$ мкм) с удельной поверхностью $(17-30) \cdot 10^3$ см²/г; он получается газофазным синтезом, методом сублимации, измельчением в бисерной мельнице в жидком носителе.

Если степень наполнения системы настолько велика, что адсорбционно-сольватные оболочки приходят в соприкосновение, то возникает сплошная структурная сетка и реологические свойства резко ухудшаются. Этот процесс еще больше осложняется при образовании сетки из частиц наполнителей при их непосредственном контакте.

Зависимость реологических свойств топливной массы от температуры смешения носит экстремальный характер. С повышением температуры вязкость топливной массы снижается; однако при этом могут начаться процессы отверждения с ухудшением реологических характеристик.

Зависимость вязкости от продолжительности смешения также экстремальна. На первой стадии вязкость уменьшается, так как протекают процессы равномерного распределения частиц наполнителя и оптимальная их укладка в жидкой матрице; затем η может повышаться из-за измельчения крупных частиц наполнителя и увеличения их поверхности, а также благодаря возможному начальному процессу отверждения системы.

Для установления оптимального температурно-пьеzo-временного режима процесса смешения необходимо решать систему реологических и кинетических уравнений на минимум по вязкости.

Задача оптимизации процесса смешения в аппарате типа «пьяная бочка» и автоматического управления им очень трудна. Гидродинамика потоков в нем не поддается строгому математическому описанию, адекватному натурным процессам. Это объясняется неоднородностью полей напряжения и сдвига, а также температурных полей по объему смесителя; при его сложном вращении так, например, скорость сдвига j в различных зонах аппарата находится в пределах $0,1-10$ с⁻¹, а температура топливной массы может превышать температуру воды в рубашке на 5-10°С. Физическое моделирование с использованием различных критериев подобия (гидродинамического, теплового и других) позволило получить информацию, которая, хотя и косвенно, но объективно оценивает процесс смешения, позволяет установить

критерий оптимизации и обеспечить возможность управления процессом смешения в автоматическом режиме.

Такая задача была решена и реализована на практике.

Решена и реализована также задача оптимизации процесса слива топливной массы в пресс-форму (корпус). Она заключается в том, чтобы с одной стороны, повысить производительность, сократить продолжительность операции слива, а с другой стороны, обеспечить требуемое качество (монолитность) зарядов (исключить прорыв воздуха из аппарата в формующую емкость) и минимизировать потери (остатки топливной массы в смесителе).

Для удобства и упрощения анализа процесс течения модельной топливной массы условно может быть разделен на 3 этапа:

- истечение топливной массы из модельного смесителя (рис. 3.13);
- течение топливной массы в массопроводе, связывающем смесители изложницей;
- заполнение изложницы.

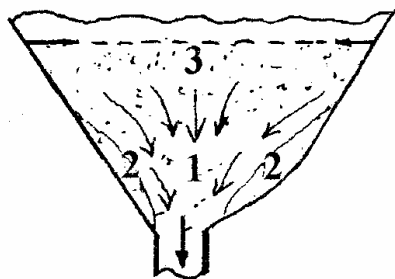


Рис. 3.13. Схема структуры потока модельной топливной массы при сливе из модельного объемного смесителя:

- 1 - активная зона потока;
- 2 - заторможенная зона потока;
- 3 - выравнивающая зона потока;

Из рис. 3.13 видна неравномерность течения топливной массы 3 смесителя. В зоне 1 наблюдается развитое нисходящее движение; в течение ослаблено торможением стенок; в зоне 3 течение направление основном от периферии к центру, благодаря чему "свободная" поверхность выравнивается и остается плоской. Затем, по мере приближения заторможенной зоне "свободная" поверхность начинает прогибаться вниз и в центре образуется воронка, которая быстро увеличивается и достигает выходного отверстия. Через воронку воздух прорывается в изложницу; при этом в заторможенной зоне потока остается некоторое количество топливной массы. Поэтому проводится регулируемый слив.

Общее давление (общий напор) $P_{\text{общ}}$ при сливе топливной массы из смесителя складывается из напора, создаваемого слоем массы над сливным патрубком P_p , и перепадом давления между смесителем и пресс-формой (корпусом) ΔP .

$$P_{\text{общ}} = P_p + \Delta P \quad (3.1.4)$$

P_p зависит от высоты (толщины) слоя топливной массы H и ее плотности ρ :

$$P_p = f(g, \rho, H). \quad (3.1.5)$$

$P_{\text{общ}}$ расходуется на входные потери $\Delta P_{\text{вх}}$ при сужении потока, поступающего в массопровод, и на поддержание установившегося течения в нем ΔP_{η} :

$$\Delta P_{\text{общ}} = \Delta P_{\text{вх}} + \Delta P_{\eta} \quad (3.1.6)$$

Зависимость потери напора от расхода $P(Q)$ при течении в массопроводе аномально-вязких систем, описываемых уравнением Оствальда де Виля, выражается сравнительно просто [70]:

$$P = K_1 \cdot \left[\frac{Q \cdot (n + 3)}{\pi R^3} \right]^{1/n} \cdot \frac{2L}{R}, \quad (3.1.7)$$

а для систем с пределом текучести (Балкли-Гершеля) существенно усложняется, так как параметр P может одновременно входить в несколько слагаемых и сомножителей [70]:

$$Q = \frac{\pi R^3}{n + 3} \cdot \left(\frac{\tau_c}{K_1} \right)^n \cdot \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau_c} \right)^{n+1} \left[1 + \frac{2}{(n + 2)} \cdot \frac{\tau_0}{\tau_c} + \frac{2}{(n + 1) \cdot (n + 2)} \cdot \left(\frac{\tau_0}{\tau_c} \right)^2 \right];$$

$$K_1 = \frac{\eta^*}{j^{(1-n)/n}}; \quad \tau_c = P \cdot \frac{R}{2L}; \quad P = \frac{2L \cdot \tau_c}{R}, \quad (3.1.8)$$

где: R - радиус массопровода;

L - длина массопровода;

n, K_1 , - реологические константы (см. уравнения (1.2.1, 1.2.2) в разделе 1.2.1);

τ_0 - условный предел текучести;

τ_c - напряжение сдвига на стенке массопровода.

Зависимость $P(Q)$ может быть установлена решением дифференциальных уравнений или математической обработкой опытных данных, полученных на модельном смесителе.

На характер течения топливной массы при заполнении пресс-формы (корпуса) большое внимание оказывают: расположение заливочной горловины, конфигурация их внутренней поверхности, поперечные размеры и геометрическая форма иглы (цилиндрическая, звездообразная и другие).

При расположении узла заливки в центральной части пресс-формы (корпуса) течение топливной массы начинается по игле и протекает в целом более равномерно, чем при эксцентрическом его расположении. В последнем случае конструктивные особенности иглы не позволяют осуществлять процесс заливки в центральной части пресс-формы (корпуса). Поэтому первые порции топливной массы накапливаются сначала в зоне слива, а затем начинается их переток в противоположный сектор, так как новые порции внедряются в нижележащие. Линии раздела в противоположащих полу сечениях оказываются на существенно разной высоте. Это явление должно быть сведено к минимуму, особенно при изготовлении двусоставных зарядов с поперечной границей раздела.

При изготовлении крупногабаритных зарядов, масса которых превышает единую загрузку смесителя, используется так называемый контейнерный способ с разделением фаз смешения и формования. Для этой цели в США используются не только передвижные контейнеры, но и передвижные смесители [71-73]. Они имеют планетарные мешалки и съемный корпус с рубашкой. Корпус смесителя устанавливается на платформу или автотранспорт, завозится в здание подготовки свя-

зующего, которое в него сливается. Затем он транспортируется в здание получения топливной массы, подводится под головку смесителя и с помощью гидроцилиндра поднимается к верхней крышке, на которой закреплены мешалки. К корпусу подсоединяются все коммуникации и дистанционным управлением в 2-3 приема с перемешиванием загружается рабочая смесь порошков (ПХА с негорючими добавками). После загрузки всех компонентов осуществляется их смешение при $P_{ост} = 20-30$ мм рт.ст. в течение 1-2 ч при $60 \pm 2^\circ\text{C}$ [72]. По окончании смешения корпус отсоединяется от головки смесителя, закрывается крышкой и транспортируется на фазу формирования изделий (в здание, где в шахтах размещаются пресс-формы или корпуса двигателей). При использовании нескольких установок смешения можно обеспечить непрерывную подачу топливной массы на эту фазу.

Роль смесителя и одновременно передвижного контейнера могут выполнять и аппараты типа С-5 [13, 43, 66, 69] при установке их на платформе или автотранспорте, с помощью которых они передвигаются в здание формирования.

Топливная масса сливается последовательно из нескольких смесителей, работающих по специальному графику, в пресс-форму или корпус, которые располагаются в шахтах, то есть осуществляется процесс порционного формирования. В этих же шахтах проводится и процесс отверждения изделий.

Наряду с совершенствованием смесителей периодического действия интенсивно разрабатывались и разрабатываются непрерывные, высокопроизводительные и более безопасные методы смешения компонентов.

Эти смесители, основанные на новых принципах перемешивания, обеспечивают малую загрузку аппаратов, что особенно важно при получении и переработке высокоэффективных составов СТТ с повышенной чувствительностью; например смешение в поле центробежных сил, пользование методов вибрации, аэросмешение (пневмосмешение), струйное смешение в жидком инертном носителе [55, 72, 73].

В качестве примера на рис. 3.14 приведена схема пневматического смесителя. Смеситель представляет собой пористую трубу из легированной стали с размером пор 15 мкм.

Жидкие и твердые компоненты в определенном соотношении подаются в аппарат, где под действием сжатого воздуха происходит их турбулентное перемешивание и транспортировка вдоль трубы, откуда смесь поступает в центробежный сепаратор и отделяется от воздуха. Топливная масса перемещается со дна сепаратора в изложницу через щель, предназначенную для окончательного вакуумирования состава.

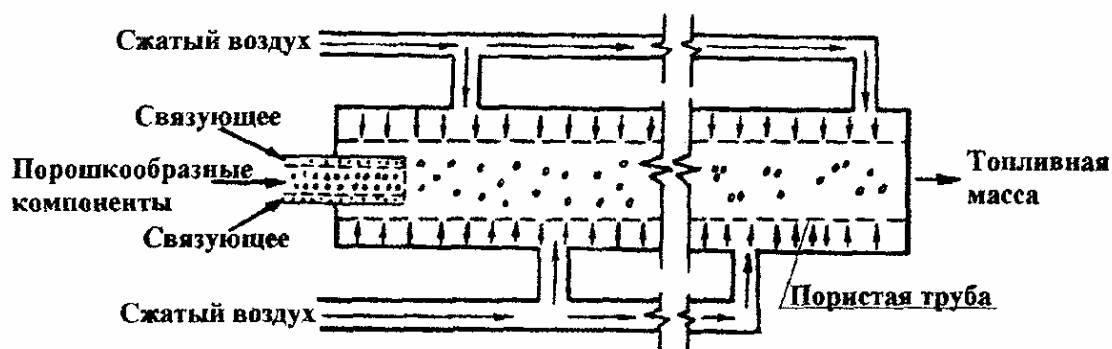


Рис.3.14. Схема пневматического смесителя непрерывного действия [72, 73]
Производительность пневматического смесителя - до 2,2 т/ч при его единовременной загрузке примерно 400 г [72, 73].

3.1.1. Особенности приготовления топливной массы и формования методом свободного литья изделий СТТ на пластизольной основе и пастообразных топлив

Остановимся кратко на особенностях производства методом свободного литья СТТ на пластизольной основе и пастообразных топлив (ПТ).

Связующим веществом в пластизольных составах является не пластифицированный каучук, а *пластизоль*, то есть дисперсия твердых частиц пастообразующего полимера (сополимера) в жидких пластификаторах.

Размеры частиц полимера (сополимера) могут быть от десятых долей до десятков микрометров. Они практически не набухают в пластификаторе при температуре смешения и образуют текучие технологические пасты, в которые можно вводить большое количество порошкообразных наполнителей.

При повышении температуры пластизоль переходит в *пластигель* за счет процессов интенсивного набухания и в конечном итоге образует твердотопливный блок. В идеальном случае никаких химических реакций на стадии отверждения не протекает.

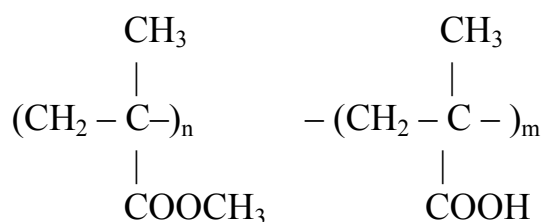
СТТ на пластизольной основе имеют некоторые преимущества по сравнению с классическими составами:

- малые величины тепловых эффектов и усадки изделий при отверждении; поэтому они изотропны по структуре и свойствам и лишены локальных напряжений;
- кратковременность процесса отверждения из-за отсутствия химических реакций, а, следовательно, и всего цикла изготовления зарядов;
- возможность использования в таких составах мощных взрывчатых веществ и горючих высокоэнергетических порошкообразных компонентов из-за хороших технологических свойств топливных масс и их способности воспринимать большое количество наполнителя, а также из-за малого времени отверждения.

Некоторые типы пластизольей приведены в табл.3.3.

Однако СТТ на пластизольной основе имеют недостатки, в частности, сравнительно невысокий уровень ФМХ, поэтому целесообразно использовать сополимеры, содержащие небольшое количество функциональных групп, способных принимать участие в химических реакциях отверждения.

Таким образом, некоторая часть преимуществ этих систем теряется. Примером таких систем может служить пластизоль на основе сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой [74]:



Он отверждается с помощью реакции карбоксильных групп с эпоксидными смолами, оксидами металлов и другими отверждающими агентами.

Недостаток пластизольей на основе поливинилхлорида - высокая температура гелеобразования (не ниже 110-120°C).

Особенностью пастообразующих полимеров является большая величина их молекулярной массы (150000 и более). Возможность переработки таких композиций методом свободного литья обеспечивается тем, что их реологические характеристики определяются не величиной молекулярной массы полимера, а размером и количеством дисперсных частиц и их поверхностными свойствами.

Таблица 3.3

Некоторые составы пластизолов [74] :

Пастообразующий полимер (сополимер)	Дисперсионная среда
Поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида	Алкилфталаты, хлорированные углеводороды и другие
Нитроцеллюлозы	Алкилфталаты, эфиры глицерина, эфиры
Сополимеры акрилонитрила	Алкилфталаты, эфиры глицерина, эфиры гликолей и другие
Сополимеры эфиров акриловой кислоты	Алкилфталаты, эфиры глицерина, эфиры гликолей и другие

Одно из важнейших свойств пластизоля - его "живучесть", то есть способность сохранять на заданном уровне реологические свойства в период его получения и переработки. Необходимый уровень живучести обеспечивается применением пластификаторов с пониженной диффузионной активностью и полимеров, имеющих температуру стеклования выше температуры переработки.

Форма, размеры и поверхностные свойства полимерных частиц обеспечиваются на стадиях полимеризации, выделения полимера из реакционной массы и сушки частиц в распылительной сушилке, где происходит "оплавление" (уплотнение) их поверхностного слоя.

Таким образом, этапы получения *СТТ на пластизольной* основе следующие:

- получение пастообразующего полимера (сополимера);
- получение пластизоля - дисперсии пастообразующего полимера (сополимера) в пластификаторе. На стадии пастообразования вязкость системы изменяется сложным образом: в начале она уменьшается за счет диспергирования агломератов частиц и равномерного распределения пластификатора, а затем начинается рост вязкости до определенного уровня благодаря частичному набуханию полимера и уменьшению доли свободного пластификатора. Образующиеся однородные текучие пасты способны сохранять реологические свойства на заданном уровне в течение длительного времени и воспринимать большое количество наполнителей;
- введение порошкообразных наполнителей; смешение компонентов (получение топливной массы);
- формование изделий методом свободного литья;

- отверждение изделий;
- завершающие операции.

Особенность получения *пастообразных топлив* заключается в относительной простоте технологического цикла и возможности их изготовления и снаряжения объектов на месте старта.

Ниже, в качестве примера, приводится модельный состав ПТ (масс.%):

углеводород - 14, ПХА - 69,8 , А1 - 15 , желатинирующая добавка - 1 , ПАВ – 0,2. Технологический цикл состоит из следующих операций:

- перевод керосина в гелеобразное состояние с помощью желатинирующей добавки и ПАВ (смешение компонентов при определенной температуре в течение ~ 30 мин) с образованием пространственной сети счет водородных связей;
- смешение геля с алюминиевым порошком;
- введение ПХА в 2-3 приема и смешение в течение ~ 1 ч нормальной температуре;
- заливка ПТ в камеру (корпус) двигателя (при организации рабочего процесса по типу РДТТ) или в бак ЖРД.

Однако при компоновке составов ПТ предъявляются высочайшие требования к степени дисперсности компонентов, вязкости дисперсионной среды и величинам плотностей компонентов, так как от этих факторов зависят агрегативная и седиментационная устойчивость системы.

Скорость оседания частиц $V_{осед}$ прямо пропорциональна плотностям $\Delta\rho$ частиц и среды, обратно пропорциональна вязкости среды η и пропорциональна квадрату радиуса частиц r^2

$$V_{осед} = 2 \cdot g \cdot \Delta\rho \cdot r^2 / 9 \cdot \eta \quad (3.1.9)$$

Пастообразные ракетные топлива (ПРТ) не должны расслаиваться действием гравитационного поля и перегрузок пускового периода.

Это - тиксотропные, аномально-вязкие системы, структуру которых можно механически разрушить и снизить вязкость ~ до η) загущенной дисперсионной среды, поэтому ПРТ можно перекачивать и заливать в корпус двигателя или бак.

После снятия нагрузки структура системы восстанавливается и повышается до исходного уровня. При нормальных условиях ПРТ можно хранить длительный срок.

3.2. Приготовление топливной массы и формование изделий СТТ методом литья под давлением [13,43,66]

Методом литья под давлением (шнекованием) могут перерабатываться топливные массы, которые имеют следующие характеристики: $\eta = 10^3 - 10^5$ Па с; $\tau_0 = 0,5 - 6,0$ кПа; $K_p < 0,3$.

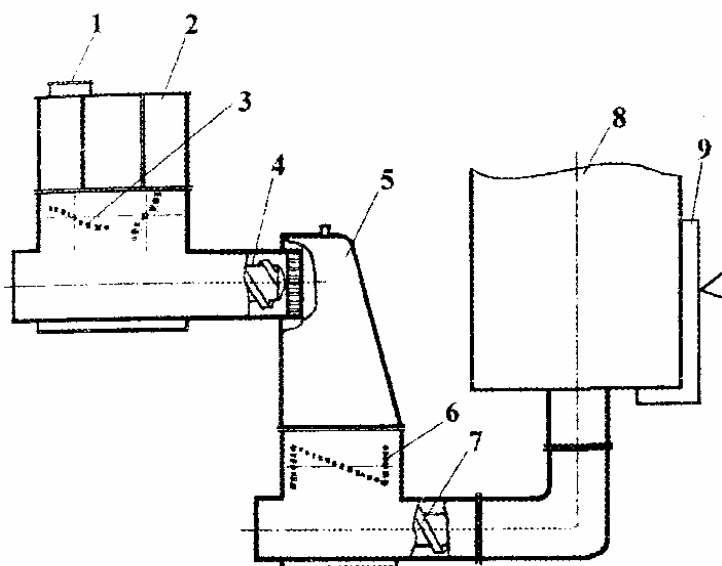


Рис.3.15. Схема аппарата СНД [13,43.66]:

- 1 - загрузочный люк;
- 2 – корпус предварительного смесителя с бункером;
- 3 - мешалки;
- 4 - шнек;
- 5 - вакуумная камера;
- 6 - вакуумный смеситель;
- 7 - напорный шнек;
- 8 - пресс-форма (корпус РД);
- 9 - опора.

