

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ДИСПЕРСНЫХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ В ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВАХ

М.М. Қолдасбекова, И.М. Вонгай, Г.А. Хужамуратова

ТОО «АлмаДК», ул. Туркебаева, 199, 050046, Алматы, Казахстан

Дата поступления:
4 Апреля 2019

Принято на печать:
24 Мая 2019

Доступно онлайн:
6 Июля 2019

УДК: 662.2.036.6

АННОТАЦИЯ

Показана взаимосвязь макроструктуры солей свинца с их реологическими свойствами, достигнутыми в процессе полимерного капсулирования. Для изменения морфологии модельных систем в качестве капсулирующего агента использовался поливиниловый спирт. Рассмотрено увеличение дисперсности с одновременным снижением игольчатой и волокнистой составляющей в макроструктуре конечного продукта. Подобран режим капсулирования, который велся с целью создания модели технологически безопасного процесса дозирования с последующим таблетированием пиротехнической смеси. Таблетированные образцы, изготовленные по внутреннему регламенту, проверяли на регулярность геометрических размеров для вычисления отклонения плотности, которая в свою очередь влияет на стабильность параметров волны горения и детонации. На модельных системах подобран технологический режим изготовления пиротехнических составов, который в реальной системе показал стабильность работы огневой цепи инициирующих пиротехнических узлов, при меньшем заряде инициирующего вещества.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, соли свинца, объемное дозирование, прессование, агрегаты, реология, пиротехнические составы.

Введение

Современное состояние производства пиротехнических изделий зачастую требует применения монодисперсных порошков с размерностью 1–100 мкм. Этот уровень дисперсности связан с параметрами, приводящими к определенному эффекту в процессе горения или взрыва пиротехнических составов [1]. Зачастую в качестве основных действующих компонентов применяются дисперсные ИВВ [2, 3], минеральные окислители и различной природы горючие материалы. В составе пиротехнических смесей часто используются трудно или малорастворимые в воде соединения, механическое диспергирование которых затруднено или невозможно ввиду высокой опасности.

Производство изделий из перечисленных компонентов или смесей обычно проводится прессованием. При небольших партиях производства, дозирование материалов ведется гравиметрическим методом, а само прессование контролируется усилием прессовочного механизма при условиях использования малых масс пиротехнических смесей.

При необходимости крупносерийного производства гравиметрическое дозирование смесей, особенно при изготовлении малогабаритных комплекующих, неприемлемо. Так как время измерения веса в дозаторах увеличивается пропорционально точности взвешивания и уменьшению масс-габаритных параметров пиротехнического элемента.

Наиболее оптимально применение объемного дозирования, как более прогрессивного и ускоренного этапа производства. Ввиду склонности высокодисперсных компонентов к агрегации, при их использовании образуются флуктуации плотностей в составе, которые не позволяют вести точное дозирование смеси в объемном дозаторе. В общепиротехническом производстве изменение плотностей прессованных изделий не так критично, как в производстве инициирующих пиротехнических составов. Кроме возникновения аварийных ситуаций в момент превышения механического воздействия, при незначительном изменении плотности пиротехнических элементов, происходит значительное изменение параметров работы пиротехнических

составов. Например, гремучая ртуть имеет четко выраженную зависимость скорости детонации от плотности (рис. 1).

Максимальная скорость детонации достигается при плотности $4,2 \text{ г/см}^3$, однако приближение к истинной плотности гремучей ртути соответствующей $4,42 \text{ г/см}^3$ [4], детонация переходит в горение, т.е. проявляется эффект перепрессовки. Большое количество компонентов пиротехнических смесей и сами пиротехнические составы имеют высокую чувствительность к параметрам и условиям пресования.

Зачастую вещества, являющиеся основными компонентами пиротехнического состава или основой пиротехнической рецептуры, можно синтезировать из водных растворов компонентов. Для регулирования дисперсности применяются специ-

альные методы синтеза. Однако, при получении этих продуктов, между кристаллитами возможно образование нежелательных связей (агрегирование), то есть размеры агрегатов, значительно превышают размеры кристаллов, что недопустимо в производстве пиротехнических составов. Так как в этом случае в локальных зонах, возникают значительные отклонения процентного содержания компонентов, что полностью меняет параметры горения, или как указано выше, снижает точность объемного дозирования.

Целью работы было изучение влияния поливинилового спирта на кристаллизацию и агрегирование модельных систем сульфата и роданида свинца как прототипа для синтеза азид свинца в промышленном производстве пиротехнических изделий с его участием.

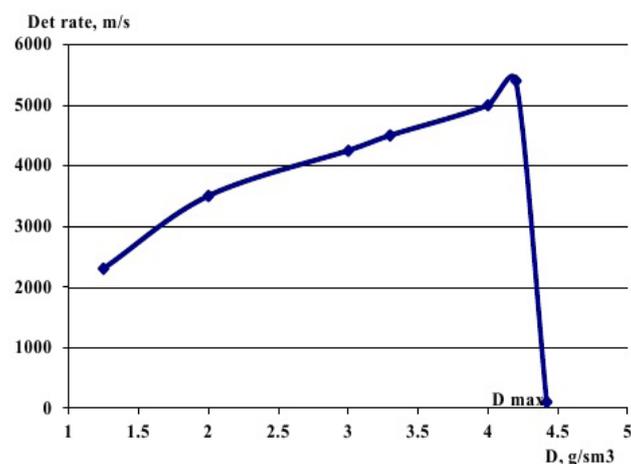


Рис. 1. Зависимость скорости детонации $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ от плотности заряда [4, 5].

Экспериментальная часть

Нами исследована методика получения капсулированных соединений свинца из водных растворов с применением поливинилового спирта (ПВС) [6]. Объекты исследования: модельные системы на основе сульфата свинца PbSO_4 и роданида свинца $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, синтезировали по внутреннему регламенту лаборатории. Физико-химические свойства солей указаны в таблице 1.

Реакция получения дисперсных малорастворимых солей описывается по формулам (1, 2). Методика синтеза заключается в следующем: на первом этапе приготовили раствор поливинилового спирта в дистиллированной воде с массовой концентрацией ПВС 3%. Затем в процессе подогрева на

Таблица 1

Химические, физические свойства исследованных солей свинца [7, 8]

Показатель	Сульфат свинца PbSO_4	Роданид свинца $\text{Pb}(\text{SNC})_2$	Азид свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$
Состояние	бесцветные кристаллы	белые кристаллы	бесцветные кристаллы
Структура	моноклинная, выше $878 \text{ }^\circ\text{C}$ ромбическая сингония	моноклинная сингония	α -модификация - орторомбическая, β -модификация - моноклинная
Растворимость в воде, г	0,0045	0,05 ²⁰	0,023
Плотность, г/см^3	6,29	3,82; 4,082; 4,1	α - 4,71; β - 4,93
T плавления, (разложения) $^\circ\text{C}$	1170	(190)	(240-250)
T вспышки, $^\circ\text{C}$	-	-	330
S_{298} (Дж/моль·К)	148,6	-	-
ΔH_{298} (кДж/моль)	-920,6	-	-
ΔG_{298} (кДж/моль)	-813,8	-	-
Теплота взрыва (МДж/кг)	-	-	1,54
Теплота образования (ккал/моль)	-	-	112
Скорость детонации, м/с	-	-	4800

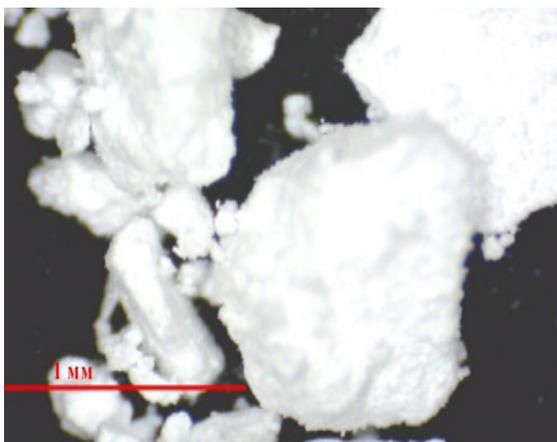


Рис. 2. Кристаллы сульфата свинца.