Для получения и переработки таких топливных масс используется смеситель непрерывного действия (СНД), схема которого показана на рис.3.15.

СНД состоит из предварительного смесителя с бункером 2, имеющим загрузочный люк 1 для подачи компонентов или предварительно подготовленной топливной композиции.

В нижней части корпуса находится продольное окно, соединяющееся с Цилиндрическим каналом, в котором располагается шнек предварительного смесителя 4; в нем топливная масса подвергается интенсивной Дополнительной механической обработке. При этом топливная масса передвигается вдоль оси шнека, перемешивается, нагревается или охлаждается, а затем через решетку, установленную в конце канала, подается в вакуумную камеру 5 и вакуумный смеситель 6. В них создается разрежение, благодаря чему из топливной массы удаляются воздух и другие газообразные вещества.

Корпус предварительного смесителя снабжен рубашкой, в шнеке имеется полость для водяного обогрева (охлаждения) топливной массы.

Вакуумный смеситель по конструкции аналогичен предварительному, но отличается меньшими размерами. Он также имеет рубашку, а в шнеке - полость для подачи технологической воды. Патрубок шнека вакуумного смесителя заканчивается переходником, к которому подсоединяется пресс-форма (корпус двигателя). Из этого смесителя топливная масса с помощью шнека нагнетается в пресс-форму (корпус) [13, 43, 66].

В рубашки корпусов смесителей и в полости шнеков подается вода заданной температуры. Датчики, установленные в боковых стенках корпусов, перед решеткой канала предварительного смесителя и в переходнике вакуумного смесителя, подсоединены к линиям вторичных приборов.

Устанавливаются пределы колебаний температуры топливной массы (для каждого конкретного состава) во всех контролируемых точках.

Таким образом, в аппарате СНД совмещаются операции смешения компонентов, вакуумирования топливной массы и ее нагнетания в пресс-форму или кор-

пус двигателя, которые могут располагаться горизонтально или вертикально. Наиболее организованный фронт течения топливной массы реализуется при вертикальном их расположении и подаче топливной массы снизу вверх.

Формование изделий осуществляется в нестационарных, неизотермических условиях и является многопараметрическим процессом, поэтому не поддается строгому математическому моделированию. Это подтверждается данными, приведенными на рис. 3.16 и 3.17.

Для модельных масс различного состава (1, 2, 3) показаны зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига, а также величин τ_0 от времени термостатирования масс. По изменению последнего параметра во времени можно оценить "живучесть" композиции, возможную продолжительность непрерывной операции формования, а также определить массу изделия, которое может быть получено из данной композиции (при известной производительности аппарата СНД).

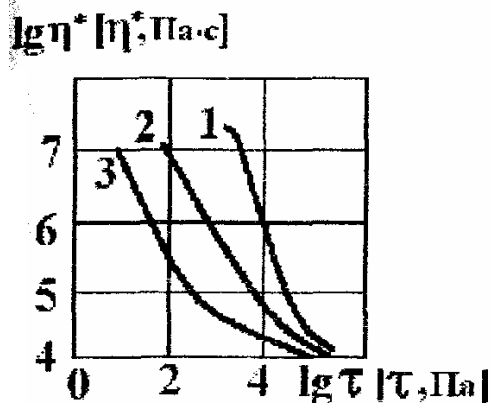


Рис.3.16. Зависимость эффективной вязкости модельных масс от напряжения сдвига ($T=50^\circ\text{C}$)

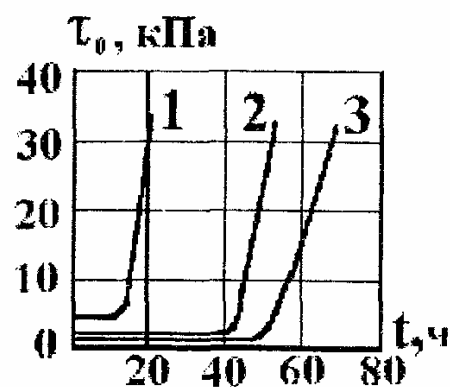


Рис. 3.17. Зависимость предела текучести от времени термостатирования ($T=50^\circ\text{C}$)

Исходные величины τ_0 и примерный индукционный период для модельных масс 1, 2, 3 составляют:

Состав	τ_0 , кПа	Индукционный период, ч
1	3,0-5,0	~ 15
2	0,5-1,0	~ 40
3	0,2 - 0,5	~ 45

При $\tau \approx 100$ кПа величины $\eta_1 \approx \eta_2 \approx \eta_3 \approx 10^4$ Па с, то есть уровень вязкости всех масс примерно одинаков и их поведение в напорном шнеке вакуумного смесителя будет идентичным.

Однако при течении в пресс-форме (корпусе), особенно при больших их габаритах, напряжения сдвига несоизмеримо ниже и неравномерны по объему массы, поэтому величины вязкости по своду формируемого изделия будут существенно различаться. Этому способствует также градиент температуры по своду, что видно из рис. 3.18.

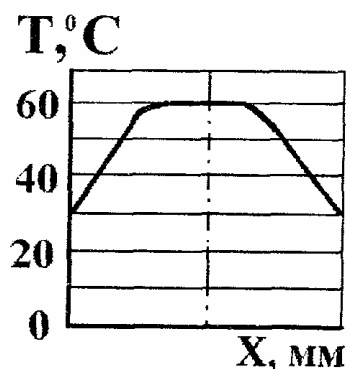


Рис.3.18. Изменение температуры модельной массы по своду формуемого изделия:
 $T_{\text{ср-об}} \approx 40 - 45^\circ\text{C}$; $T_{\text{м}} \approx 25 - 30^\circ\text{C}$

При длительном формовании крупногабаритных изделий слои массы, прилегающие к стенкам пресс-формы (корпуса) охлаждаются, тогда как в срединных слоях температура длительное время остается на том уровне, с которым она поступала в изложницу; разница температур ($\Delta T_{\text{м}}$) может достигать $25-30^\circ\text{C}$, вследствие чего изменяются и реологические свойства.

Наиболее благоприятны характеристики массы 3 (по уровню η^* и τ_0), также по индукционному периоду. Поэтому из композиции 3 получить изделия с массой в четыре раза большей, чем из композиции 1 при неизменной производительности аппарата СНД.

Таким образом, для оптимизации процесса формования необходимо решать комплекс проблем, связанных с реологическими свойствами топливных масс, теплообменными процессами, гидродинамикой потоков в различных зонах оборудования, возможностью протекания процессов отверждения и другими. В связи с этим проводилось и проводится физическое моделирование с использованием соответствующих критериев подобия.

Однако возникают осложнения при оценке поведения поверхностных слоев топливной массы ("свободной" поверхности) при входе в пресс-форму (корпус) и течении в них. Поэтому кроме физического моделирования используют методы визуального наблюдения за процессом через прозрачные окна на крышке или боковой поверхности модельной изложницы. Кроме того, производят фото- и киносъемку, используют разноцветные модельные массы; после отверждения изделие разрезают в продольном и поперечном направлениях и устанавливают место расположения различных порций массы.

Следует также подчеркнуть, что характер образования потока и течения топливной массы в изложнице зависит и от геометрии входного узла, по которому она поступает, особенно в случае изготовления зарядов с каналом, так как при этом требуются приспособления для закрепления в нем иглы.

По окончании заполнения пресс-формы или корпуса и отключения установки изложница дистанционно отсоединяется от аппарата СНД и транспортируется на фазу отверждения изделий; таким образом, установка работает непрерывно в период изготовления одного изделия, затем подсоединяется новая изложница и процесс продолжается.

На фазе изготовления топливной массы и формования зарядов методом ли-

тля под давлением используются автоматизированные системы управления технологическими процессами (АСУТП).

Основное назначение фазы - получить монолитный однородный по химическому составу, скорости горения и физико-механическим свойствам заряд. Для этого необходимо обеспечить стабильное заданное процентное соотношение всех компонентов топлива, строго определенную загрузку (уровни) топливной массы в смесителях, температуру топливной массы и другие параметры. Важнейшие требования при этом - безопасность ведения процесса и надежность работы оборудования, а также эффективные экономические показатели процесса.

АСУТП должна обеспечивать выполнение основной задачи при минимальном участии человека в процессах сбора, обработки и передачи информации, в оперативном ведении процесса и абсолютном исключении участия человека в выполнении операций, сопряженных с опасностью для его жизни.

К основным узлам технологического комплекса относятся системы дозирования рабочей смеси порошков и жидковязких компонентов и аппарат СНД.

Состояние процесса характеризуется текущими значениями технологических параметров и вычисляемых показателей. Контролируются и регулируются температура, давление, уровни топливной массы в смесителях, вакуум и другие.

АСУТП является многофункциональной системой и решает комплекс задач:

- централизованный контроль технологического процесса;
- стабилизацию оптимального химсостава топлива;
- регулирование загрузки смесителей;
- стабилизацию температурного режима;
- оптимизацию загрузки смесителей в конце процесса формования;
- автоматический сбор и обработку данных по надежности работы;
- программное управление установкой;
- распознавание предаварийных ситуаций. Функционирование АСУТП обеспечивает:

- требуемую точность регулирования и контроля основных параметров технологического процесса;
- повышение безопасности процесса изготовления зарядов;
- повышение производительности и надежности технологического процесса.

3.3. Приготовление топливных масс и формование изделий СТТ методом проходного прессования [4,13,15,71]

Методом проходного прессования могут перерабатываться топливные массы, которые имеют следующие характеристики: $\eta^* = 10^6 \div 10^{11}$ Па с.

СТРТ могут готовиться на основе термопластичных связующих (полистирол, поливинилбутираль и других), а также на основе различных отверждаемых в изделиях каучуков (например, дивинилнитрильных СКН-18, СКН-26 и других) [13].

Смесевые композиции аэрозольного пожаротушения и фейерверочные составы, перерабатываемые проходным прессованием, в качестве связующих могут содержать различные производные эфиров целлюлозы, каучуки, термоэластопласты и другие полимеры.

Подготовка исходных компонентов аналогична таковой для литьевых СТТ. Особенно тщательно готовят неорганические окислители (сушка, измельчение, фракционирование, получение рабочей смеси порошков заданного фракционного состава).

Смешение компонентов начинается с получения смеси связующего с инертными добавками (металлическим порошком, модификаторами горения, инертными пластификаторами и другими).

Смесители имеют термостатирующую рубашку для нагревания смешиваемых материалов до 40-60°C.

После тщательного смешения связующего с добавками в композицию частями добавляются окислители (перхлораты калия или аммония, нитраты калия, аммония и другие) и взрывчатые вещества [4].

Смешение может осуществляться в горизонтальных смесителях с нижним выгрузочным шнеком, в двухчервячных экструдерах [4], в периодически действующих мешателях типа Вернер-Пфлейдерер [13, 15] (см. рис.2.2.5) или в смесителях типа «Бекен», предварительном смесителе аппарата СНД (рис. 3.15).

Окончательно смешивать композиции можно и на вальц-аппаратах [13].

Для формования изделий могут использоваться различные аппараты: гидравлические прессы, шнек-прессы, горизонтальный пресс порционного формования ПГФ-200 (рис. 3.19) [13], двухчервячный экструдер, экструзионный пресс [4, 15], показанный на рис.3.20.

Особенность фазы формования СТТ, в отличие от пироксилиновые баллистических композиций, состоит в обязательной необходимости проведения процесса под вакуумом для удаления воздуха и летучих веществ.

Таблетка полуфабриката, полученная с непрерывнодействующих вальцов, подогретая до 80°C, из вакуумного бункера-дозатора 5 (рис.3.19) загружается под поршень 4 прессы. Поршень в это время находится крайнем левом положении, автоматически открывается нижний клапан вакуум-затвора, и таблетка через загрузочную щель подается под поршень прессы.

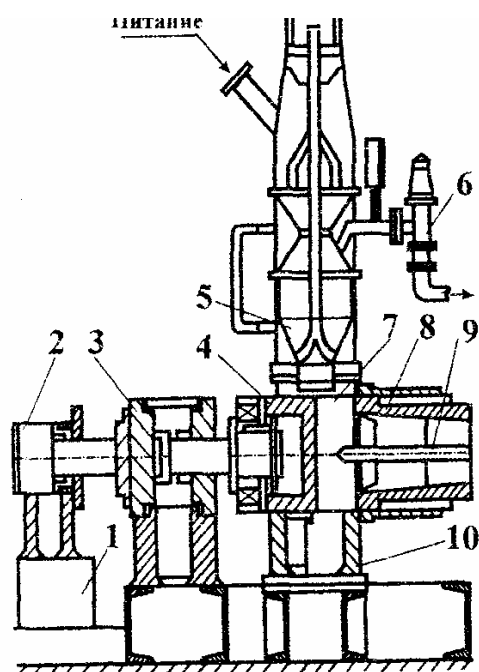


Рис 3.19. Схема аппарата ПГФ-200 [13]:

- 1 - емкость;
- 2 - гидроцилиндр;
- 3 - опорное устройство поршня;
- 4 - поршень;
- 5 — дозирующее устройство;
- 6 - вакуумное устройство;
- 7 - уплотнительное устройство;
- 8 - раструбный пресс-инструмент;
- 9 - игла;
- 10-опора.

Поршень после некоторой выдержки при помощи гидроцилиндра 2 проталкивает таблетку в прессующую форму 8, а затем возвращается в начальное положение, и цикл повторяется. Производительность ПГФ-200 составляет 200 кг/ч, усилие прессования - 15-20 МПа. Диаметр получаемых изделий - до 350 мм [13].

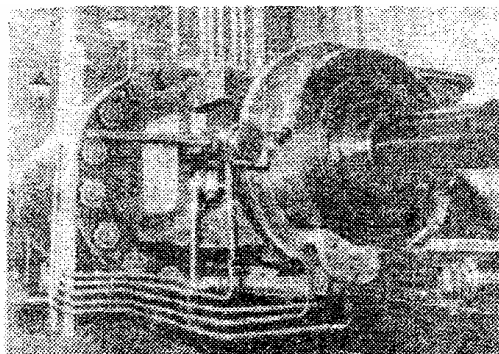


Рис. 3.20. Экструзионный пресс для формирования СТТ методом проходного прессования [15,71]

Вальце-гидропрессовый метод [13] позволяет получать периодическим способом изделия диаметром от 25 до 60 мм из композиций типа ППК, ППЛ (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Составы некоторых СТТ, перерабатываемых в изделия проходным прессованием

Компонент	Условное наименование топлива, содержание компонентов, мас.%		
	ППК [13]	ППЛ-2 [13]	АМТ[15]
KClO_4	80,0	-	-
NH_4ClO_4	-	80,0	-
NH_4NO_3	-	-	83,0
Каучук Буна-S	7,0	-	-
Каучук СКН-26	-	6,5	-
Синтетический каучук	-	-	10,0
Полистирол	8,5	-	-
Сополимер стирола с акрилонитрилом СН-1	-	8,2	-
ДБФ	4,5	4,4	-
Вазелин	-	0,9	-
Пластификатор.			2,0
Отверждающие и катализирующие добавки			3,0
Сажа	-	-	2,0
Удельный импульс, кгс·с/кг	176	218	190

Смешение компонентов в этом случае осуществляется в смесителе типа Вернер-Пфлейдерер, затем порошкообразная масса с влажностью до 5 мас. % поступает на периодически действующие вальцы, где превращается в полотно, из которого формируют рулон диаметром по размеру изложницы гидравлического пресса. Рулон нагревают до 75-80°C, загружают в изложницу гидропресса и под давлением 7,5 - 8,5 МПа через формующие втулки получают шашки, которые разрезают на требуемую длину.

Вальце-шнек-прессовый метод [13] использует смешение компонентов в двухвальных смесителях с нижним выгрузочным шнеком. Полученный полуфабрикат шнековым транспортером передается на непрерывно действующие вальцы, с которых таблетка шнековым транспортером направляется в бункер с вакуумным затвором и далее в формующий шнек-пресс Ш-4 с раструбным пресс-инструментом. Полученные шашки диаметром до 250 мм режутся пневмоножом на требуемую длину.

3.4. Отверждение и охлаждение изделий СТТ [13,15,66, 72]

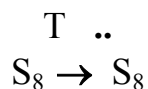
Отверждение изделий СТТ проводится термостатированием при температуре, как правило, не превышающей 80°C, и при давлении 2-3 МПа [66]. Это самая длительная операция производственного цикла. Ее продолжительность составляет 70-80% всего времени изготовления зарядов и может достигать 25 сут. и даже более. На этой стадии завершается формирование структуры и физико-механических характеристик изделий в результате протекания, как химических реакций, так и различных физико-химических процессов. Сократить продолжительность операции можно было бы повышением температуры, однако верхний предел $T_{\text{отв}}$ ограничивается как возможностью начала разложения какого-либо компонента и топлива целом, что увеличивает потенциальную опасность производства, так и предельным давлением, на которое рассчитаны изложницы - оно повышается с ростом температуры. Поэтому для каждой конкретной системы устанавливаются оптимальные температурно-временные условия, при которых химические реакции и физико-химические процессы достигают нужной глубины, а побочные процессы (деструкция, разложение компонентов и другие) не развиваются или протекают в минимальной степени, так как они приводят к ухудшению ФМХ и снижению гарантийных сроков хранения (ГСХ) зарядов.

Задача заключается в том, чтобы в минимальное время и в безопасных условиях получить изделия с необходимой полнотой отверждения и однообразием ФМХ по всему объему заряда. Для получения таких изделий следует в каждом конкретном случае устанавливать наиболее целесообразное сочетание отверждающих агентов и оптимальных условий отверждения. Для того чтобы сознательно управлять процессом отверждения и направленно регулировать ФМХ изделий необходимо прежде всего знать механизм тех химических реакций, которые протекают на этой фазе.

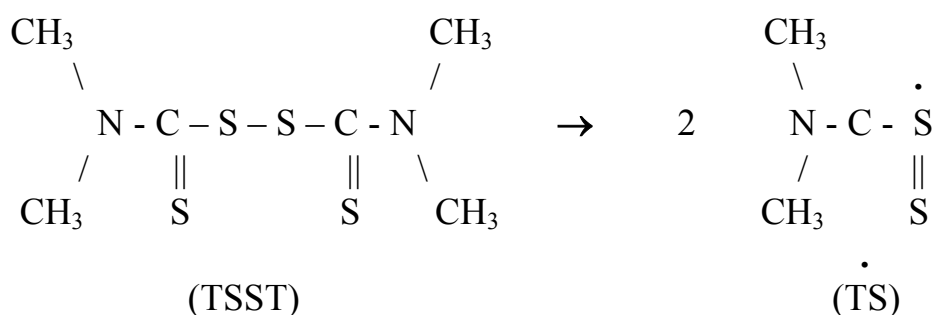
Процесс отверждения во многом зависит от вида и количества отверждающих добавок, к которым предъявляются высокие требования, например малая активность при температурах получения и переработки топливной массы с тем, чтобы была обеспечена необходимая ее "живучесть"; достаточно высокая активность

при $T_{\text{отв}}$, обеспечивающая завершение химических реакций и необходимый уровень ФМХ изделий, протекание процессов отверждения с минимальным тепловым эффектом, небольшой усадкой и без выделения газообразных продуктов, и другие.