Рис. 3. Кристаллы сульфата свинца с поливиниловым спиртом.

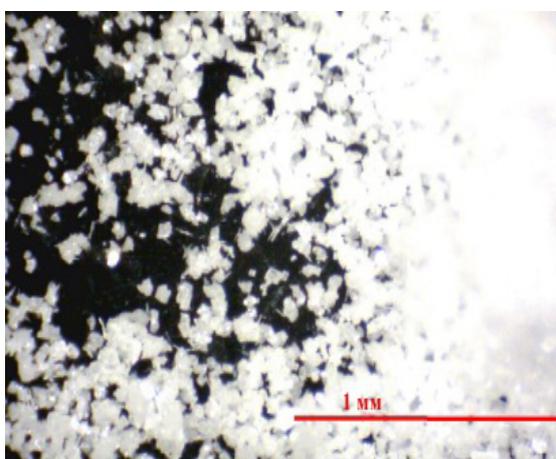


Рис. 4. Кристаллы роданида свинца.

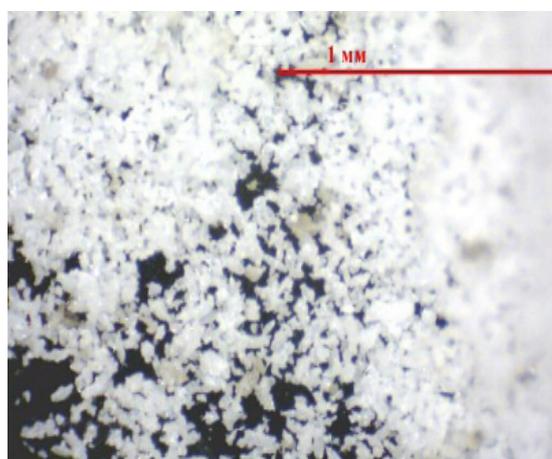
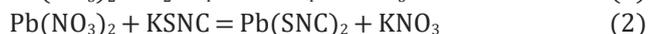
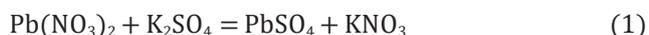


Рис. 5. Кристаллы роданида свинца с поливиниловым спиртом.

водяной бане при температуре 75–90 °С, раствор постоянно помешивали во избежание образования комочков. Приготовленный 3% раствор ПВС вводили в раствор нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ и затем, для получения щелочной среды $pH = 5$ добавляли 1-2 капли 10% раствора $NaOH$. Заключительный этап включал в себя получение осадка сульфата свинца.



Для изменения реологических свойств конечного продукта вышеуказанных реакций нами был использован поливиниловый спирт. Поливиниловый спирт не влияет на качество пиротехнических смесей, но увеличивает количество рабочих тел пиротехнического состава, защищая от посторонних воздействий.

В данной работе изучалось влияние макроструктуры кристаллов на реологические свойства конечного продукта, в том числе на сыпучесть. Для этой цели в первом случае были синтезированы из водных растворов дисперсные соли свинца (рис. 2),

во втором – они были стабилизированы раствором ПВС (рис. 3). Излишки воды в растворе удалялись промыванием этиловым спиртом.

Как видно из рисунка 2, в полученном продукте выражена волокнистая и игольчатая компонента, сам продукт полидисперсный, поликристаллический, отчетливо агрегирован.

В первом случае сульфат свинца формирует волокнистую структуру (рис. 2), которая при стабилизации раствором ПВС, не наблюдается (рис. 3). При добавлении поливинилового спирта заметно увеличилась дисперсность порошка сульфата свинца и уменьшилась игольчатая составляющая, что является очевидным преимуществом для применения в промышленном производстве.

В образцах роданида представленных на рис. 4 и 5 также прослеживается наличие игольчатых структур, которые в присутствии поливинилового спирта обретают более однородную структуру. Следует отметить, некоторое увеличение дисперсности и уменьшение содержания пылевой компоненты в присутствии поливинилового спирта в кристаллах роданида свинца.