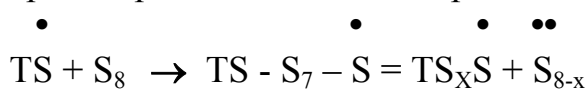
Отверждение ненасыщенных эластомеров часто производится с использованием серы, применение которой основано на возможности разрыва ее циклической молекулы при повышенных температурах с образованием свободного радикала:



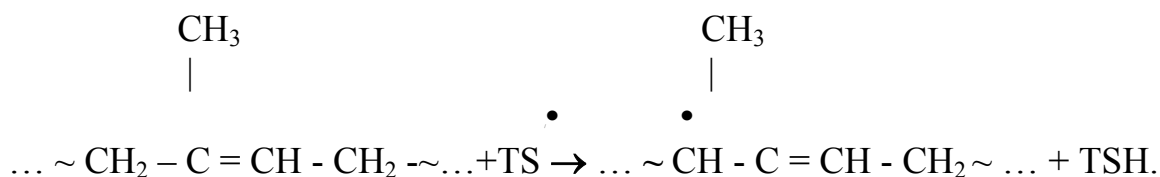
Для ускорения процессов вулканизации и снижения температуры при использовании серных систем отверждения применяются специальные вещества - ускорители и активаторы. Типичным органическим ускорителем является тиурам (тетраметилтиурамдисульфид), молекулы которого при повышенной температуре распадаются на свободные радикалы:



При взаимодействии продуктов распада тиурама с серой образуются активные, серосодержащие свободные радикалы:



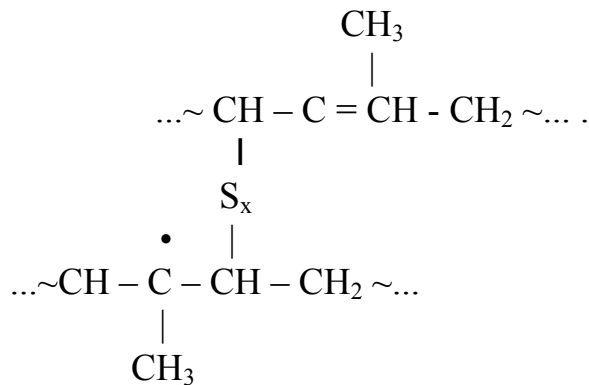
При взаимодействии этих радикалов с молекулой каучука протекает реакция дегидрогенизации и образуется макрорадикал:



каучук

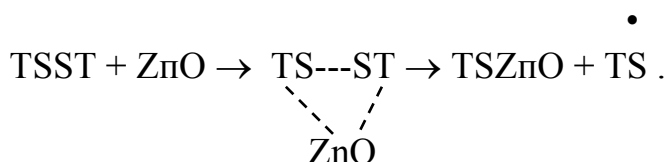
Возможность реакции дегидрогенизации обусловлена повышенной подвижностью атомов водорода группы $=\text{CH}_2$ в результате влияния электронодонорного заместителя ($-\text{CH}_3$).

В конечном итоге многостадийного процесса взаимодействия активного макрорадикала, свободных радикалов $\text{TS}\cdot$, $\text{TS}_x\text{S}\cdot$, $\text{S}_{8-x}\cdot$ с неактивной молекулой каучука происходят процессы макромолекул с образованием сульфидного мостика [74], например:



Приведенная схема не исчерпывает многообразие реакций, протекающих при отверждении с использованием серной системы.

При активации тиурама оксидами металлов образуется комплекс, распадающийся с образованием TS^\bullet радикала:

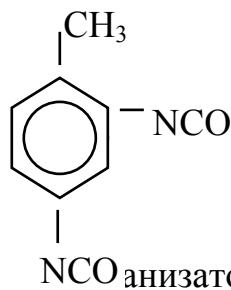


Радикал TS^\bullet в свою очередь, принимает участие в реакции вулканизации. Вулканизацию каучуков можно проводить как в присутствии свободной серы, так и без нее. Для этой цели применяются тиурамы, органические и неорганические пероксиды, оксиды металлов и другие соединения.

Каучуки, которые содержат функциональные группы: $-\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $-\text{SH}$ и другие, могут вулканизоваться эпоксидными смолами, которые характеризуются наличием циклов $-\text{CH}-\text{CH}_2$



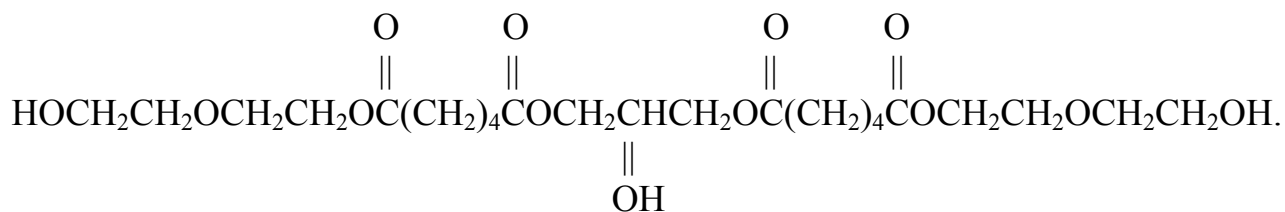
отличающихся высокой реакционной способностью по отношению к указанным соединениям. Реакционно-способными веществами являются также: толуилендиизоцианат и гексаметилендиизоцианат $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$. Они реагируют с различными



соединениями, содержащими подвижные атомы водорода, что может привести как к удлинению цепей макромолекул, так и к образованию поперечных сшивок.

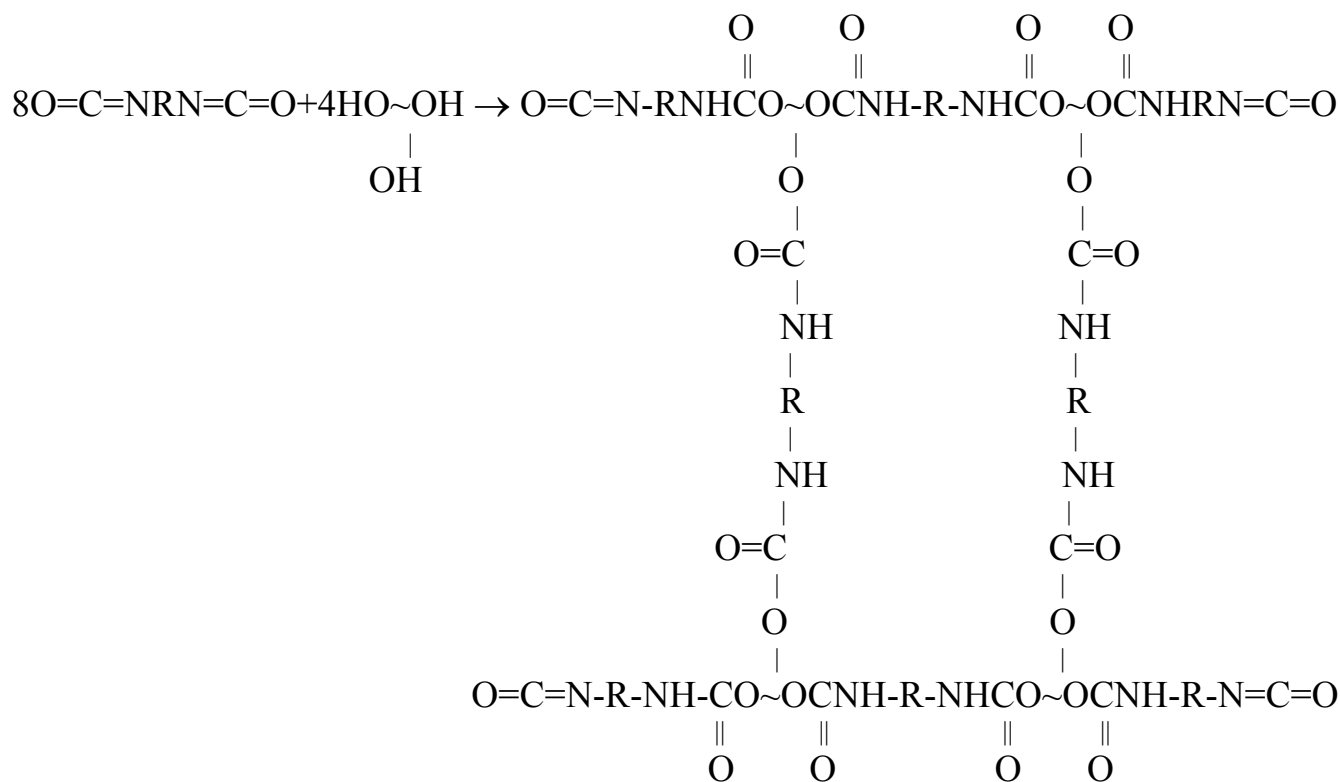
Диизоцианаты применяются, главным образом, для вулканизации гидроксилсодержащих полиэфиров с образованием линейных и сшитых полиэфируретановых каучуков.

NCO анизаторы полиуретановых эластомеров можно получать одно- или двухстадийным методом. При использовании одностадийного метода реакционная смесь состоит из разветвленного полиэфира, полученного, например, из диэтиленгликоля, глицерина и адипиновой кислоты:



Этот эфир можно условно обозначить следующим образом: $\text{HO} \sim \text{OH}$

При взаимодействии полиэфира с диизоцианатами протекают реакции с образованием уретановых групп; это сопровождается как удлинением цепи, так и образованием поперечных сшивок, что схематично показано ниже. К важнейшим характеристикам вулканизатов относятся концентрация поперечных связей и молекулярная масса (M_c) отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными сшивками. Чем больше M_c , тем реже сетка полимера.



Приведенные выше реакции образования сшитого полиуретанового каучука не исчерпывают всех возможных вариантов.

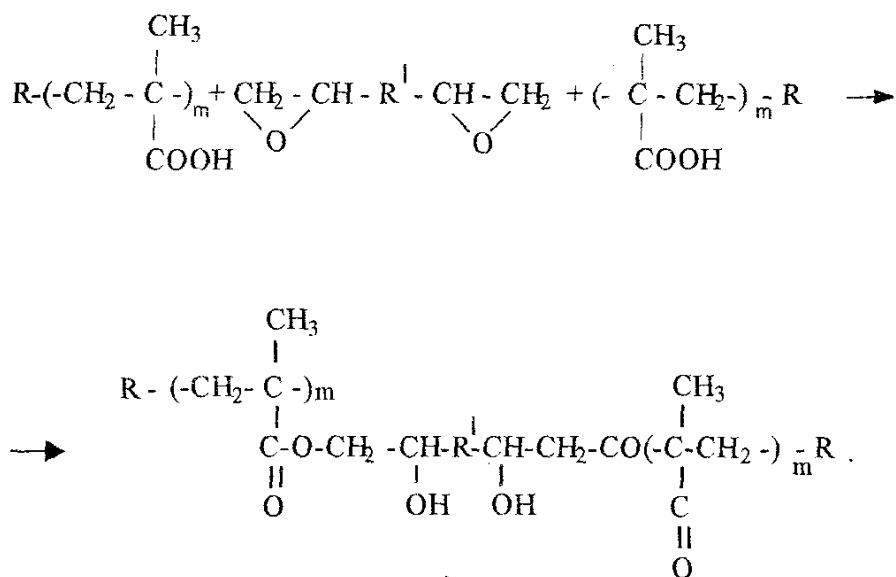
Обратим внимание лишь на возможность взаимодействия изоцианатов с водой и органической кислотой, так как наличие этих веществ в топливной массе приводит к ухудшению ФМХ изделий.



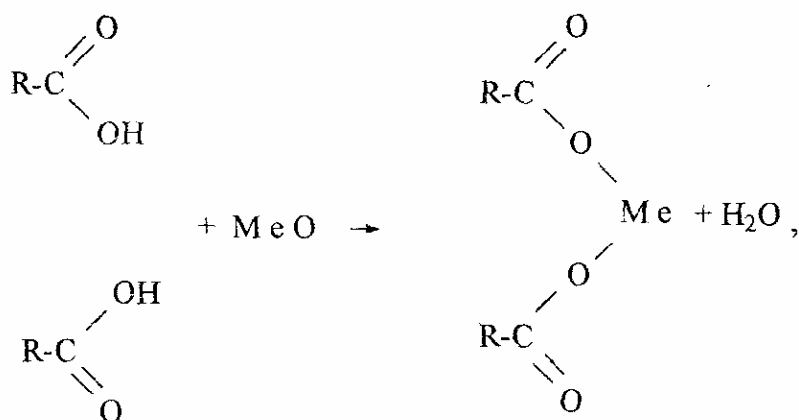
Влага может поступать в топливную массу с исходными компонентами, а полиэфир, может содержать небольшое количество карбоксильных групп.

В связи с этим к исходным компонентам предъявляются очень жесткие требования по влажности и другим показателям.

Рассмотрим вулканизацию карбоксилированных дивинильных (СКД-1 и других) каучуков с помощью эпоксидных смол и оксидов металлов [74].

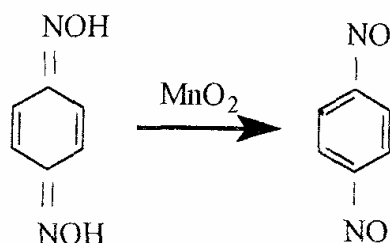


В состав отверждающей смеси вводят также тиурам и стеарат цинка. Сшивание таких каучуков с помощью оксидов металлов в простейшем случае протекает по механизму реакции образования соли:

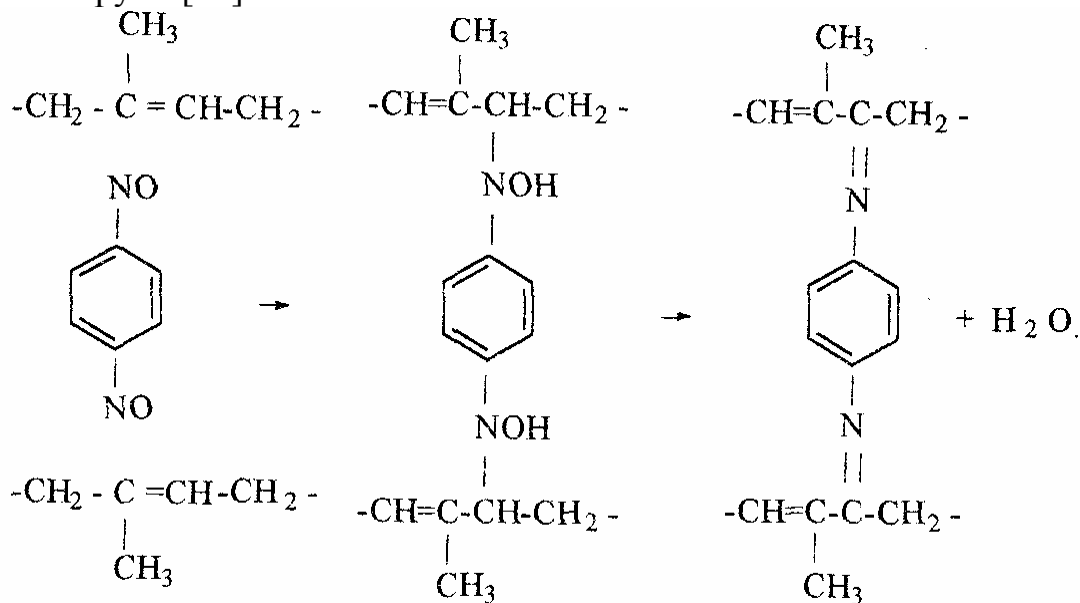


где Me - металл (Zn, Mg и другие)

Из всех видов синтетических непредельных каучуков самое низкое число двойных связей имеет бутилкаучук (БК), что обусловлено малым числом звеньев изопрена, входящих в состав его полимерной молекулы. Вследствие этого он химически инертен и плохо отверждается серными системами. Для бессерной вулканизации БК используют парахинондиоксид и пероксиды металлов (MnO_2 и другие), которые выполняют роль окислителей, превращая парахинондиоксид в паранитрозобензол. Последний является структурирующим агентом, сшивающим молекулы БК.



Один из возможных механизмов сшивания - присоединение паранитрозо-бензола к молекуле БК путем отрыва атома водорода от α -метильной или α -метиленовой групп [74].



Образующиеся поперечные связи $=\text{C}=\text{N}$ довольно прочны, что повышает стабильность вулканизационной сетки.

Паранитрозобензол нельзя непосредственно использовать в качестве отверждающего агента, так как он обладает очень высокой реакционной способностью и может вызвать потерю "живучести" композиций. Реакция окисления парахинондоксима в паранитрозобензол используется для поддержания необходимого уровня последнего в реакционной массе.

Реакции отверждения СТТ протекают в тонких слоях полимера, находящихся в тесном контакте с поверхностью частиц наполнителей, которые могут оказывать влияние на их механизм. Наличие развитой поверхности частиц может влиять на скорость процессов отверждения.

Если отверждающая система представляет собой смесь компонентов, то возможна избирательная сорбция какого-либо из них на поверхности частиц, что будет способствовать повышению жесткости вулканизата вблизи границы раздела фаз и образованию более редкой сетки в объеме. Влияние наполнителей проявляется в зависимости от их природы и дисперсности. Всё это необходимо учитывать при выборе системы отверждения для каждой конкретной композиции.

Вопрос выбора оптимальной отверждающей смеси для СТТ осложняется также тем обстоятельством, что перепад температур между процессами получения и переработки топливной массы и отверждения изделий невелик. Поэтому в некоторых случаях для обеспечения необходимой "живучести" топливной массы в нее вводят ингибиторы, которые замедляют процесс вулканизации при температурах переработки, что особенно важно при длительном заполнении пресс-формы или корпуса. Такого замедления не всегда можно достигнуть простым

корпуса. Такого замедления не всегда можно достигнуть простым уменьшением количества отверждающих добавок, так как при этом увеличивается общая продолжительность процесса отверждения и, кроме того, могут ухудшаться ФМХ изделий. Ингибиторы, как правило, разлагаются при температурах вулканизации, поэтому не увеличивают продолжительности этой операции или увеличивают ее в незначительной степени.

Таким образом, отверждающая система может быть многокомпонентной и, в зависимости от типа полимера, содержать серу, тиурам эпоксидные смолы, оксиды металлов или другие вещества.

На этой стадии протекают сложные физико-химические процессы продолжают сорбция и перераспределение компонентов связующего на поверхности частиц наполнителя с образованием адсорбционно-сольватных слоев, формируется адгезионный шов на границе раздела фаз, упрочняются коагуляционные структуры. На эти процессы оказывают влияние не только состав связующего, но и технологические факторы (температура и давление в изложнице), технологические параметры на стадии подготовки компонентов (режимы сушки, способы измельчения ПХА), а также характер поверхности частиц наполнителей.

В связи со сложностью и многообразием процессов отверждения используют различные методы их изучения и контроля, которые фиксируют интегральные параметры, учитывающие одновременное совместное протекание химических реакций и физико-химических процессов.

Изделие считается кондиционным, если значения параметров, характеризующих его свойства, соответствуют заданному значению и неизменны во времени. Мера завершенности процессов отверждения - степень отверждения β , N , η может быть определена в любой момент времени t как отношение изменения какого-либо параметра в процессе отверждения, например, модуля сдвига ΔG к

полному изменению этого параметра (ΔG_{\max}):
$$\beta = \frac{\Delta G_1}{\Delta G_{\max}} . \quad (3.4.1)$$

Основными методами контроля процесса отверждения являются:

- *химический*, основанный на определении изменения реакционно-способных групп в компонентах связующего. Он применяется в лабораторных условиях, главным образом, на начальных стадиях процесса,

так как связующее (по мере образования пространственной сетки) переходит в нерастворимое состояние;

- *реологические* способы позволяют определять в лабораторных условиях изменение вязкости и других характеристик топливной массы также на ранних стадиях процесса, так как она теряет текучие свойства при отверждении примерно на 50%;

- *калориметрический* метод, основанный на замере теплового эффекта в процессе отверждения. Для этой цели разработан автоматический калориметр, который широко применяется при отработке рецептур в лабораторных условиях;

- *дилатометрический* способ позволяет оценивать в лабораторных условиях изменение объема образца (усадку) при его отверждении;

- *электрофизические* методы (определение электропроводности, диэлектрической проницаемости и других параметров), тесно связанные с природой и физической структурой образцов, позволяют контролировать процесс отверждения как в лабораторных, так и в натурных условиях. Недостаток методов - малое

в лабораторных, так и в натурных условиях. Недостаток методов - малое изменение указанных характеристик на конечных стадиях процесса. Кроме того, необходимо устанавливать взаимосвязь между этими характеристиками и ФМХ топлива;

- *ультразвуковой* способ дает возможность определять изменение скорости распространения ультразвука в изделии по мере его отверждения;

он также обладает указанными выше недостатками;

- *определение ФМХ* образцов как в лабораторных, так и в натурных условиях. В последнем случае используются заряды - "спутники". Для их изготовления на верхней технологической крышке изложницы устанавливаются специальные емкости, которые заполняются топливной массой в процессе формования основного изделия. После операций отверждения и охлаждения из этих емкостей извлекаются блоки и определяются их ФМХ. Образцы для испытаний могут извлекаться также из гнезд, которые вытачиваются на внутренней поверхности верхней технологической крышки изложницы (после ее отрыва на стадии распрессовки);

- *механический неразрушающий* метод контроля ФМХ основан на определении изменения модуля сдвига топливной массы в процессе ее отверждения. Образец топливной массы загружается в изложницу помещенную в термостат. Изложница и центральный стержень вдоль ее оси имеют продольные рифы для предотвращения проскальзывания топливной массы. Стержень периодически поворачивается на малый угол ($\leq 2^\circ$) и быстро принудительно возвращается в исходное положение. Продолжительность напряженного состояния образца составляет тысячные доли от времени отверждения, то есть топливная масса практически все время находится в недеформированном состоянии, поэтому метод называется неразрушающим. По мере отверждения топливной массы модуль сдвига увеличивается до предельного значения и затем не изменяется, что свидетельствует об окончании процесса. Экспериментально было установлено, что после стабилизации модуля сдвига другие ФМХ также не изменяются, то есть достигают заданного уровня;

- *экспериментально-расчетный* метод, основанный на использовании кинетических данных по тепловыделению и изменению модуля сдвига в процессе отверждения, а также многих других параметров.

При отверждении одновременно протекают процессы теплопередачи за счет внешних источников тепла (изложница снаружи обогревается воздухом, а внутрь иглы подается вода) и тепловыделения за счет химических реакций (внутренних источников).

При разработке математической модели процесса отверждения были сделаны следующие допущения:

- теплофизические характеристики заряда (теплопроводность, удельная теплоемкость) и плотность не зависят от глубины отверждения;

- конвективный теплообмен в заряде отсутствует из-за большой вязкости системы; теплопередача осуществляется только за счет теплопроводности;

- тепловые источники равномерно распределены по объему заряда;

- реакции отверждения и термического разложения протекают химически независимо друг от друга.

Если составы СТТ имеют высокую термостойкость при температурах отверждения, то при расчетах можно пренебречь тепловыделением за счет их разложения.

Таким образом, упрощенная математическая модель процесса отверждения может быть представлена системой известных дифференциальных уравнений в частных производных [27, 73, 75-77]:

уравнением теплопроводности с внутренними источниками тепла

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{C \cdot \rho} \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) + \frac{Q}{C \cdot \rho} \cdot \frac{\partial \beta_1}{\partial t}; \quad (3.4.2)$$

уравнением кинетики процесса отверждения по формированию физико-механических свойств

уравнением кинетики процесса отверждения по тепловыделению (за счет химических реакций отверждения)

$$\frac{\partial \beta_1}{\partial t} = K \cdot f(\beta) = K_0 e^{E/RT} \cdot f(\beta);$$

где: T – текущая температура;

t - текущее время;

r - текущий радиус;

λ - теплопроводность топлива;

c - удельная теплоемкость топлива;

ρ - плотность топлива,

Q - тепловой эффект реакций отверждения;

R - универсальная газовая постоянная;

β, β_1 - глубина (степень) отверждения по изменению физико-механических свойств и тепловыделению соответственно;

E, E_1 - энергия активации процессов отверждения по изменению физико-механических свойств и тепловыделению соответственно;

K_0, K_{01} - соответствующие предэкспоненты уравнений Аррениуса;

$f(\beta), f_1(\beta_1)$ - кинетический закон реакции (зависимость скорости отверждения от глубины отверждения по формированию физико-механических свойств и тепловыделению соответственно).

Для большинства штатных составов СТТ тепловой эффект реакций отверждения невелик, поэтому задачу можно еще упростить, а именно, учитывать величину Q корректировкой начальной температуры топливного блока, то есть считать, что тепло выделяется в самом начале процесса отверждения и приводит к повышению исходной температуры блока; при этом можно исключить уравнение (3.4.4), используя приведенную (эквивалентную) начальную температуру блока $T_{н.экв.}$

$$T_{н.экв.} = T_n + Q/(c \cdot \rho) \quad (3.4.5)$$

При проведении расчетов для конкретных изделий необходимо знать: геометрические параметры заряда (наружный радиус и радиус канала); начальную температуру блока T_n ; $T_{отв}$; T_0 (температуру окружающей среды - теплоносителей: воздуха и воды); коэффициенты теплообмена с окружающей сре-

дой в канале и на внешней поверхности и другие.

Параметры E , K_0 , $f(\beta)$ определяются с помощью механического неразрушающего метода контроля ФМХ, величина Q - на калориметре. Устанавливаются начальные и граничные условия теплопередачи. В результате решения приведенной системы уравнений получается пространственно-временное распределение β и T по объему заряда. Время полного отверждения заряда t_k определяется как время достижения в любой точке заряда: $\beta = \beta_k = 0,96$, так как на ранних стадиях охлаждения заряда (после отверждения) в глубинных его слоях температура еще длительное время остается на уровне, достаточном для завершения процесса.

Применение экспериментально-расчетного метода позволило существенно сократить продолжительность операции отверждения, особенно для крупногабаритных зарядов.

Отверждение изделий проводится в специальных кабинах или шахтах, в горизонтальном или вертикальном положениях.

В качестве теплоносителей используются:

- воздух (подается в кабины или шахты, иногда - в полость иглы);
- вода (подается в иглу).

Здание отверждения состоит из 4-6 кабин. Шахты представляют собой бетонированные колодцы круглого сечения. В них термостатируются, главным образом, изложницы, которые заполняются методом свободного литья. В процессе отверждения контролируются и регулируются:

температура воздуха в кабине (шахте), температура воды на входе и выходе из иглы, давление топливной массы в пресс-форме (корпусе).

По окончании процесса отверждения изделия охлаждают в тех же кабинах (шахтах) подачей воздуха определенной температуры. При охлаждении крупногабаритных изделий в иглу также подается вода. Они охлаждаются в течение нескольких суток. Режимы охлаждения должны быть также оптимальными: с одной стороны, как можно более короткими, с другой, - должны исключать возникновение напряжений в системе, растущих при ускорении этого процесса и приводящих к появлению дефектов.

При охлаждении существуют различия в поведении вкладных и прочноскрепленных с корпусом зарядов предопределяет и режимы их охлаждения.

На стадии отверждения и охлаждения функционирует АСУТП, выполняющая следующие задачи:

- централизованный контроль технологического процесса и регистрацию основных параметров;
- программное управление технологическим процессом на основе разработанных алгоритмов и с помощью управляющих блоков регулирования температуры воздуха и воды.

3.5. Завершающие операции производстве СТТ [13,15,63-676]

3.5.1. Распрессовка

На стадии распрессовки выполняются следующие операции:

- разборка узлов соединений технологических крышек с пресс-формой или корпусом;

- отрыв (снятие) крышек;
- извлечение иглы и другой технологической оснастки из пресс-формы или корпуса;
- вырубка «прибыли» (выступов на торце заряда, оставшихся, например, от штуцеров);
- выталкивание заряда из пресс-формы в другие операции.

Фаза распрессовки занимает отдельное здание. Все опасные операции управляются с пульта. Контроль осуществляется по показаниям приборов и телевизору.

Основными параметрами, контролируемыми на этой фазе, являются:

- усилия, необходимые для отрыва деталей технологической оснастки по давлению масла в системе гидроцилиндров;
- скорость отрыва или удаления деталей оснастки;
- усилие и скорость выталкивания заряда из пресс-формы;
- усилие и скорость движения ножа при вырубке «прибыли».

Усилие F , необходимое для отрыва технологической оснастки от топлива, зависит от величины адгезии между ними $\sigma_{ад}$ и площади контакта S :

$$F = S \cdot \sigma_{ад} . \quad (3.5.1)$$

Для уменьшения $\sigma_{ад}$ поверхность оснастки, контактирующей с топливной композицией, покрывают антиадгезионным слоем [76].

Другой важный фактор при распрессовке - скорость отрыва деталей оснастки и выталкивания заряда из пресс-формы. Эти параметры строго регламентируются и контролируются (так же, как и скорость движения ножа).

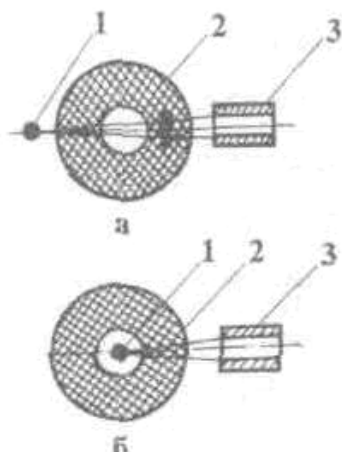
3.5.2. Контроль качества изделий СТТ

Нарушение регламента при производстве СТТ, а также использование некачественного сырья приводят к получению некондиционных изделий.

К наиболее часто встречающимся видам брака относятся:

- недоотвержденные участки в объеме заряда; это может быть обусловлено нарушением режима работы дозаторов, плохим качеством смешения компонентов, повышенной их влажностью, нарушением режимов отверждения и другими причинами;
- пористость, раковины, трещины в объеме изделия из-за повышенного содержания летучих и влаги в исходном сырье, плохого вакуумирования связующего и топливной массы, нарушения режимов формования и отверждения;
- сдиры, трещины, царапины по наружной поверхности изделий и в канале из-за некачественного покрытия пресс-формы и иглы антиадгезионным материалом, а также нарушения режимов отверждения, охлаждения и распрессовки;
- разноплотность заряда (участки завышенной и заниженной плотности) из-за несинхронной дозировки компонентов и некачественного смешения;
- разносводность из-за небрежной сборки пресс-инструмента;
- трещины и отслоения бронепокрытия от заряда или заряда вместе с защитно-крепящим слоем от корпуса двигателя или теплозащитного покрытия от стенок корпуса из-за плохого адгезионного взаимодействия и нарушения режимов нанесения покрытий.

Приемлемыми методами неразрушающего контроля СТТ являются, в основном, рентгеноскопия, гаммаскопия и ультразвуковая дефектоскопия [13, 15, 73]. Общие принципы и закономерности этих методов хорошо известны. Рассмотрим в



качестве примера две схемы просвечивания зарядов на гамма-дефектоскопах (рис. 3.21): диаметрально и радиальную.

Рис. 3.21. Диаметральная (а) и радиальная (б) схемы просвечивания зарядов:

- 1 — источник излучения,
- 2 - заряд;
- 3 - детектор (приемник излучения)

В качестве источника излучения используется изотоп ^{60}Co , а в приемнике размещается сцинтилля-

ционный кристалл NaI . Метод основан на проникающей способности жесткого гамма-излучения, которое, пройдя через контролируемое изделие, попадает на кристалл NaI и вызывает в нем световые вспышки (сцинтилляции). Свечение преобразуется фотоэлектронным умножителем детектора в электрический ток, который усиливается электронной аппаратурой. Результаты фиксируются в виде дефектограмм. Если в изделии имеется раковина, то в нем поглощается меньшее количество гамма-квантов, и, следовательно, большее их количество попадает на кристалл NaI , что регистрируется на дефектограмме.

При диаметральной схеме просвечивания источник излучения и детектор находятся с диаметрально противоположных сторон изделия, а при радиальной - источник излучения вводится в канал изделия, а детектор устанавливается снаружи у боковой поверхности изделия, соосно с источником излучения. Применение той или иной схемы определяется габаритами изделий и наличием или отсутствием канала. Этот метод используется при контроле как вкладных, так и скрепленных с корпусом зарядов (непосредственно в корпусе).

Контроль может осуществляться по спирали или по строке. В первом случае вдоль вращающегося изделия перемещается система источник-детектор, или относительно этой неподвижной системы вращается и перемещается изделие. При контроле по строке вдоль неподвижного изделия перемещается система источник-приемник или вдоль этой неподвижной системы перемещается изделие без вращения.

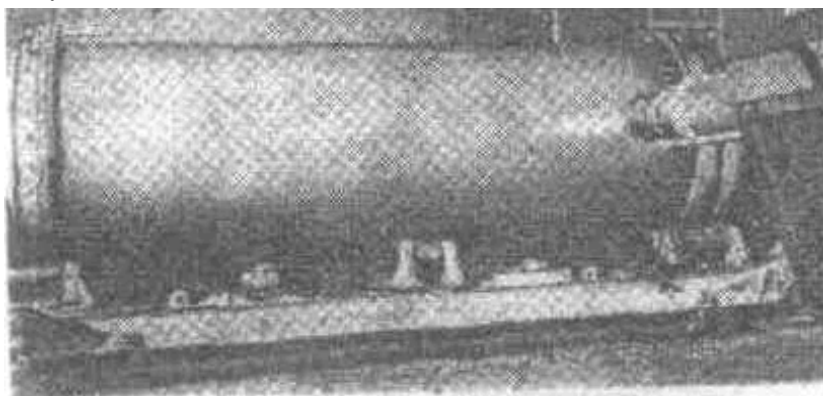


Рис. 3.22. Рентгеновская дефектоскопия изделий СТТ диаметром 1,66 м [15]

На рис. 3.22 показан общий вид установки для рентгеновской дефектоскопии изделий СТТ

Подготовка изделий СТТ к бронированию

Подготовка изделий к бронированию заключается в их механической обработке, обезжиривании и грунтовке поверхности. Механическая обработка шашек-заготовок проводится для придания им размеров соответствующих требованиям чертежа на данный заряд. Некоторые заряды имеют сложную форму, которая не может быть обеспечена полностью в процессе изготовления изделия. Некоторые заряды, скрепленные со стенками корпуса двигателя, также подвергаются механической обработке (непосредственно в корпусе), например, производится расточка канала, доработка щелевой части и другие работы. Станкоинструментальная промышленность выпускает для производства ракетных порохов специальные токарные и другие станки во взрывобезопасном исполнении, а также резцы, сверла и другой режущий инструмент.

СТТ, подвергающееся механической обработке, имеет специфические особенности:

- сравнительно низкую температуру воспламенения и высокую чувствительность к тепловым импульсам, что обязывает вести механическую обработку при температуре в зоне резания не более 100°C;

- низкую теплопроводность (в 200-300 раз меньше металла) и высокую теплоемкость (примерно в 3 раза больше стали), поэтому тепло, возникающее при резании, концентрируется, главным образом, на подрезцовой стороне стружки в месте ее контакта с передней поверхностью резца, а шашка практически не нагревается, то есть наибольшую опасность представляет стружка, тем более что она легко электризуется при трении;

- высокую чувствительность к удару, особенно удару с трением, что требует большой устойчивости режущего инструмента;

- сравнительно невысокие механические свойства, поэтому необходима специальная технологическая оснастка для закрепления шашки;

- содержание в составе СТТ большого количества окислителя, вызывающего коррозию оборудования.

Операция механической обработки проводится, как правило, при дистанционном управлении и телевизионном контроле, с охлаждением зоны резания и удалением стружки сжатым воздухом. В резец вмонтирован датчик температуры. Непрерывная запись температуры стружки производится на диаграммной ленте электронного потенциометра, который сблокирован с электродвигателем станка. Схема настраивается на определенный температурный режим; в случае повышения температуры происходит автоматическое отключение станка. Предусмотрена также блокировка входных дверей кабины с приводом станка.

После механической обработки поверхность шашки очищается от пыли сухим протирачным материалом (например, марлей), затем поверхность обезжиривается с помощью марли, смоченной ацетоном, и подвергается грунтовке. Она заключается в нанесении на поверхность, подлежащую бронированию, тонкого слоя специального состава для увеличения адгезии бронепокрытия.

3.5.3. Бронирование изделий СТТ

Для предотвращения горения заряда по некоторым поверхностям на них наносится термостойкое покрытие (бронепокрытие), которое в сочетании с формой заряда обеспечивает требуемый закон газообразования при работе РДТТ.

К бронепокрытиям предъявляются многочисленные требования, которые подразделяются на баллистические, эксплуатационные, технологические и экономические.

Бронепокрытия должны:

- обладать хорошей адгезией к заряду, позволяющей обеспечивать надежную работу двигателя в интервале температур его эксплуатации;
- обеспечивать в сочетании с формой заряда заданный закон газообразования;
- быть термостойкими и стойкими к эрозии пороховыми газами; предохранять бронируемую поверхность от воспламенения в течение всего времени работы двигателя;
- иметь необходимые и постоянные физико-химические и физико-механические характеристики, обеспечивающие целостность бронеслоя при транспортировке, длительном хранении и эксплуатации;
- иметь небольшую плотность с тем, чтобы не увеличивать пассивную массу ракеты; обеспечивать надежную работу заряда при минимальной толщине покрытия;
- иметь близкие к топливу значения коэффициентов теплового расширения;
- не давать твердых частиц, способных нарушать работу двигателя, например, приводить к забивке сопла.

Материалы для бронирования должны иметь широкую сырьевую базу и низкую стоимость.

Методы бронирования должны быть безопасными, пригодными для массового производства бронированных зарядов, допускать механизацию и автоматизацию процесса; быть достаточно универсальными и обеспечивать бронирование зарядов различных форм и размеров; исключать по возможности длительное термостатирование изделий для отверждения бронепокровтий.

Такое многообразие требований делает практически невозможным создание универсального покрытия и способа его нанесения для всех видов зарядов. Поэтому разработаны десятки составов бронемассы и ряд методов их нанесения.

Бронепокрытия могут быть термореактивными и термопластичными. Это - многокомпонентные системы, содержащие различные смолы (эпоксидные и другие), каучуки (ПДИ-ЗА, БК и другие), мономеры и полимеры (полиметилметакрилат, поливинилбутираль и другие), наполнители (каолин, углерод, асбест, борную кислоту и другие), целлюлозу и ее производные, различные технологические добавки. При бронировании могут использоваться: хлопчатобумажная пряжа, техническая ткань и другие [64].

Применяются различные методы бронирования, из них наиболее распространенным является метод намотки (обмотки), схема которого приведена на рис.3.23.

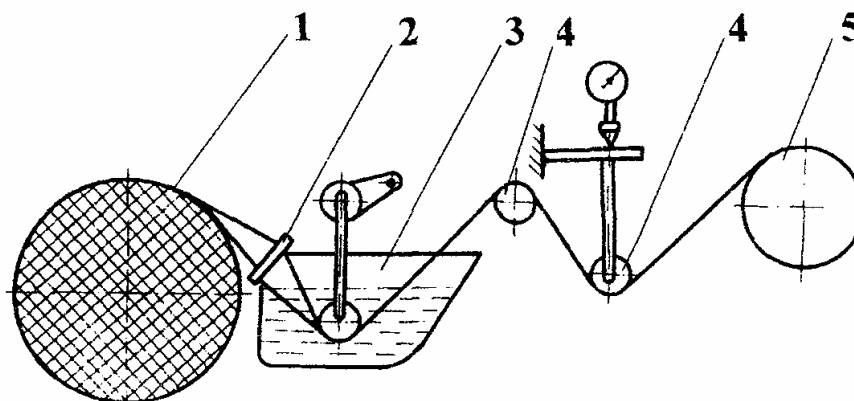


Рис.3.23. Схема бронирования зарядов методом намотки [54]:

- 1 - заряд,
- 2 - фильера;
- 3 - ванна с бронесоставом;
- 4 - натяжные ролики;
- 5 - барабан

Лента или жгут нитей сматывается с барабана 5, пропускается через ванну 3, пропитывается бронесоставом и затем наматывается вплотную (виток к витку) или с небольшим нахлестом на поверхность вращающегося заряда 1. При этом с помощью фильеры 2 устанавливается определенная степень отжима ленты (жгута нитей). После достижения заданной толщины покрытия изделие продолжает вращаться на станке 2-3 ч для равномерного распределения состава. При бронировании этим способом одной или обеих торцевых поверхностей и изделий с каналом используются специальные оправки.