Из рисунка 5, можно отметить, преобладание монодисперсных, не агрегированных кристаллов, что подтверждает эффект капсулирования. Таким образом, применение поливинилового спирта по описанной методике улучшает качество модельных систем по дисперсности и реологии.

По рассмотренной методике полученные материалы в модельном варианте и реальных рецептурах использовались при изготовлении пиротехнических цилиндрических образцов диаметром 5,5 мм и высотой 4-8 мм.

Приготовленные по внутренним регламентам пиротехнические рецептуры поступали на прессование в роторный девятигнездный таблет-пресс ZP-9B. Особенностью этого пресса является однократное дозирование в сменной пресс-форме и однократное прессование набегающими отливками программной опоры пуансонов. После прессования происходит извлечение образцов нижним пуансоном и удаление из зоны в приемный лоток.

Полученные образцы пиротехнических составов отбирали в серии по 50 единиц и после измерения геометрических размеров и веса вычисляли отклонение плотности, зависимость которой представлена на рисунке 6.

В простом приближении отклонение плотности образцов находится в допустимом интервале при

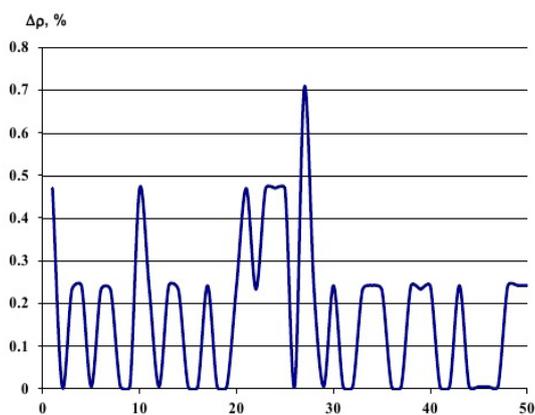


Рис. 6. Среднеквадратичное распределение отклонения плотности образцов пиротехнических составов.

сравнении с взрывчатыми характеристиками гремучей ртути, представленными на рисунке 1. При этом скорость детонации не будет отличаться значительно, и соответственно, инициирующий узел будет работать стабильно в пределах, заданных техническими требованиями.

На рисунке 7 представлены образцы, полученные по описанной методике. Разумеется, на качество прессуемых элементов, также влияет рецептура составов и подготовительные операции.

Образцы, полученные по описанной методике показали стабильность работы огневой цепи пиротехнических инициирующих узлов (рис. 8), в отличие от аналогичных, без применения ПВС.

Инициирующий узел представлял собой полимерный стакан с перегородкой L, с толщиной 3 мм. С одной стороны перегородки размещался заряд азид свинца с диаметром 5,5 мм, массой от 0,1 г до 0,6 г, а с другой стороны находился пиротехнический заряд на основе перхлората калия и алюминиевого порошка ПА-4, который был добавлен в стехиометрическом соотношении. Насыпная плотность заряда составила 0,8-0,9 г/см³.

Измеряемым параметром было воспламенение и взрыв пиротехнического состава в режиме дефлаграции. Выбранная пиротехническая система Al + KClO₄ сравнительно трудно воспламеняется ввиду высокой температуры активации процессов горения в алюминиевом порошке. Разделение пиротехнического заряда и азидного инициатора перегородкой из полимерного материала обосновано технологическими особенностями производства и условиями эксплуатации пиротехнической продукции, разрабатываемой предприятием. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

В случае отказа пиротехнического узла, при взрыве азидного инициатора, происходил выброс пиротехнического состава без его воспламенения. Разрушение полимерного корпуса пиротехнического узла происходило в основном по гнезду азидного инициатора до его веса 0,2-0,4 г и полностью при больших навесках.