Для отверждения бронепокрытия заряд термостатируется при определенных температурно-временных режимах. После его охлаждения проверяется качество бронепокрытия и проводится его токарная обработка в соответствии с требованиями чертежа. Для увеличения огнестойкости бронепокрытия и предохранения от воздействия влаги поверх него наносится термостойкая эмаль. Готовые изделия маркируются и укупориваются.

Принципиальная схема бронирования методом заливки приведена на рис.3.24.

На заряд 3, подлежащий бронированию, в нескольких местах наклеиваются так называемые «сухари» 4 из предварительно отвержденного материала (для центровки заряда), затем его помещают в специально подготовленную форму 2, внутренняя поверхность которой покрыта антиадгезионной пленкой; корпус формы имеет рубашку. Все компоненты бронемассы перемешиваются в аппарате 1 с одновременным вакуумированием.

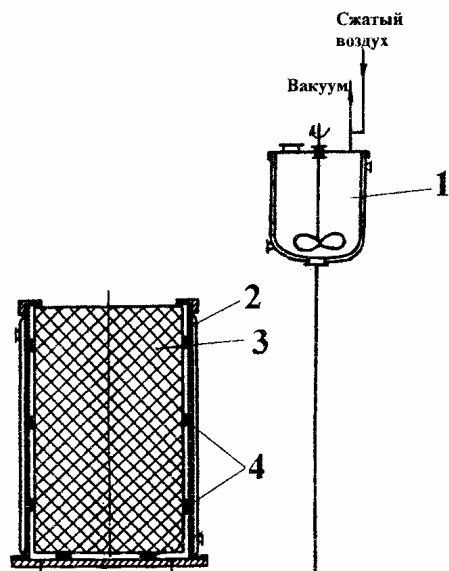


Рис. 3.24. Принципиальная схема бронирования изделий методом заливки:

- 1 - мешатель;
- 2 - форма;
- 3 - заряд;
- 4 - «сухари»

По окончании смешения бронемасса сжатым воздухом или с помощью насоса подается по гибким трубопроводам в зазор между зарядом и формой; толщина бронепокрытия определяется величиной этого зазора. После этого бронепокрытие отверждается, для чего в рубашку формы подается вода определенной температуры.

Если необходимо забронировать канал заряда, то в него вставляется специальный стержень и бронемасса заливается между стержнем и поверхностью канала.

По окончании отверждения и охлаждения заряд извлекается из формы, контролируется качество бронепокрытия, проводится необходимая механическая доработка, наносится эмаль и маркировка. Этот метод позволяет бронировать изделия, имеющие сложную форму, а также, при необходимости, один или оба торца зарядов, прочноскрепленных с корпусом двигателя.

Короткий технологический цикл нанесения бронепокрытия позволяет использовать составы с малой живучестью и сократить продолжительность операции их отверждения. Гигиенические условия труда на этой фазе более благоприятны, чем при бронировании намоткой.

Недостатком метода заливки является необходимость изготовления специальных форм для каждого типа зарядов и возможные осложнения при их центровке в форме (особенно крупногабаритных) и последующего извлечения из нее. Поэтому метод имеет ограничения по габаритам зарядов (не более 800 мм по диаметру и 1000 мм по длине).

Высокой производительностью и простотой отличается метод экструзии, который применяется для бронирования только цилиндрической поверхности зарядов с диаметром до 250 мм.

Используется также способ приклеивания готового бронематериала (главным образом, к торцам изделий).

Заряды могут бронироваться в процессе формования с использованием готовых бронечехлов, при этом исключается механическая доработка забронированного заряда. Такие бронечехлы получают на токарных станках при использовании специальных оправок. На оправку наносится антиадгезионная пленка (для облегчения операции снятия с нее готового чехла), затем эластичная ткань и слой невулканизированной термостойкой резины. Эти слои обжимаются намоткой стекло-

ленты с определенным натягом. После термостатирования всей этой сборки и вулканизации резины получают монолитный резино-тканевый чехол; его форма и размеры соответствуют параметрам исходной оправки. Стеклоленту удаляют с поверхности. Бронечехол по конфигурации бронепокрытия заряда вставляют в изложницу и закрепляют в ней. В процессе заполнения изложницы топливной массой и отверждения заряда между ним и бронечехлом образуется адгезионная связь. После охлаждения и распрессовки получается готовый забронированный заряд.

Используют и другие способы бронирования.

3.5.4. Вопросы экологической безопасности при производстве и эксплуатации СТТ

Экологическую опасность представляют исходные компоненты, промышленные стоки, выбросы и другие отходы, особенно продукты сгорания, образующиеся при проведении испытаний и пусков ракет, а также при уничтожении зарядов, выслуживших гарантийный срок хранения.

Основная опасность для окружающей природной среды и человека - хлорид водорода и другие галогенсодержащие соединения. Наряду с токсическим действием, галогенсодержащие соединения оказывают разрушающее воздействие на озоновый слой земной атмосферы, особенно при пусках ракет на основе СРТТ. В частности, в продуктах сгорания топлив на основе перхлората аммония содержится до 0,2 масс. долей HCl . Поэтому, например, при каждом запуске «Шаттлов» выделяется до 190,5 т таких токсичных продуктов [78]. Эта проблема может быть решена путём разработки и применения экологически более безопасных компонентов " в частности, использование вместо перхлората аммония нового экологически чистого окислителя аммонийдинитрамида в СРТТ для ускорителей типа «Шаттл» может до 7 раз снизить выделение HCl в нижних слоях атмосферы и значительно уменьшить эффект воздействия продуктов сгорания на озоновый слой Земли [78].

При производстве СТТ, получаемых методами литья, вода непосредственно в технологическом процессе не используется и служит только для вспомогательных целей, например:

- мытья оборудования и помещений;
- орошения режущего инструмента при механической обработке шашек-заготовок;
- в качестве поглотителя в вентиляционных системах;
- при извлечении дефектного заряда из корпуса двигателя гидромониторным способом.

Если вода имела контакт с окислителем топлива, то она становится агрессивной к металлу и её использование в обороте затруднено.

Основное количество NH_4ClO_4 поступает в сточные воды на фазе подготовки порошков при их вакуум-транспортировке.

На фазе получения топливной массы и формования зарядов, при мытье смесителей в воде могут содержаться также (во взвешенном и растворённом виде) все компоненты СТТ, например гексоген, октоген, парахинондиоксид, диизоцианат и другие, а также взвесь топливной массы.

На фазе механической обработки в воде может содержаться стружка СТТ.

Каучуки и смолы практически не растворяются в воде, но при попадании в неё могут выделять токсичные органические вещества, то есть практически все компоненты СТТ в той или иной степени могут наносить вред окружающей среде и человеку.

В связи с применением растворителей и моющих растворов для удаления из смесителей остатков топливной массы эти вещества также могут находиться в воде.

Вредные порошкообразные вещества, например алюминий, гексоген, могут попадать в атмосферу при плохой очистке воздуха, отводимого через вентиляционные установки.

В связи с изложенным крайне важно знать и неукоснительно соблюдать предельно допустимые концентрации вредных веществ в воде и в воздухе. Некоторые ПДК приведены в табл. 3.5.

Таблица 3,5

ПДК некоторых веществ, используемых в составах СТТ [79]

Вещество	Предельно-допустимая концентрация	
	в воде водоёмов, г/л	в воздухе, мг/м
Перхлорат аммония	5,0	1,0
Гексоген	0,1	1,0
Октоген	0,1	1,0
Алюминий	-	2,0
Взвесь горюче-связующего	2,0	-
Неотверждённая топливная масса	2,0	-
Стружка СТТ	2,0	-
Парахинондиоксид	0,1	-

Для очистки сточных вод при производстве СТТ используются различные методы:

- непосредственное выделение примесей отстаиванием и фильтрованием;
- окислительно-восстановительные электрохимические способы;
- высаживание из высококонцентрированных сточных вод хорошо растворимых веществ переводом их в трудно растворимые соединения с последующим выкристаллизовыванием и отфильтровыванием, например, для извлечения перхлората аммония из его концентрированных водных растворов, образующихся при гидромониторной резке дефектных изделий, он переводится в перхлорат калия с помощью КОН.

- биохимическая очистка сточных вод, более 100 лет использующаяся для очистки хозяйственных бытовых вод и являющаяся наиболее экономичным и надёжным способом.

Производственные сточные воды очищаются совместно с хозяйственно-

бытовыми или с водами предприятий, богатыми легкоокисляемыми органическими веществами, например водами столовых. Ведущую роль в этом способе выполняют живые микроорганизмы, которые в процессе своей жизнедеятельности (посредством ферментов и биологически активных веществ) используют различные соединения, содержащиеся в сточной воде, окисляя или восстанавливая их.

При биологическом окислении сложных органических веществ в аэробных условиях углерод окисляется до диоксида углерода, водород - до воды, азот - до нитратов, то есть происходит минерализация органических веществ. В дальнейшем нитраты в анаэробных условиях бактериями иного вида могут быть восстановлены до свободного азота.

Токсичность перхлората аммония обусловлена ионом ClO_4^- . Его восстановление возможно совместно с хозяйственно-бытовыми водами также в анаэробных условиях (в отсутствие кислорода воздуха) микроорганизмами с образованием нетоксичных хлоридов. При этом кислород перхлората аммония потребляется микроорганизмами на биологическое окисление органических загрязнений. Сложнейшей задачей является открытие (или специальное культивирование) таких микроорганизмов, которые способны адаптироваться в конкретных производственных водах и проводить восстановительные или окислительные процессы в анаэробных или аэробных условиях. Эта задача была успешно решена.

В связи с тем, что при восстановлении перхлората аммония в сточных водах могут содержаться и другие компоненты, были установлены предельно допустимые их концентрации при биохимической очистке как в анаэробных, так и в аэробных условиях. Эти концентрации могут быть достигнуты соответствующим разбавлением производственных вод хозяйственно-бытовыми стоками. Смесь этих вод в соотношении 1:10, не содержащих токсичных веществ выше ПДК для биохимической очистки, проходит песчаные фильтры, отстойники, где освобождается от взвешенных частиц и направляется в биовосстановитель - аппарат с мешалкой, заполненный активным анаэробным илом. После полного восстановления перхлорат-аниона до хлорид-аниона, вода с активным илом поступает во вторичный отстойник, где ил отделяется и возвращается в цикл. Вода, при необходимости, направляется в биофильтры или аэротенки с активным аэробным илом, который поддерживается в этих аппаратах во взвешенном состоянии с помощью мешалок. В указанных аппаратах в аэробных условиях осуществляется доочистка воды - окисление органических веществ, затем вода направляется в отстойник, из которого ил возвращается в цикл, а вода - в смеситель для дезинфекции (уничтожения микроорганизмов) с помощью хлорной извести или жидкого хлора.

После такой очистки вода содержит компоненты, используемые в производстве, но концентрация их не должна превышать ПДК для воды водоёмов. Контроль очистки производится с помощью биологических тестов, в качестве тест-объектов используются низшие ракообразные и зелёные протококковые водоросли - организмы, широко распространённые в природных водоёмах, куда сбрасываются очищенные сточные воды.

В случае необходимости производят дополнительную очистку биологически очищенной сточной воды с использованием активированных углей и ионообменных смол.

3.6. Некоторые особенности изготовления пожаротушащих и фейерверочных твердотопливных композиций

[16,17, 19,20,69,80-84,93-96]

Новое развитие средств аэрозольного пожаротушения на базе современного состояния науки о порохах, твердых ракетных топливах и пиротехнических составах началось в 80-е годы XX века.

Аэрозольный способ тушения пожаров основан на создании в замкнутом объеме среды, не поддерживающей горение веществ и материалов. Создание такой среды обеспечивается генерацией в защищаемый объем и смешением с воздухом огнетушащего аэрозоля, образующегося при сгорании заряда из аэрозолеобразующего состава. Огнетушащий аэрозоль представляет собой смесь инертных газов и мельчайших частиц ингибиторов горения (соединений щелочных и щелочноземельных металлов), диспергируемых и активируемых в процессе горения. Рассматривая физико-химические механизмы, которые лежат в основе процесса тушения пламени кристаллическими частицами, выделяют четыре [17]:

- * гетерогенное ингибирование реакций горения за счет взаимодействия активных частиц пламени типа H, O, OH с дефектами кристаллической поверхности или с химически пассивной "стенкой";

- * охлаждение зоны горения за счет нагревания и разложения (испарения) твердых частиц;

- * гомогенное ингибирование реакций горения продуктами разложения (испарения) твердых частиц.

- * еще один возможный механизм подавления углеводородного пламени связан с тем, что некоторые оксиды щелочноземельных металлов и металлов с переменной валентностью в присутствии углекислого газа легко образуют карбонаты. Попадая в пламя, они распадаются при 300-500°C, что соответствует предпламенной зоне. При этом поглощается довольно большое количество тепла.

Например: $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 - 117,69 \text{ кДж}$.

При выходе из пламени и охлаждении оксиды вновь образуют карбонаты, выделяя тепло. В результате происходит откачка тепла в окружающую среду из предпламенной зоны, которая, как известно, является ключевой в обеспечении устойчивости пламени.

Одни из наиболее перспективных средств объемного пожаротушения ~ это системы, в которых используются специальные аэрозольобразующие пожаротушащие топлива (АПТ) [17, 19].

При горении АПТ образуется аэрозоль, частицы которого прекращают горение различных органических веществ в воздухе. Ингибирующий эффект аэрозолей, как отмечено выше, связывают либо с гибелью на их поверхности радикалов,

генерируемых пламенем, либо с отбором тепла пламени на нагрев и фазовые переходы аэрозольных частиц.

Эффективность гашения пламени или огнетушащую способность композиции (ОТС) количественно оценивают гасящей концентрацией -массой заряда, сжигание которого обеспечивает гашение пламени в одном кубометре помещения за определенное время.

Для газофазных ингибиторов на основе хладонов величина ОТС $\approx 1100 \text{ г/м}^3$, для порошковых - примерно 800 г/м^3 , АПТ способны гасить углеводородное пламя при ОТС от 10 до 200 г/м^3 , кроме того, в отличие от хладонов, АПТ не оказывают разрушающего влияния на озоновый слой атмосферы Земли.

Важнейшими требованиями, предъявляемыми к АПТ, помимо их высокой огнетушащей способности, являются низкая температура и экологическая чистота продуктов сгорания. АПТ должны устойчиво гореть при атмосферном (или близком к нему) давлении, так как это обеспечивает высокую безопасность применения средств пожаротушения, низкий расход и необходимое время истечения аэрозоля.

Аэрозольобразующие пожаротушащие топлива представляют собой высоконаполненные энергонасыщенные полимерные композиты. К основным компонентам таких составов относятся [17, 19, 20]:

- окислители (KNO_3 , KClO_4 , NaNO_3 , $\text{Na(NO}_3)_2$) - (50 - 88 мас. %);
- модификаторы горения, обеспечивающие его устойчивость при давлениях, близких к атмосферному (сажа, порошкообразный магний, фенолформальдегидная смола - идитол и другие) - (5 - 15 мас. %);
- полимерные связующие (эпоксидные, полиэфирные смолы; пластифицированные простые или сложные эфиры целлюлозы; пластифицированные каучуки (бутил-, эпоксиуретановый, дивинилнитрильный, дивинилстирольный и другие); поливинилацетат, поливинилбутираль, полистирол и другие полимеры) - 10 - 30 мас. %;
- технологические, отверждающие добавки, катализаторы и ингибиторы горения, стабилизаторы химической стойкости - суммарно 0,5 - 20,0 мас. %.

Композиции могут перерабатываться в готовые изделия методами глухого прессования, свободного литья, литья под давлением и проходного прессования (см. рис.3.24).

Для крупного и среднего измельчения слежавшихся нитратов натрия, стронция, калия, смол и других материалов применяют щековые, зубчатые, молотковые и другие дробилки. Для тонкого измельчения используются дезинтеграторы, дисмембраторы, струйные и шаровые мельницы. Для ультратонкого (до размера в несколько микрометров) помола материалов используется установка НИИПХ и Таллинского ПО «Дезинтегратор», осуществляющая в автоматическом режиме измельчение, классификацию и расфасовку измельченных материалов [69]. Особен-

ностью подготовки окислителей для АПТ является обязательное их измельчение примерно до 2 мкм [20].

Для композиций, перерабатываемых литьем, с целью обеспечения требуемых реологических, физико-механических и баллистических характеристик производится оптимизация фракционного состава смесей дисперсных компонентов (окислителя, твердого горючего и других твердых добавок).

Вязкость литьевых композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20, на основе каучука ПДИ-3А и бутилкаучука составляет соответственно до 8000;

до 1800; до 1200 Па·с [17]. Композиции смешиваются и формуруются с помощью смесителей типа СНД с последующим отверждением по технологии, аналогичной изготовлению СТРТ.

Изготовление пожаротушащих композиций, перерабатываемых проходным прессованием, осуществляется последовательным смешением компонентов в предварительном смесителе аппарата СНД (рис. 3.15) или в смесителях типа «Бекен», затем непрерывным вальцеванием и формованием шнек-прессом на оборудовании баллистических порохов.

Аэрозольобразующие пиротехнические топлива, перерабатываемые глухим прессованием, могут готовиться по «лаковой» технологии [69, 80, 81].

Смешение компонентов осуществляется в этом случае в планетарных смесителях с использованием растворов связующих в легколетучих растворителях, что обеспечивает снижение вязкости композиций. Затем производят операции:

- провяливание (до содержания остаточного растворителя 0,5 - 0,7 мас. %);
- гранулирование путем продавливания через сетку с ячейкой определенного размера на специальных аппаратах (грануляторах);
- сушка периодически или непрерывно в шкафах, камерах или трубчатых сушилках при температуре 40-90°C до содержания остаточного растворителя 0,1-0,2 мас. %. Ускорение сушки может обеспечиваться использованием пониженного давления или продувкой через слой материала теплого (30-60°C) воздуха;
- формование готовых изделий методом глухого прессования при давлении 100-200 МПа.

Изделия из высоконаполненных энергонасыщенных полимерных композиций могут использоваться в качестве фейерверочных.

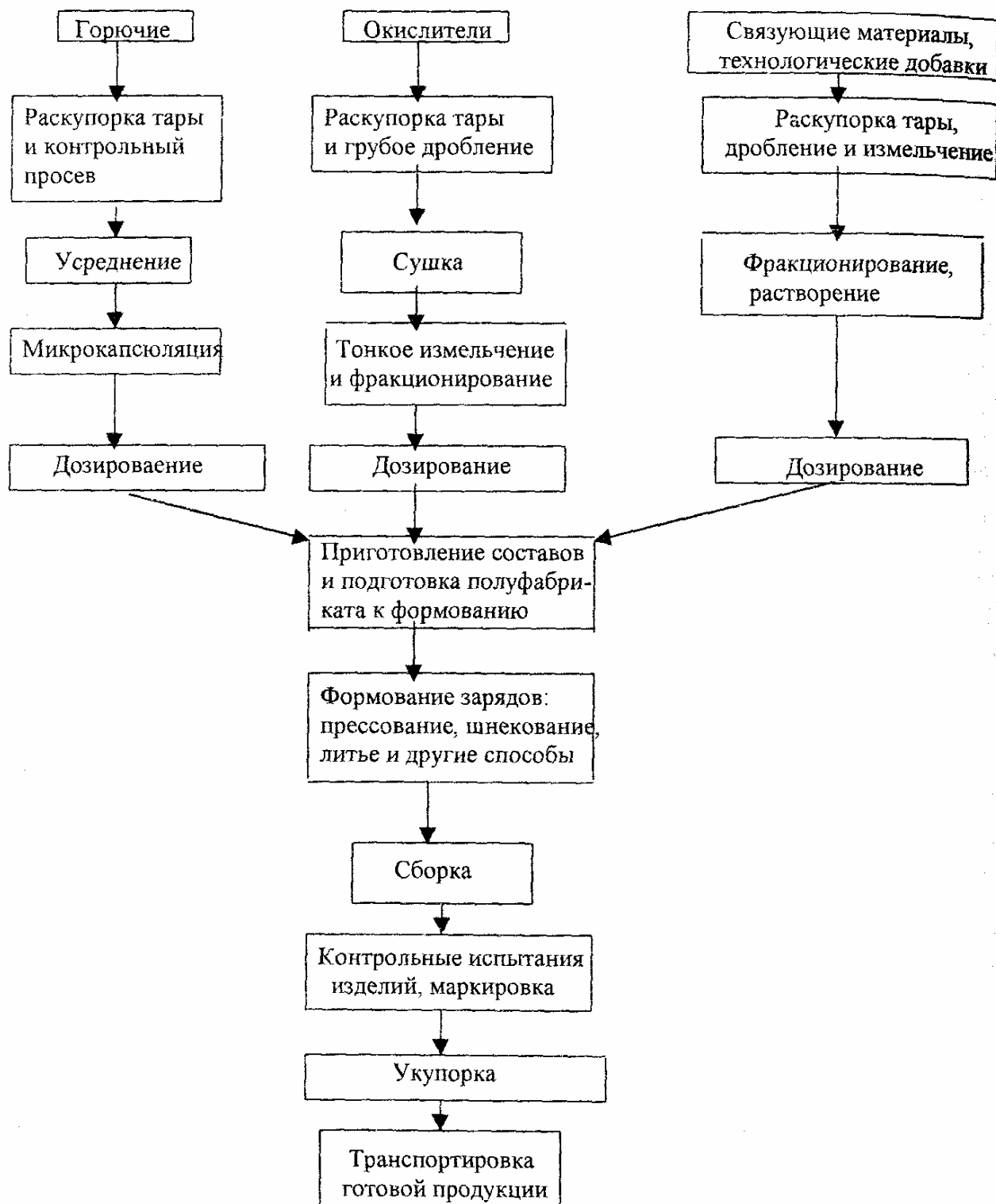


Рис.3.24. Блок-схема производства пожаротушащих и фейерверочных твердотопливных композиций [80, 81]

Пламя окрашивается при преимущественном излучении определенных атомов или молекул. Атомарное излучение используется при получении составов желтого огня, молекулярное - для других цветов [16, 69, 80]. Пламя красного цвета, например, получается при излучении SrCl , зеленого - BaCl и BaOH , голубого - SiCl .

В качестве окислителей в таких композициях могут использоваться перхлораты калия и аммония, дополнительными окислителями - цветопламенными доба-

вами являются $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Цветопламенными добавками могут служить также карбонаты металлов.

Для образования в пламени окрашивающих монохлоридов в состав дополнительно вводятся усилители цвета пламени - хлорсодержащие добавки (гексахлорэтан, гексахлорбензол, поливинилхлорид (ПВХ), перхлорвиниловая смола, сополимер винилхлорида с винилацетатом (ВА-15), перхлорат аммония и другие).

В качестве горючего используются уротропин, фенолформальдегидные смолы, порошки магния и его сплавов с алюминием.

Полимерной основой подобных композитов, перерабатываемых проходным прессованием, могут служить, помимо пластифицированных ПВХ и ВА-15, также переделочные или вновь изготавливаемые пироксилиновые или баллиститные пороха. Такие композиции называются *пиропороховыми*.

Пироксилиновые пиропороховые композиции могут содержать (мас.%):

35 - 69 пироксилина, 15 - 55 цветопламенной добавки, 5-20 металлического горючего, 6-12 усилителей цвета пламени [16, 82]. При изготовлении таких композиций операция вымочки не производится, в качестве цветопламенных добавок и окислителей применяются водорастворимые нитраты и перхлораты. Готовят бесканальные изделия диаметром 8-10 мм или канальные с наружным диаметром до 20 мм.

Баллиститные пиропороховые композиции могут содержать (масс.%):

56,0 - 97,5 баллиститной основы, 10-16 металлического горючего, 2,5 - 22,0 цветопламенных добавок, 6-14 усилителей цвета пламени, 4-8 искрообразователей [16, 82].

Композиции на основе ВА-15 или ПВХ смешиваются в планетарных смесителях и затем перерабатываются в изделия периодически действующим гидропрессом или непрерывно - плунжерным прессом.

Образцы на баллиститной основе готовятся по технологии металлизированных баллиститных порохов, водорастворимые добавки вводятся в состав композиций при вальцевании. Пресс-инструмент для формования элементов небольших габаритов из пиропороховых композиций баллиститного типа подобен таковому для непрерывного получения артиллерийских порохов и имеет устройство для выравнивания потока массы по сечению пресс-инструмента для обеспечения близких скоростей выхода шнуров из формирующих каналов, расположенных в разных рядах матричной обоймы.

Методами глухого и проходного прессования можно изготавливать гидро- и воздухореагирующие твёрдые ракетные топлива, а также блоки твёрдого горючего для гибридных двигателей.

Разновидностью энергонасыщенных полимерных композитов являются *огнепроводные шнуры на полимерной основе* [83, 84, 93]. Они представляют собой получаемые вальцеванием и проходным прессованием эластичные длинномерные цилиндрические изделия и предназначены для передачи огневого импульса и воспламенения различных пожаротушащих и пиротехнических средств. Шнуры могут изготавливаться как бесканальными диаметром 1-3 мм, так и в виде трубки диаметром 2-5 мм с центральным каналом, имеющей продольный разрез на толщину горящего свода (рис.3.25). Скорость передачи теплового импульса шнуром в форме разрезной трубки $U_{p,тр}$ зависит от его геометрических размеров, скорости пере-

дачи теплового импульса бесканальным шнуром при внешнем атмосферном давлении $U_{бш}$, воспламеняемости и прочности его материала.

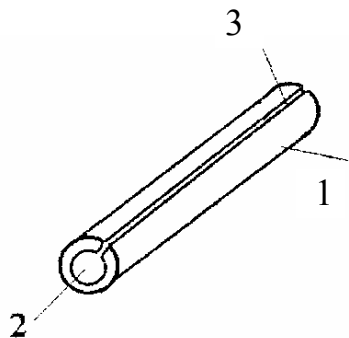


Рис.3.25. Принципиальное устройство быстрогорящего огнепроводного шнура на полимерной основе:

1 - шнур; 2 - центральный канал, 3 — продольный разрез.

$$U_{р.тр} = U_{бш}$$

Для шнуров *различной химической природы* $U_{р.тр}$ и $U_{бш}$ связаны следующим образом [83, 84]:

$$U_{р.тр} = U_{бш} \quad (\text{при } U_{бш} \leq 8 \text{ мм/с}); \quad (3.6.1)$$

$$U_{р.тр} = (3,4 \pm 1,2) \cdot U_{бш}^{(1,66 \pm 0,66)} \quad (\text{при } U_{бш} > 8 \text{ мм/с}). \quad (3.6.2)$$

При $U_{бш} > 8$ мм/с шнур в форме разрезной трубки сгорает с опережающим перемещением фронта горения по внутренней поверхности канала, чем обеспечивается высокая скорость передачи теплового импульса (рис.3.26). Наличие продольного разреза в этом случае предотвращает разрушение шнура давлением газов, образующихся в канале в процессе горения.

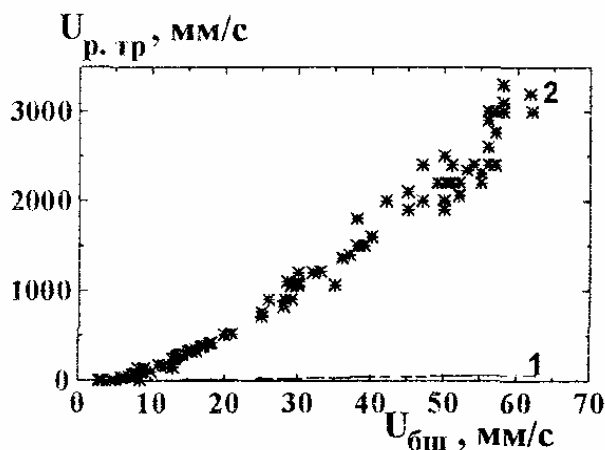


Рис.3.26. Взаимосвязь скорости передачи теплового импульса разрезной трубкой $U_{р.тр}$ со скоростью горения небронированного бесканального шнура $U_{бш}$ [83, 84]:
1 - $U_{бш}$; 2 - $U_{р.тр}$

Скорость передачи импульса при внешнем атмосферном давлении можно варьировать за счет изменения химического состава и формы шнуров в широких пределах [83, 84]:

* 1-15 мм/с - истинная скорость горения бронированных бесканальных шнуров;

* 5-60 мм/с скорость передачи импульса небронированными бесканальными шнурами ($U_{бш}$);

* до 3000 мм/с скорость передачи импульса шнурами в форме разрезной трубки ($U_{р.тр}$).

Глава 4. ПРОИЗВОДСТВО ДЫМНОГО ПОРОХА И ИЗДЕЛИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

[6, 80, 85-88]

Составы дымного пороха и области его применения

Составы дымного пороха (ДП) установлены окончательно в конце XVII века и не претерпели существенных изменений до настоящего времени; некоторые из них представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Составы дымного пороха

Сорт пороха	Содержание компонентов, мас. %		
	KNO ₃	уголь	сера
Военный	75	15	10
Охотничий	74-78	14-16	8-10
Шнуровой	78	12	10
Бессерный	80	20	-

Калиевая селитра - окислитель и при нагревании легко отдает кислород, окисляя уголь и серу.

Уголь играет роль горючего вещества.

Сера служит цементатором между селитрой и углем, придавая пороху определенную механическую прочность. Кроме того, сера является горючим компонентом и облегчает воспламенение пороха, так как воспламеняется при более низкой температуре, чем уголь.

ДП представляет собой уплотненную механическую смесь селитры, угля и серы (за исключением бессерного пороха).

Пороховые элементы имеют различные размеры, форму и плотность.

Военные пороха подразделяются на следующие марки (табл. 4.2).

Изделия из ДП могут иметь трубчатую, призматическую, кубическую и другие формы.

ДП известен человечеству уже много веков. Скорее всего, он появился впервые в Китае, где были залежи селитры. К концу XIII века ДП, который называли «делом рук дьявола», стал быстро распространяться в Европе и начал ввозиться в Россию, а затем производиться в кустарных мастерских страны и скапливаться в Москве. Это сопровождалось «пороховыми» пожарами, которые наносили большой ущерб столице.

Таблица 4.2

Марки военных ДП [85, 86]

Марка пороха	Размеры частиц, мм
Пушечный призматический	25,00-40,00
Пушечный	7,00-21,00
Крупнозернистый (КЗДН)	5,10-10,20
Дымный ружейный, ДРП №1	1,25-2,00
Дымный ружейный, ДРП №2	0,75-1,25
Дымный ружейный, ДРП №3	0,15-0,75

Новая эпоха русского пороходелия началась при Петре 1, заслуга которого - строительство государственных пороховых заводов. При нем был основан Охтинский завод, который на протяжении двух веков был передовым бастионом, творческой лабораторией и кузницей кадров русского пороходелия.

До конца XVIII века ДП был единственным метательным взрывчатым веществом. Несмотря на то, что с появлением бездымных порохов существенно сократилось применение ДП в военном деле, у него осталось еще много областей использования как в военных, так и в мирных целях.

Дымный порох широко применяется:

- в воспламенителях основных зарядов в ствольной артиллерии и ракетных системах;
- в замедлителях и усилителях огня в дистанционных устройствах снарядов (трубках и взрывателях) для обеспечения разрыва снарядов в любой точке траектории;
- в вышибных зарядах для снарядов шрапнельного типа, зажигательных и осветительных снарядах;
- в огнепроводных шнурах;
- в охотничьих ружьях;
- в гарпунных пушках;
- в горном деле (при добыче декоративного камня, например, мрамора и гранита, которые нужно откалывать глыбами, а не дробить на мелкие куски, то есть без бризантного эффекта) и в других областях.

ДП можно использовать (и длительное время использовали) в качестве ракетных зарядов.

Однако недостаточные энергетические характеристики ДП, ограниченность возможных конструктивных форм зарядов и их габаритов, а также хрупкость, опасность производства и применения - всё это тормозило развитие ракетной техники на основе ДП.

После появления бездымных порохов и вовсе эта проблема потеряла свою актуальность, хотя немцы ещё использовали ракетные заряды из ДП в период второй мировой войны.

Большая значимость ДП и в настоящее время объясняется некоторыми его достоинствами, а именно: малой зависимостью скорости горения от давления и температуры, хорошей воспламеняемостью и большой скоростью горения при атмосферном давлении.

В составах ДП используются компоненты высокой степени чистоты:

калиевая селитра, так как она менее гигроскопична, чем NaNO_3 и имеет сравнительно невысокую чувствительность.

Это - бесцветные кристаллы; содержание $\text{KNO}_3 > 99,8$ мас.%; $\rho = 1,9 - 2,09 \text{ г/см}^3$;
кристаллическая сера с температурой плавления $114,5^\circ\text{C}$; содержание $\text{S} \geq 99,9$ мас.%; $\rho \sim 2,00 \text{ г/см}^3$;

уголь требует наибольшего внимания пороходелов, так как не является индивидуальным веществом, поэтому в зависимости от породы дерева, из которого он получен, и способа производства, изменяются свойства угля, а, следовательно, и свойства ДП.

4.1. Производство дымного пороха «сухим» способом

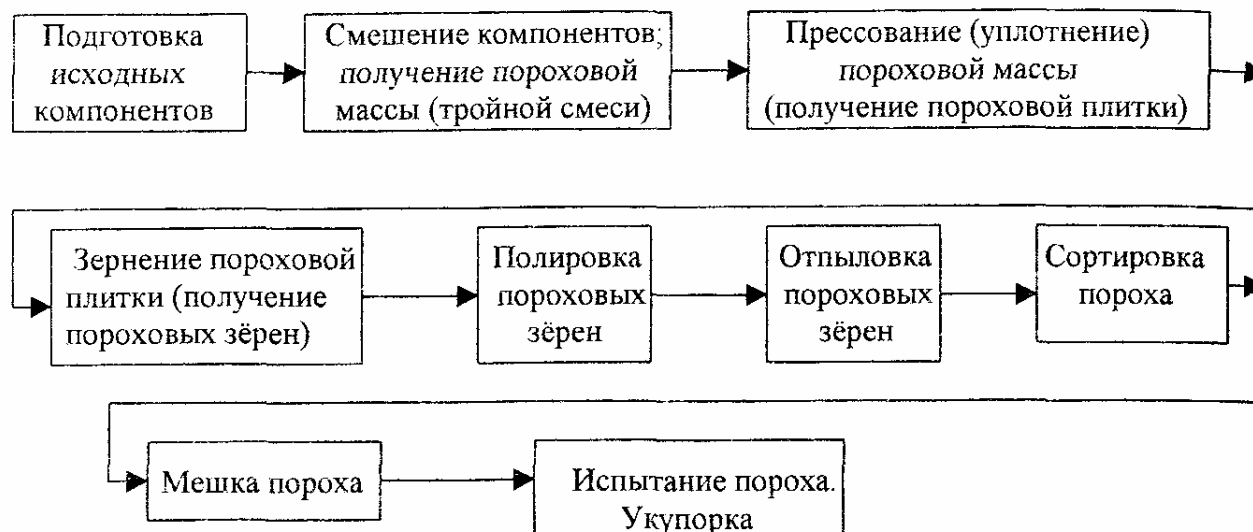


Рис. 4.1. Блок-схема производства ДП «сухим» способом

Пороховые заводы обычно готовят уголь сами из древесины, как правило, мягких пород (ольхи, липы, крушины, тополя), хотя иногда используют и смолистые породы.

Плотные породы деревьев дают неравномерно обожжённый уголь. Молодые деревья после рубки ошкуривают, пилят, раскалывают и в поленищах выдерживают под навесом длительное время, а затем подвергают сухой перегонке (без доступа воздуха) в аппаратах периодического или непрерывного действия при высокой температуре.

После обжига производится охлаждение и сортировка угля.

В табл. 4.3 приведены некоторые сорта угля и режимы их получения. В зависимости от степени обжига можно получить и промежуточные сорта, например черно-бурый уголь (с содержанием углерода 75-78 мас.%).

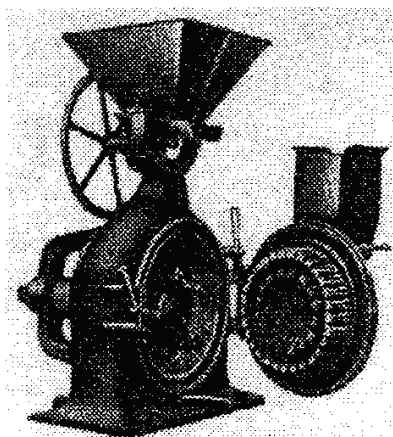
Обжиг древесины с доступом воздуха приводит к неоднородному обугливанию.

Таблица 4.3

Некоторые сорта углей для ДТ

Показатели	Сорт угля		
	чёрный	бурый	шоколадный
Температура обжига (карбонизации), °С	350-450	280-320	140-175
Время обжига, ч	6-7	Г 9	-15
Выход, мас.%	23-25	33-37	67-70
Содержание углерода, %	80-85	70-75	52-54
ρ , г/см ³	1,6-1,7	1,4-1,5	1,1
Содержание золы, %; не более	1,5	1,5	1,5
Содержание влаги, %; не более	6	6	6

Свойства ДП сильно зависят от степени измельчения компонентов, тщательности их смешения и степени уплотнения.



KNO_3 измельчают на мельницах валкового или дискового (рис.4.2) типа и пропускают через воздушно-проходной сепаратор. Можно использовать и струйную мельницу.

Рис. 4.2. Дисковая мельница для измельчения калиевой селитры [85]

Серу целесообразно измельчать совместно с углём, так как она легко электризуется, налипает на шары и стенки шаровой мельницы и плохо измельчается.

Уголь способен самовозгораться при измельчении и образует с воздухом взрывоопасные смеси. Для измельчения серо-угольной смеси используют периодически- или непрерывнодействующие мельницы с бронзовыми шарами. Выгрузка производится через сетку с определёнными размерами ячеек.

Получение пороховой массы (тройной смеси) - самая опасная и ответственная операция. Для этой цели используют так называемые кожаные бочки, представляющие собой деревянный каркас из твёрдых пород древесины (дуба, бука), обтянутый изнутри кожей, толщина которой составляет 4-5 мм. Внутри имеются деревянные рёбра; бочка заключена в кожух (см. рис.4.3).