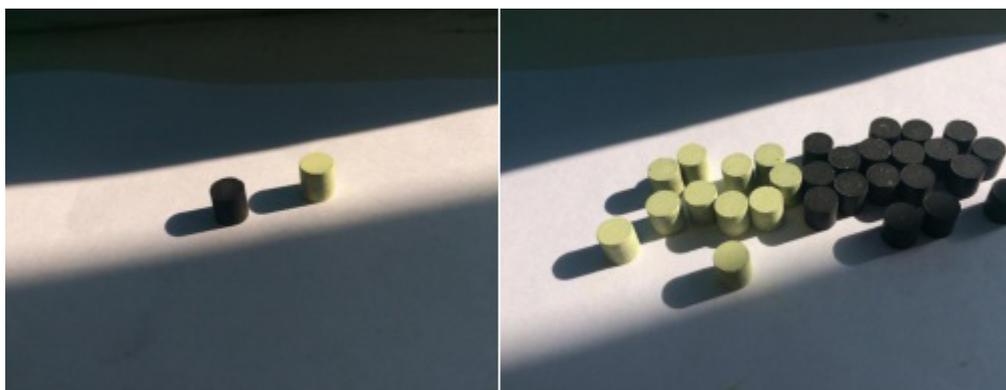


Рис. 7. Образцы пиротехнических составов.

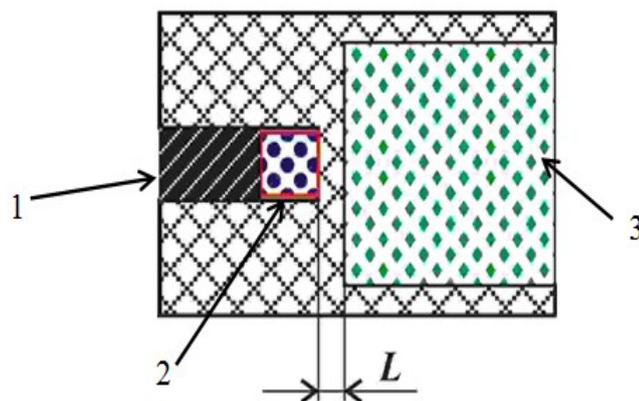


Рис. 8. Пиротехнический узел инициирования пиротехнического состава зарядом азидов свинца: 1 – воспламенитель на основе дымно-ружейного пороха (ДРП); 2 – таблетированный заряд азидов свинца; 3 – пиротехнический состав на основе Al (ПА-4) и перхлората калия.

Таблица 2

Химические, физические свойства исследованных солей свинца [7, 8]

Масса заряда азидного инициатора, г	Количество воспламенения пиротехнического заряда, %	
	Pb(N ₃) ₂ + ПВС	Pb(N ₃) ₂
0,1	3	4
0,2	15	22
0,3	78	56
0,4	100	78
0,5	100	92
0,6	100	96

По результатам испытаний установлено, что в случае использования азидного инициатора синтезированного с применением ПВС безотказная работа пиротехнического узла обеспечивается зарядом азидов более 0,4 г, а азидные инициаторы без ПВС дают отказы при заряде 0,6 г.

Более стабильная работа азидного инициатора при его меньшем заряде делает производство пиротехнических изделий более безопасным и дешевым вследствие снижения издержек на его сопрождения.

Использование поливинилового спирта в процессе кристаллизации целевых компонентов пиротехнических составов перспективно для микрокапсуляции и других полимерных материалов, в том числе синтезируемых в растворах реагентов. Это позволяет, кроме регулирования дисперсности и реологических параметров, влиять и на параметры прохождения волны горения и детонации.

Заключение

В представленной работе исследовано влияние раствора поливинилового спирта на морфологию кристаллов соединений свинца при их синтезе, которые были взяты как модельные системы. На

этих системах определено увеличение дисперсности, синтезированных продуктов при отсутствии игольчатых и волокнистых кристаллов. Также улучшились реологические характеристики сульфата и роданида свинца.

Данные полученные на модельных системах открывают возможность отработки режимов реальных систем для утверждения технологической модели синтеза азидов свинца. Установлено, что инициирующее вещество капсулированное поливиниловым спиртом, при массе заряде от 0,4 г показал стабильную работу в пиротехническом узле, а инициирующее вещество без ПВС давал отказы даже при заряде 0,6 г. Это объясняется эффективностью процесса дозирования смеси компонентов в объемном дозаторе, что снижает неоднородность распределения плотности запрессованных пиротехнических элементов.