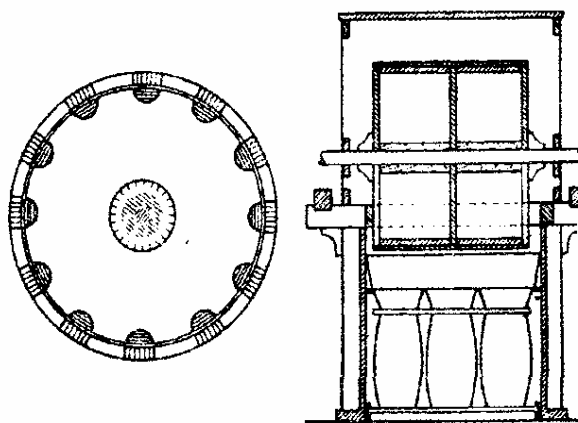


Рис. 4.3. Смеситель (кожаная бочка) для получения тройной смеси [85]

На этой стадии осуществляется точная дозировка компонентов и тщательное их смешение с одновременным измельчением в присутствии пластмассовых или деревянных шаров (на рис. 4.3 не показаны) из плотной и прочной древесины (самшита, бокаута). Здание обваловано, управление

производится с пульта. В табл. 4.4 приводятся размеры бочек и примерный режим их работы.

Таблица 4.4

Параметры и примерный режим работы кожаных бочек [85]

Параметры, режимы	Тип бочки	
	I	II
Диаметр, мм	1800	2270
Высота, мм	600	700
Загрузка тройной смеси, кг	82	276
Загрузка бокаutowых шаров диаметром 25-50 мм, кг	115	170
Скорость вращения, об/мин	8-10	11
Время обработки, ч	3	6-8

По окончании смешения тройная смесь выгружается через сито в контейнеры и перевозится в другое здание, где производится её уплотнение методом глухого горячего прессования на аппарате этажерочного типа (см. рис.4.4).

Сначала подготавливают «конверты» размером 600х600 мм с пороховой массой. Для этого на медный лист устанавливают деревянную рамку, насыпают слой массы высотой 30 мм, рамку снимают, а сверху укладывают второй медный лист. Всю эту сборку заворачивают в брезентовый чехол и помещают между стальными полыми плитами пресса (20-40 конвертов, каждый отдельно).

Загрузка одного конверта составляет 4кг. Полые плиты обогревают паром и сжимают механическим или гидравлическим способом.

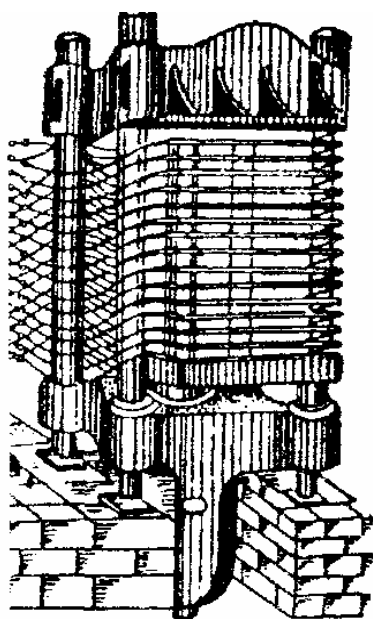


Рис. 4.4. Пресс этажерочного типа для горячего прессования ДП [87]

В табл. 4.5. приводятся режимы прессования на этажерочном прессе для получения определённой плотности пороховой плитки. Следует отметить, что при уплотнении ДП без обогрева (при комнатной температуре), например на бегунах и специальных прессах, для получения плотности пороха, равной $1,85-1,90 \text{ г/см}^3$, требуются давления 450-600 МПа (рис. 4.5) [85, 86].

Параметры горячего прессования при изготовлении ДП

Давление, МПа	Температура, °С	Время выдержки, мин	Плотность, г/см
1,5-2,0	95-110	20-30	1,60-1,67
10,0	95-110	20-30	1,85-1,90

При прессовании с нагревом сера размягчается (но не плавится), обеспечивая пластические деформации пороховой массы и её уплотнение. Плавление серы может привести к ухудшению однородности состава.

По окончании процесса прессования и охлаждения плиток они разбиваются на специальном станке на куски ($\sim 10 \times 10$) и поступают на стадию зернения (получения пороховых зёрен определённых размеров).

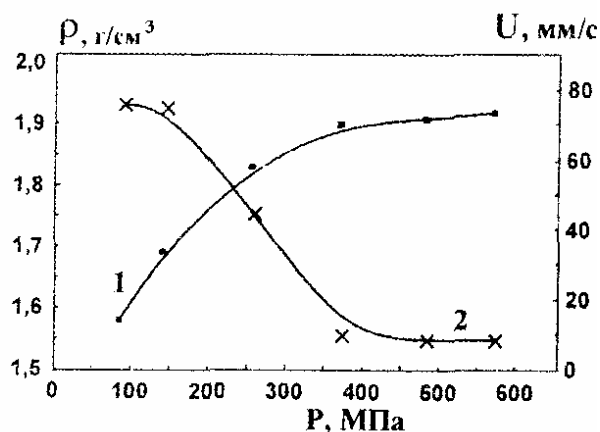


Рис. 4.5. Зависимость плотности (1) и скорости горения (2) изделий из ДП от давления прессования при их получении [86]

(формование без нагрева)

Операция проводится на зернильной машине, которая имеет три пары бронзовых валков, расположенных над ситами с отверстиями опреде-

ленных размеров. Первые валки имеют зубчатую поверхность, вторые - рифлёную, третьи - гладкую (см. рис. 4.6). Размеры зёрен регулируются расстоянием между

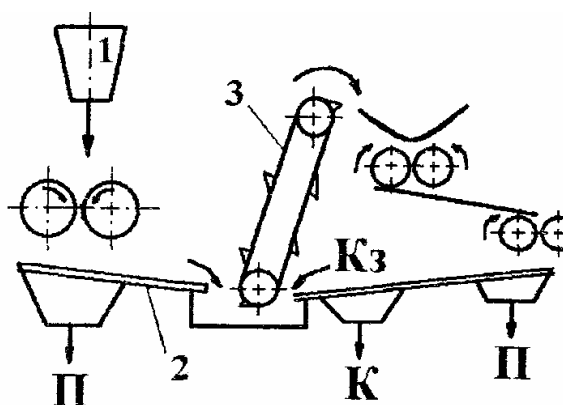


Рис.4.6. Схема работы зернильной машины:

- 1 - загрузочный вибрационный бункер;
- 2 - вибросито;
- 3 - элеватор.

П - пороховая пыль;
К — кондиционные зёрна;
К_з - крупные зёрна

валками и размерами ячеек сит. Крупные куски подаются элеватором на вторичное зернение, а пыль возвращается (добавляется) в тройную смесь. Выход кондиционных зёрен составляет примерно 50%. Операция зернения очень опасна из-за наличия трущихся поверхностей и образования большого количества пыли.

Управление процессом - дистанционное, с пульта. После этой операции получают зёрна с острыми углами и шероховатой поверхностью, поэтому они неудобны в эксплуатации.

Для того чтобы сгладить острые углы зёрен, округлить их, затереть открытые поры, уплотнить наружную поверхность, уменьшить гигроскопичность, чувствительность к трению, пылеобразование при перевозке и эксплуатации, а также увеличить гравиметрическую плотность, производится операция полировки пороха. С этой целью используются дубовые или буковые бочки с гладкой внутренней поверхностью.

Полировка осуществляется за счёт трения частиц пороха друг о друга. При этом большое значение имеет степень влажности пороха. Сухой порошок даёт много пыли и медленно полируется. Поэтому в аппарат вводится ~ 3 мас.% воды. Температура массы повышается за счёт трения пороховых частиц примерно до 50°C; вода постепенно испаряется, и порошок сушится. На этой стадии применяются и непрерывно действующие полировальные барабаны.

После полирования порошок охлаждается, просеивается через сита для отделения годного зерна от образовавшихся комков и пыли. Окончательно пыль отделяется в буратах - аппаратах шестигранного сечения (см. рис. 4.7), при вращении которых пыль удаляется через сетку с ячейками соответствующих размеров.

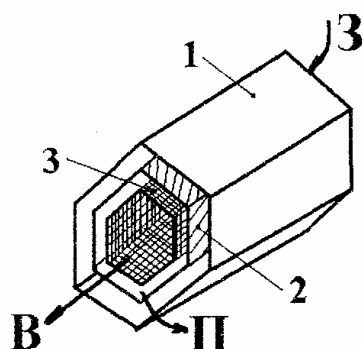


Рис. 4.7. Принципиальное устройство бурата:

- 1 - кожух;
- 2 - парусиновая ткань;
- 3 - сетка.
- 3 - загрузка пороха;
- В - выгрузка пороха;
- П — пороховая пыль

(скорость вращения аппарата вокруг оси 18 об/мин)

Сортировка пороха производится для окончательного разделения зёрен по размерам, соответствующим сортам изготавливаемого пороха. С этой целью используется наклонный грохот, состоящий из ряда шёлковых сит с определёнными размерами ячеек.

Для достижения однообразия физико-химических и баллистических свойств пороха производится операция его мешки на аппаратах различного типа.

4.2. Производство дымного пороха водно-суспензионным способом [88]

Приведённый выше «сухой» способ изготовления ДП имеет существенные недостатки:

- высокую чувствительность полуфабрикатов и ДП к механическим воздействиям и лучу огня, большую запылённость рабочих зон, что ставит операции получения тройной смеси, прессования, зернения, полировки, отпыловки и мешки в разряд наиболее опасных. Требуется обваловка зданий, удаление их друг

от друга на безопасные расстояния, а также использование дистанционного управления;

- периодичность работы практически всех аппаратов и большая единовременная загрузка зданий. Даже при использовании непрерывнодействующих аппаратов на отдельных фазах их невозможно объединить в непрерывную схему из-за больших межфазных расстояний и сложности транспортировки;

- не решён вопрос непрерывного прессования тройной смеси; попытки использования для этой цели вальц-аппаратов не увенчались успехом. Требуются также малопроизводительные и не поддающиеся механизации операции сборки и разборки «конвертов»;

- производительность зернильных машин по годной фракции составляет всего 50%.

В связи с изложенным был разработан непрерывный, автоматизированный водно-суспензионный способ производства ДП. Он включает следующие стадии [88]:

- предварительное измельчение и смешение серы и угля в барабанной мельнице в водной среде;

- окончательное (тонкое) измельчение сероугольной смеси в бисерной мельнице в водной среде,

- смешение сероугольной композиции с KNO_3 в насыщенном водном растворе селитры в аппарате с мешалкой;

- подача суспензии тройной смеси с помощью пневматической форсунки в аппарат с псевдоожиженным слоем на грануляцию, где в потоке нагретого воздуха происходит формирование и сушка гранул ДП сферической формы;

- выгрузка гранул и их фракционирование в ситовом или воздушно-проходном классификаторе, мелкие фракции при этом возвращаются в псевдоожиженный слой на доращивание.

Все операции водно-суспензионного метода до стадии грануляции являются безопасными, так как проводятся в водной среде. Внедрение его в производство позволило организовать процесс непрерывного получения ДП, применить современное оборудование, механизировать и автоматизировать технологический процесс, вывести обслуживающий персонал из опасных зон, существенно увеличить выход кондиционной продукции и снизить трудоёмкость изготовления пороха.

4.3. Изделия из дымного пороха

Все изделия из дымного пороха можно разделить на две группы. Первая группа охватывает изделия, объединяемые стандартом под названием *фигурные пороха*. К ним относятся пороха кубической и призматической формы (рис.4.8), петарды для капсюльных втулок, пороховые цилиндрики и некоторые другие.

Эта группа характеризуется тем, что изделия прессуются отдельно от деталей элементов выстрела, в которые они должны быть затем вставлены.

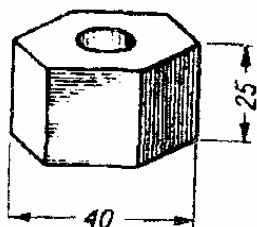


Рис. 4.8. ДП призматической формы [85]

Ко второй группе относятся пороховые детали трубок и взрывателей - пороховые замедлители, предохранители и усилители. Эти изделия чаще всего впрессовывают в

соответствующую деталь трубки или взрывателя.

Фигурные изделия готовятся методом глухого прессования на механических или гидравлических прессах с использованием матриц, которые имеют круглое, квадратное или шестигранное сечение. В матрицу загружается навеска ДРП-1 или ДРП-2. Прессование может осуществляться с применением одного пуансона (одностороннее прессование, см. рис. 4.9) или при помощи двух пуансонов (двустороннее прессование, являющееся наиболее распространённым вариантом).

В первом случае можно получить изделие, высота которого H не превышает двух диаметров D . Во втором – $H \leq 4D$. В противном случае изделия не будут однородны по плотности.

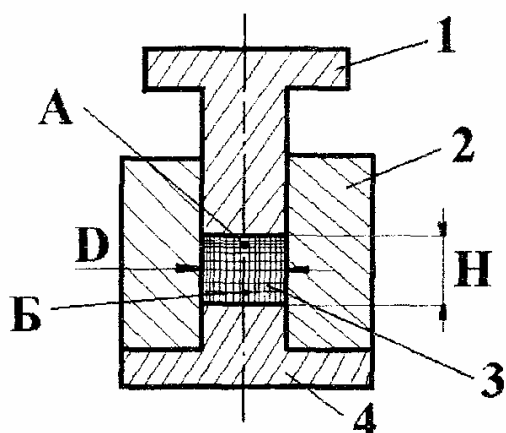


Рис. 4.9. Сборка для одностороннего прессования фигурных изделий из ДП:

- 1 - пуансон;
- 2 - матрица;
- 3 - ДРП №1 или ДРП №2,
- 4 - поддон.
- А - зона максимальной плотности;
- Б - зона минимальной плотности

На рис. 4.10 приведена схема прессования петард на механическом прессе карусельного типа системы Ф. Килиан.

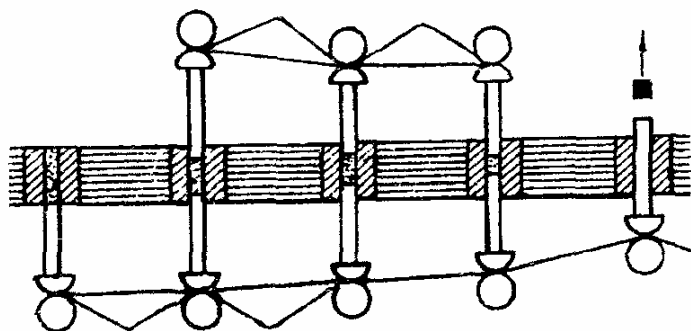


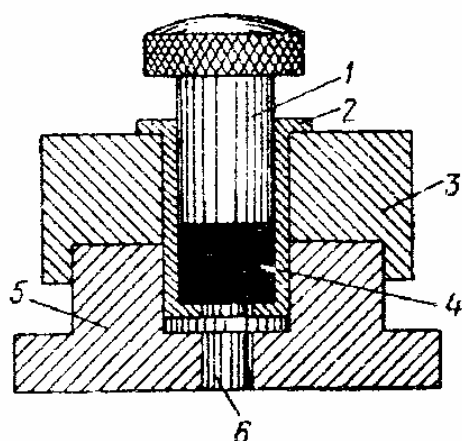
Рис.4.10. Схема прессования на карусельном прессе[86]

Принципиальное устройство пресса и схема его работы заключаются в следующем: три больших диска, лежащие друг под другом, вращаются

синхронно с определённой скоростью. В средний диск по окружности вставлены обоймы с матрицами, а в верхнем и нижнем дисках находятся соответственно верхний и нижний пуансоны. Нажим пуансонов регулируют эксцентриковыми валиками, расположенными против пуансонов на различных высотах от дисков. Порох из мерной воронки попадает в гнездо матрицы, вращается вместе с ним, причём во время полного оборота он постепенно прессуется верхним и нижним пуансонами до необходимой плотности. После этого готовый пороховой элемент

выталкивается нижним пуансоном, а свободное гнездо подходит под мерную (питающую) воронку.

Пороховые замедлители предназначены для создания определённого замедления в действии взрывателя. Их устанавливают на пути прохода луча огня от капсюля-воспламенителя к капсюлю-детонатору. Замедлитель представляет собой сплошной пороховой столбик определённой высоты и плотности ($\rho \sim 1,8 \text{ г/см}^3$) в зависимости от заданного времени замедления, запрессованный в своём гнезде таким образом, чтобы гарантировать его горение параллельными слоями без проскока луча огня в зазоры между стенками гнезда и столбиком.



На рис.4.11. показана сборка для запрессовки замедлителя из ДРП №2 или ДРП №3.

Рис.4.11. Сборка для запрессовки замедлителя из ДП [87]:

- 1 - пуансон;
- 2 - втулка замедлителя;
- 3 - опорное кольцо;
- 4 - замедлитель;
- 5 - матрица;
- 6 - поддон

Пороховой усилитель предназначен для усиления луча огня от капсюля - воспламенителя и представляет собой пороховой столбик с каналом по оси, и запрессованный под относительно небольшим давлением до плотности менее $1,7 \text{ г/см}^3$, и должен сгорать быстро.

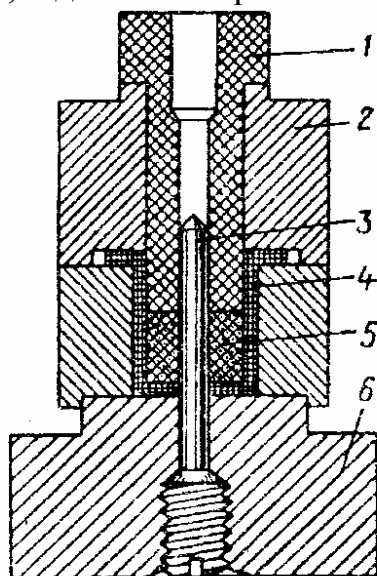


Рис.4.12. Сборка для запрессовки усилителя из ДП [87]:

- 1 - пуансон;
- 2 - кольцо;
- 3 - игла;
- 4 - втулка усилителя;
- 5 - усилитель;
- 6 - матрица

Запрессовку пороховых усилителей производят в основном так же, как и замедлителей, но устройство сборки отличается наличием осевого стержня (для формирования осевого канала в усилителе), соответствующий ему канал имеется и в пуансоне (см. рис. 4.12.).

Для изготовления усилителей применяют ДРП-3.

4.3.1. Производство огнепроводного шнура

Огнепроводный шнур является средством для передачи луча огня от какого-либо начального импульса к капсюлю-детонатору или пороховому заряду.

Шнур представляет собой слабоспрессованную сердцевину из шнурового пороха, плотно охваченную снаружи хлопчатобумажной пряжей. Внутри пороховой сердцевины для равномерного распределения пороха по всей длине шнура пропущена направляющая хлопчатобумажная нить.

Для предохранения от влаги шнуры покрываются водонепроницаемыми оболочками, в соответствии с которыми (при одинаковой сердцевине) определяется марка шнура, его водоустойчивость и области применения.

Наиболее распространены следующие марки огнепроводных шнуров (ОШ):

ОША - огнепроводный шнур асфальтированный, применяемый во влажных и сухих средах;

ОШДА - огнепроводный шнур двойной асфальтированный, применяемый во влажных средах и под водой;

ОШП - огнепроводный шнур пластикатный (покрыт полихлорвиниловым пластиком), применяемый во влажных средах и под водой.

На рис. 4.13 схематично показана конструкция огнепроводных шнуров на основе дымного пороха марок ОШП (а) и ОШДА (б).

Технологический процесс изготовления ОШ состоит из следующих операций:

- подготовка исходных компонентов и материалов;
- получение основы шнура;
- обработка основы (нанесение влагозащитных оболочек-покрытий).