Литература

- [1]. Митрофанов В.В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. – Новосибирск: Изд-во Ин-та гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, 2003. 200 с.
- [2]. Хмельницкий Л.И. Справочник по взрывчатым веществам. Том: 2 – М., 1962. 828 с.

- [3]. Карпов П.П. Средства инициирования. – М. НКАП: ОБОРОНГИЗ, 1945. 272 с.
- [4]. Данилов Ю.Н., Илюшин М.А., Целинский И.В. Промышленные взрывчатые вещества. Часть I. Иницирующие взрывчатые вещества. Текст лекций. СПб: СПбГИ(ТУ), 2001. 112с.
- [5]. Basil T. Fedoroff, Oliver E. Sheffield. Encyclopedia of explosives and related items./ Vol. 6 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1974. F217-F223, F226-F320
- [6]. ГОСТ 10779-78 Спирт поливиниловый. Технические условия.
- [7]. Багал Л.И. Химия и технология инициирующих веществ. – М.: Машиностроение, 1975.
- [8]. Кнулянец И.Л. и др. Химическая энциклопедия / Редкол.: – М.: Советская энциклопедия, 1995. – Т. 4. – 639 с.

Research of the influence of polyvinyl alcohol in the preparation of dispersed low-soluble salts in pyrotechnic compositions

M.M. Koldasbekova, I.M. Vongai, G.A. Khuzhamuradova

«AlmaDK» LLP, Turkebayev, 199, 050046, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

The interconnection of the macrostructure of lead salts with their rheological properties achieved in the process of polymer encapsulation is shown. Polyvinyl alcohol was used as an encapsulating agent to change the morphology of model systems. The increase in dispersion with a simultaneous decrease in the needle and fibrous component in the macrostructure of the final product is considered.

An encapsulation mode was selected, which was conducted in order to create a model of a technologically safe dosing process followed by tableting of a pyrotechnic mixture. Tableted samples manufactured according to the internal regulations were tested for regularity of geometric dimensions to calculate the density deviation, which affects the stability of the parameters of the combustion and detonation waves. On the model systems, the technological mode of manufacturing pyrotechnic compositions was selected, which, in a real system, showed the stability of the fire chain of initiating pyrotechnic units, with a smaller charge of the initiating substance.

Keywords: polyvinyl alcohol, lead salts, volumetric dosing, pressing, aggregates, rheology, pyrotechnic compositions.

Пиротехникалық құрамдарда аз еритін дисперсті тұздарды алуда поливинилді спирттің әсерін зерттеу

М.М. Қолдасбекова, И.М. Вонгай, Г.А. Хужамурадова

«АлмаДК» ЖШС, Түркебаев к., 199, 050046, Алматы, Қазақстан

АНДАТПА

Полимерді капсульдеу процесі кезіндегі қорғасын тұздарының макроқұрылысы мен олардың реологиялық қасиеттері арасындағы қатынас айқындалған. Модельді жүйелердің морфологиясын өзгерту үшін капсульдеуші агент ретінде поливинилді спирт қолданылды. Соңғы өнімнің макроқұрылысындағы инелі және талшықты жасаушыларының бір мезгілде төмендеуі мен ортаның дисперстілігінің арттуы қарастырылды.

Капсульдеу режимдерін таңдаудың басты мақсаты пиротехникалық қоспаны мөлшерлеу мен оны кейінгі таблеттеу процестерінің қауіпсіз технологиялық моделін жасау болып табылады. Ішкі регламент бойынша жасалған таблеттелген нұсқаларды геометриялық өлшемдерін жүйелілігін тексеру, тығыздығы бойынша ауытқуын есептеу арқылы жүргізілді. Бұл критерий детонация мен жану толқынының параметрлерінің тұрақтылығына әсер етеді. Модельді жүйелерде пиротехникалық құрамдар жасаудың технологиялық режимі таңдалып, негізгі жүйелерде, инициирлеуші заттың аз мөлшерінде, инициирлеуші пиротехникалық түйіндердің атыс тізбегінің тұрақты жұмысы қамтамасыз етілді.

Кілт сөздер: поливинилді спирт, қорғасын тұздары, көлемдік мөлшерлеу, пресстеу, агрегаттар, реология, пиротехникалық құрамдар.