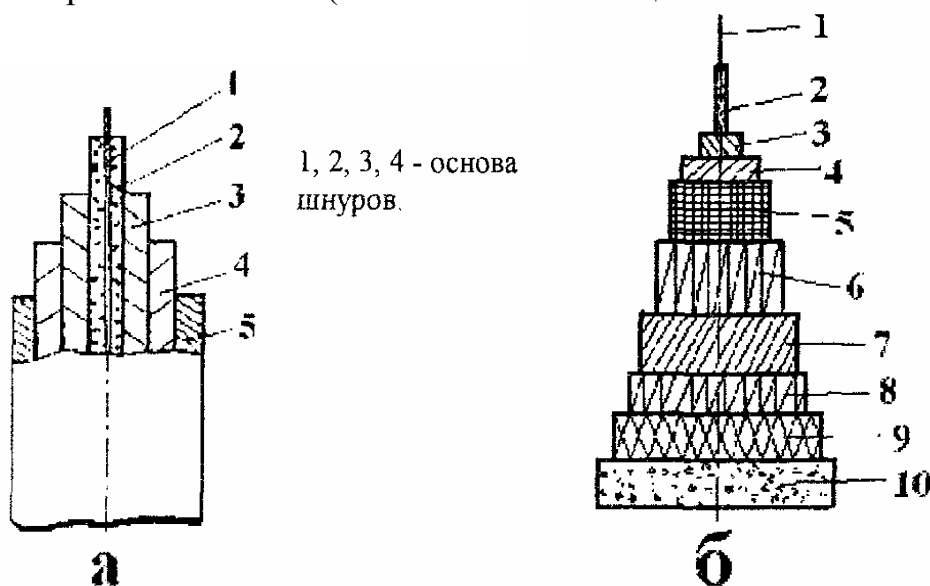


Рис. 4.13. Конструкция огнепроводных шнуров марок ОШП (а) и ОШДА (б).

а:

б:

- | | |
|---|---|
| 1 - направляющая хлопчатобумажная нить; | 1 - центральная направляющая нить; |
| 2 - шнуровой порох; | 2 - шнуровой порох; |
| 3, 4- первая и вторая хлопчатобумажные оплётки; | 3,4- первая и вторая хлопчатобумажные оплётки; |
| 5 - полихлорвиниловый пластик | 5 - слой каменноугольного пека и шпалопропиточного масла; |
| | 6 - асфальтовая мастика (осмолка); |
| | 7 - хлопчатобумажная оплётка; |
| | 8 - асфальтовая мастика; |
| | 9 - парафин; |
| | 10-тальк |

Получение основы шнура производится на обмоточных станках (см. рис. 4.14).

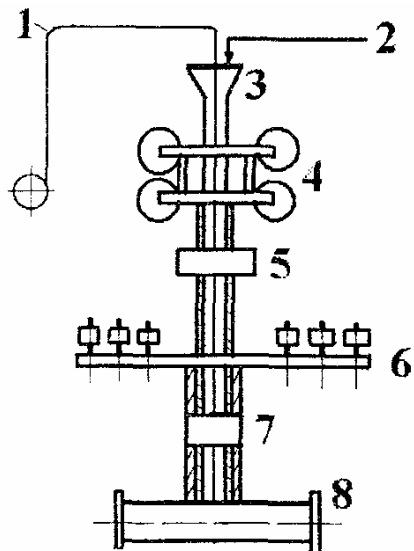


Рис.4.14. Схема обмоточного станка [86]:

- 1 - направляющая нить;
- 2 - подача ДП;
- 3 - воронка;
- 4 - шпули с пряжей (первый слой оплётки);
- 5 - контрольный прибор;
- 6 - нижний диск со шпулями (второй слой оплётки),
- 7 - натяжное приспособление;
- 8 - приёмная катушка

В воронку 3, расположенную в верхней части станка, засыпается шнуровой порох 2; через центр воронки протягивается с определённой скоростью направляющая хлопчатобумажная нить 1. Порох ссыпается тонкой струёй вниз по медной трубке, по выходе из которой оплетается на первом диске хлопчатобумажной пряжей, затем на втором диске покрывается второй оплёткой и наматывается на катушку 8. После первой оплётки шнур проходит контрольный прибор 5, который представляет собой два валика, соединённых пружиной. Шнур проходит между валиками; если сердцевина не содержит пороховых зёрен, то валики сближаются, включается блокировочное приспособление, останавливающее станок. Бракованный участок вырезают сразу или помечают и вырезают позже.

При обработке основы для получения ОШДА проводится первая осмолка - нанесение слоя смеси каменноугольного пека и шпалопрпиточного масла протягиванием основы через ванну с этим составом при 130-150°C (для этой цели применяется также сосновая смола) и намотка на катушку. Затем производится покрытие шнура асфальтовой мастикой при 90°C (в соответствующих ваннах, в стенках которых также расположены обжимные матрицы), наносится третья хлопчатобумажная оплётка на обмоточном станке, проводится повторное асфальтирование, нанесение слоя парафина и опудривание тальком.

Шнуры режутся на куски длиной 10 метров и свёртываются в круги.

Нанесение влагозащитной оболочки из полихлорвинила осуществляется экструдером, через головку которого протягивается основа шнура.

К огнепроводным шнурам предъявляются следующие требования, которые тщательно контролируются:

- постоянство скорости горения ($U=10\pm 1$ мм/с) и полнота сгорания; причинами отклонения величин U и могут быть:

а) слабая набивка сердцевины порохом (повышение скорости горения);
б) переуплотнение сердцевины (понижение скорости горения);
в) наличие больших разрывов в сердцевине (контролируется на рентгеновском аппарате), что может привести к затуханию шнура.

Горение шнура должно протекать равномерно, без затухания, хлопков и пробивания искр через оболочку для обеспечения безопасности работы с ним;

- в наружной оболочке не должно быть трещин и других дефектов;
- оболочка не должна быть мягкой и липкой при 45°C («неслипаемость» при этой температуре) и хрупкой при -25°C («морозостойкость»);
- оболочка должна быть водонепроницаемой (проверяется полнота горения после замачивания в воде).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии рассмотрены как общие закономерности и отличительные особенности физико-химических процессов изготовления различных пороховых (топливных) масс, так и комплекс реологических и технологических характеристик этих энергонасыщенных полимерных композитов.

На основе анализа материалов открытой литературы систематически представлена проблема технологии порохов и твёрдых ракетных топлив в обобщённом и взаимосвязанном виде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуков Б.П. Горение порохов// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.149-159.
2. Жуков Б.П. Порох как уникальный вид энергии// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.389-398.
3. Денисюк А.П. Пороха// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.398-404.
4. Schumbert Hiltmar. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: V.22. Propellants VCH Publishers, 1993. P. 185-209.
5. Сарнер С. Химия ракетных топлив. М.: Мир, 1969. 488 с.
6. Горст А.Г. Пороха и взрывчатые вещества. М.: Машиностроение, 1972. 207с.
7. Алемасов В.Е., Дрегаллин А.Ф., Тишин А.П. Теория ракетных двигателей. М.: Машиностроение, 1969. 547 с.
8. Гиндич В.И. Технология пироксилиновых порохов: Т.2. Производство порохов. Казань: Тат. газ.-журн. изд-во , 1995. 400 с.
9. Urbanski T. The manufacture of smokeless powder// Chemistry and Technology of Explosives: V.3. Warszawa. Pergamon Press, 1967. P. 570-688.
10. Ляпин Н.М., Староверов А.А., Енейкина Т.А. Промышленное производство сферических порохов// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 2000. С.465-468.
11. Жегров Е. Ф. Пороха баллиститные// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.407-413.
12. Urbanski T. Smokeless powder // Chemistry and Technology of Explosives: V.4. Warszawa: Pergamon Press, 1984. P. 577- 601.
13. Смирнов Л.А., Калабухов Г.В. Создание смесевых твердых топлив: Учеб. пособие/ МГАХМ.М., 1997. 112с.
14. Марченко А. В., Леонтьева Л.М., Гаврилова Л.А. Ракетные твердые топлива смесевые// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С. 483-486.
15. Urbariski T. Composite propellants for rockets// Chemistry and Technology of Explosives: V.3. Warszawa: Pergamon Press, 1967. P.365-394.
16. Мадякин Ф.П., Тихонова Н.А. и др. Пиропороховые составы цветных огней: Тр.ХХI Международ. пиротехнического семинара. М.: 1995. С.585-593.
17. Аликин В.Н., Кузьмицкий Г.Э., Степанов А.Е. Автономные системы аэрозольного пожаротушения на твердом топливе. Пермь.: ПНЦ УрО РАН, 1998. 148 с.
18. Жегров Е.Ф. Пороха плазменные// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.422-424.

19. Агафонов В. 5., Копылов Н.П. Установки аэрозольного пожаротушения. Элементы и характеристики, проектирование, монтаж и эксплуатация. М.: ВНИИПО, 1999. 232 с.
20. Жегров Е. Ф. Аэрозольобразующие пожаротушающие составы// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.40-42.
21. Горбачев В.А. Порох лазерный//Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.416-418.
22. Urbanski T. General characteristics of nitrocellulose// Chemistry and Technology of Explosives: V.2. Warszawa: Pergamon Press, 1965. P. 234-289.
23. Жегров Е.Ф. Производство пороховой массы баллиститного типа// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.450-455.
24. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
25. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1978.256с.
26. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 303 с.
27. Бортников В.Г. Основы технологии переработки пластических масс. Л : Химия, 1983. 304с.
28. Шанин Н.П., Бородулин М.М., Колбовский Ю.Я. Производство асбестовых технических изделий. Л.: Химия, 1983. 240с.
29. Русин Д.Л. Пороховых масс реология// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С. 431-434.
30. Фридман М.Л. Технология переработки кристаллических полиолефинов. М.: Химия, 1977. 398 с.
31. Русин Д.Л., Фиошина М.А. Введение в реологию полимерных материалов: Учеб. пособие/ МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1981. 80 с.
32. Wu Dai Jian. Rheological behaviour of concentrated nitrocellulose solutions 2nd International Annual Conference. Germany, 1990. 50 p.
33. Warren R.C. The effect of ageing and annealing on the physical properties of nitrocellulose plasticized with nitroglycerine. Polymer: V.31. 1990. P. 861-867.
34. Enoksson B. Syneresis of cellulose nitrate gels. Acta Polytechnica Scandinavica. No 114. 1974. 74p.
35. Марченко Г.Н., Забелин Л.В. Производство нитратов целлюлозы. Физико-химические основы производства и переработки нитратов целлюлозы. М.: ЦНИИНТИ и ТЭИ, 1988. 164с.
36. Жегров Е.Ф. Пороха артиллерийские баллиститные// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова М.: Янус-К, 1999. С.404-406.
37. Физико-химические основы и аппаратное оформление технологии производства пироксилиновых порохов: Т.1. Нитраты целлюлозы/ Под общ. ред. Г.Н Марченко. Казань: Изд-во ФЭН, 2000. 553 с.
38. Гиндич В.И. Технология пироксилиновых порохов: Т. 1. Производство нитратов целлюлозы и регенерация кислот. Казань: Тат. газ.-журн. изд-во, 1995. 567 с.

39. *Urbanski T.* Nitration of cellulose// Chemistry and Technology of Explosives: V.2, Warszawa: Pergamon Press, 1965. P.328. *Ю.Менделеев Д.И.* Пороха: Сочинения: Т. IX. Л; М.: Изд-во АН СССР, 1949. 313 с.
41. *Орлова Е.Ю.* Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л.: Химия 1973 688с.
42. *Закощиков А.П.* Нитроцеллюлоза. М.: Оборонгиз, 1950. 371 с
43. *Кожуа М.С., Фальковский М.Г.* Нестандартное оборудование заводов по производству твердых ракетных топлив и порохов: Учеб. пособие/ РХТУ им. Д.И. Менделеева, М., 2000.163 с.
44. *Наум Ф.* Нитроглицерин и нитроглицериновые взрывчатые вещества. М., Л.: ГХТИ ОНТИ, 1934.390с.
45. *Кондриков Б.Н.* Нитроглицерин// Краткая химическая энциклопедия: Т.3. М.: Сов. энциклопедия, 1964. С.514.
46. *Лурье Б.А.* Нитроглицерин// Химическая энциклопедия: Т.3. М.: Большая Российская энциклопедия,1992. С.531.
47. *Urbanski T.* Glycerol trinitrate (nitroglycerine)// Chemistry and Technology of Explosives: V.2. Warszawa: Pergamon Press, 1965. P. 31-61.
48. *Жегров Е. Ф.* Нитроглицерин (глицеринтринитрат, НГЦ)// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.297-302.
49. *Кондриков Б.Н.* Диэтиленгликольдинитрат// Краткая химическая энциклопедия: Т.1. М.: Советская энциклопедия, 1961. с.1191.
50. *Лурье Б.А.* Диэтиленгликольдинитрат// Химическая энциклопедия. Т.2. М.: Сов. энциклопедия,1990. С.212.
51. *Косточко А.В., Смола Е.Б.* Диэтиленгликольдинитрат// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.224-225.
52. *Urbanski T.* Glycol esters// Chemistry and Technology of Explosives: V.2. Warszawa: Pergamon Press, 1965. P. 150.
53. *Urbanski T.* Production of nitroglycerine// Chemistry and Technology of Explosives: V.2, Warszawa: Pergamon Press, 1965. P. 62-125.
54. *Смирнов Л.А.* Оборудование для производства баллиститных порохов по шнековой технологии и зарядов из них: Учеб. пособие/ МГАХМ. М., 1997. 192 с.
55. *Смирнов Л.А.* Оборудование XXI века для производства энергетических конденсированных систем: Учеб. пособие/ МГУИЭ. М., 1999. 212с.
56. *Жегров Е. Ф.* Пороха низкотемпературные// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.418-420.
57. *Жегров Е.Ф.* Пороховых масс баллиститного типа переработка// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.429-431.
58. *Виноградов В.М.* Штампование пластмасс, штамповка// Энциклопедия полимеров, Т.3. М.: Сов. энциклопедия, 1977 С 897-899.
59. *Шерышев М.А., Ким В.С.* Переработка листов из полимерных материалов. Л.: Химия, 1984,216с.

60. *Михаилов Ю.М.* Пороха сферические// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999 С.425-427.
61. *Макеева Л.Н.* Перхлорат аммония// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова М.: Янус-К, 1999 С.351-353.
62. *Лукьянов О.А., Тартаковский В.А.* АДНА// Краткий энциклопедический словарь Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.9-10.
63. *Гаврилова Л.А., Клячкин Ю.С.* Заряды СТРТ, скрепление с корпусами РДТТ// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.235-238.
64. *Гаврилова Л.А.* Методы бронирования вкладных зарядов ТРТ. Бронепокрытия для вкладных зарядов ТРТ// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.263-264, 69-70.
65. *Гончаров В.И.* Методы контроля качества изделий - неразрушающие// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С. 264-271.
66. *Шиманский В.А., Гаврилова Л.А.* Промышленное производство смесевых ракетных твердых топлив// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.461-465.
67. *Гельперин Н.И., Айништейн В.Г.* Псевдоожидение// Краткая химическая энциклопедия, Т.4. М.: Сов. энциклопедия, 1965 с. 399-408.
68. *Акунов В.И.* Струйные мельницы. М.: Машиностроение, 1967. 263 с.
69. Взрывчатые вещества, пиротехника, средства инициирования в послевоенный период. Люди, наука, производство: Сб. статей. М.; СПб: Гуманистика, 2001. 928 с.
70. *Маслов А.М.* Аппараты для термообработки высоковязких жидкостей. М.: Машиностроение, 1980. 200с.
71. *Рузанов А.А., Сироткин М.М., Тихонов В.И.* Твёрдые топлива смесового типа и технология их изготовления в США. Обзор иностранной литературы. М.: Дом техники, 1959.42с.
72. *Шевченко В.А.* Твердые ракетные топлива (по материалам открытой печати). М.: МО СССР, 1968.76с.
73. *Давыдова Е.Г., Сироткин М.М., Смирнов Л.А.* Твердые ракетные топлива с повышенным единичным импульсом и технология их изготовления (по материалам иностранной печати). М.: Дом техники, 1961. 152с.
74. *Лотменцев Ю.М.* Основы химии синтетических эластомеров: Учеб. пособие/ МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1981. 64 с.
75. *Гротцингер У.Г.* Полимеризация твердых топлив// Твердые ракетные топлива с повышенным единичным импульсом и технология их изготовления. М.: Дом техники, 1961. С.134-141.
76. Производство твердотопливных зарядов для ракет «Поларис» и «Минитмен»/ *Л.А. Смирнов, О.Д. Нестерова, Г.И. Балаев, М.М. Сироткин.* М.: Дом техники, 1971. 146 с.

77. *Тадмор З., Гогос К.* Теоретические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1984. 629с.
78. *Тарабара А.В.* Безопасность экологическая// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.59-60.
79. *Мелешко В.Ю.* Антропогенное воздействие энергетических конденсированных систем (ЭКС)// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.37-38.
80. *Шидловский А.А.* Основы пиротехники. М.: Машиностроение, 1973. 320 с.
81. *Чулков В.П.* Промышленное производство пиротехнических средств// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 2000. С.457-461.
82. *Мадякин Ф.П.* Сигнальных цветных огней составы// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.511-513.
83. *Rusin D.L., Mikhalev D.B.* Fireconductive cords on a polymeric basis: Proceedings of the 25th Intern. Pyrotechnic Seminar EuroPyro 99. Brest. France. 1999, P. 530-547.
84. *Rusin D.L., Mikhalev D.B.* High-elastic fireconductive cords: Proceedings of the 31th Intern. Annual Conference of ICT. Karlsruhe. Federal Republic of Germany 2000, P. 116-1 - 116-10.
85. *Urbanski T.* Blackpowder// Chemistry and Technology of Explosives: V.3. Warszawa: Pergamon Press, 1967. P.322-364.
86. *Тишунин И.В., Ариш ММ* Курс порохов. Ч. IV, V. М.: Артакадемия, 1946. 288 с.
87. *Взрывчатые вещества и пороха/ М.А.. Будников, Н.А. Левкович, И.В. Быстрое, В.Ф. Сиротинский, Б.И. Шехтер.* М : Гособорониздат, 1955. 363 с.
88. *Лукашов В. К.* Промышленное производство дымных порохов// Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы/ Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С.455-457.
89. *Жигарев В.Г., Кутаев Г.И.* Оборудование производства энергонасыщенных материалов: Учеб. пособие/ МГУИЭ. М., 2001.265 с.
90. *Lotmentsev Yu.M., Pleshakov D.V.* Phase State of nitrocellulose plasticized with trinitroglycerin//Propellants, Explosives, Pyrotechnics. V3. 1997. P. 203-206. 91
Высокоэффективное плазменное топливо для МГД-генераторов/ *Б.П. Жуков, В.Б. Жуков, Д.Л. Русин. А.П. Денисюк, Ю.Г. Шепелев, Д.Б. Михалев//* Двойные технологии: №2. 1999.С.22-24.
92. *Русин Д.Л., Ульянова Т.К.. Салюродова Н.А..* Оптимизация свойств композиции на основе пластифицированной нитроцеллюлозы// Успехи в химии и химической технологии: Вып. XIV. 4.4. Тез. докл./РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2000. С.48-49.

93. Русин Д.Л., Михалев Д.Б., Радостный И.Н. Исследование и оптимизация огнепроводных шнуров на полимерной основе// Успехи в химии и химической технологии: Вып. XIV. 4.4. Тез. докл./РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2000. С.41-43.
94. Development of solid propellants for effective fire-extinguishing systems /B.P. Zhukov, A.P. Denisjuk, Yu.G. Shepelev, D.L. Rusin, B.M. Balojan// Conversion Concepts for Commercial Applications and Disposal Technologies of Energetic Systems./ NATO ASi Series. Ser.1: Disarmament Technologies, V.14. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London. 1997. P. 99-112.
95. Высокоэффективное пожаротушающее топливо/ Б.П. Жуков, А.П. Денисюк, Д.Л. Русин, Ю.Г. Шепелев, Б.М. Балоян// Двадцать первый международный пиротехнический семинар. М.: ИХФ РАН. 1995. С. 1018-1032
96. Русин Д.Л., Радостный И.Н., Михалев Д.Б. Исследование и оптимизация комплекса свойств термопластичных фейерверочных составов, получаемых методом проходного прессования// Успехи в химии и химической технологии: Вып. XV. 4.4. Тез.докл./ РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2001. С.74-76.