

УДК: 662.1

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВАХ**Е.Э. Рыжкова², С.Х. Акназаров², С.Е. Коксегенов³, А.Н. Карабалин³, И.М. Вонгай³**¹РГП «Институт проблем горения»

050012, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан, E-mail: sestager@mail.ru

²Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби³ТОО «АлмаДК», E-mail: vogaiicp@mail.ru**Аннотация**

В работе описаны исследования различных полимерсодержащих пиротехнических систем, отличающихся от известных российских и зарубежных аналогов более высокой доступностью компонентов, более высокой прочностью и более низкой чувствительностью к механическим воздействиям и имеющих перспективу промышленного применения. Представлены данные экспериментальных исследований прочности изделий на сжатие и определения кинетических характеристик горения прессованных пиротехнических составов цветных огней, на основе хлорорганических связующих.

Ключевые слова: полимеры, пиротехника, горение, связующие

Введение

В современных прессованных пиротехнических составах используются различные виды органических связующих, однако механизм горения и свойства полимерных связующих исследованы недостаточно. Классические органические связующие, такие как нитроцеллюлозные лаки и эпоксидные смолы, не являются оптимальными для использования их в составах цветных сигнальных огней. Это объясняется тем, что при горении такие составы нуждаются в хлорид-ионах, которые в соединении с щелочноземельными металлами обеспечивают определенную окраску пламени, но, так как классические связующие не имеют в своем составе атомов хлора, приходится вводить в пиротехническую систему дополнительные компоненты, являющиеся донорами хлорид-ионов. За рубежом в качестве доноров хлорид-ионов в составы цветных огней вводят хлорат калия, который также играет роль окислителя в системе. Но такие пиротехнические системы представляют некоторую опасность при транспортировке, хранении и использовании.

Использование в качестве связующих полимерных хлорорганических соединений существенно упрощает саму систему, так как такие полимеры выступают как в роли связующих, так и в роли доноров хлорид-ионов, и система не требует введения дополнительных компонентов.

При построении составов цветных огней необходимо учитывать, прежде всего, требования по обеспечению светотехнических характеристик, наличию сырьевой и промышленной базы исходных компонентов и возможности механизации и автоматизации технологии и переработки в изделия.

Существуют три вида излучателей:

- Твердые тела и жидкие тела – дают сплошной спектр излучения
- Молекулы – полосатый спектр излучения
- Атомы – линейчатый спектр излучения.

При горении пиротехнических составов в пламени обычно содержатся все типы излучателей. Соотношение между ними определяет насыщенность цветом пламени и интенсивность излучения. Хорошее цветное пламя может получиться только при преимущественном излучении определенных атомов или молекул, находящихся в парообразном или газообразном состояниях. Яркие линии излучения имеют следующие атомы:

- Натрий – жёлтую (589 А);
- Литий – красную (671 А) и оранжевую (610 А);
- Талий – зеленую (535 А);
- Индий – синюю (451 А).

Эти элементы вводятся в состав в виде соединений (обычно солей), которые диссоциируют в пламени до свободных металлов и дают характерное излучение. Повышение

температуры горения таких составов приводит к увеличению степени диссоциации и увеличению излучения в требуемой части спектра.

При молекулярном излучении цветное пламя может быть получено как при монохроматическом излучении определенных молекул, находящихся в газообразном состоянии, так и путем сложения нескольких типов молекул.

Наиболее характерную окраску пламени дает излучение монохлоридов и окислов:

- Бария (зеленый цвет);
- Стронция (красный цвет);
- Кальция (оранжевый цвет);
- Меди (синий цвет).

Основные излучатели (окислы или монохлориды) вводятся в состав в готовом виде или получают в результате горения пиротехнического состава. Второй способ построения составов наиболее распространен.

Очень часто составы строятся таким образом: атомы, например, бария, вводятся в состав в соединениях типа нитратов, оксалатов и сульфатов, а атомы галогена – в соединениях типа перхлорат аммония, гексахлорбензола или поливинилхлорида. Нитрат бария и перхлорат аммония в таких составах будут вы-

полнять роль основного или дополнительного окислителя, а галогенсодержащие органические соединения – роль горючего или роль горючего и связующего. Применение таких веществ значительно упрощает состав и делает его технологичнее [1].

Для исследования влияния хлорсодержащих органических полимеров, используемых в качестве связующих в смесевых пиротехнических системах, были использованы пиротехнические составы цветных сигнальных огней на основе нитратов щелочноземельных металлов – стронция и бария. Для того, чтобы понять, какой эффект дают при горении системы данные компоненты, рассмотрим их атомные спектры и их влияние на окраску пламени.

Стронций и барий в виде летучих соединений (например, в виде хлоридов) вызывают характерную окраску пламени.

Соли стронция окрашивают пламя в карминово-красный цвет, а соли бария – в желтовато-зеленый. При рассматривании окрашенного пламени в спектроскоп видны линии или группы линий, приведенные на рисунке 1 [2].

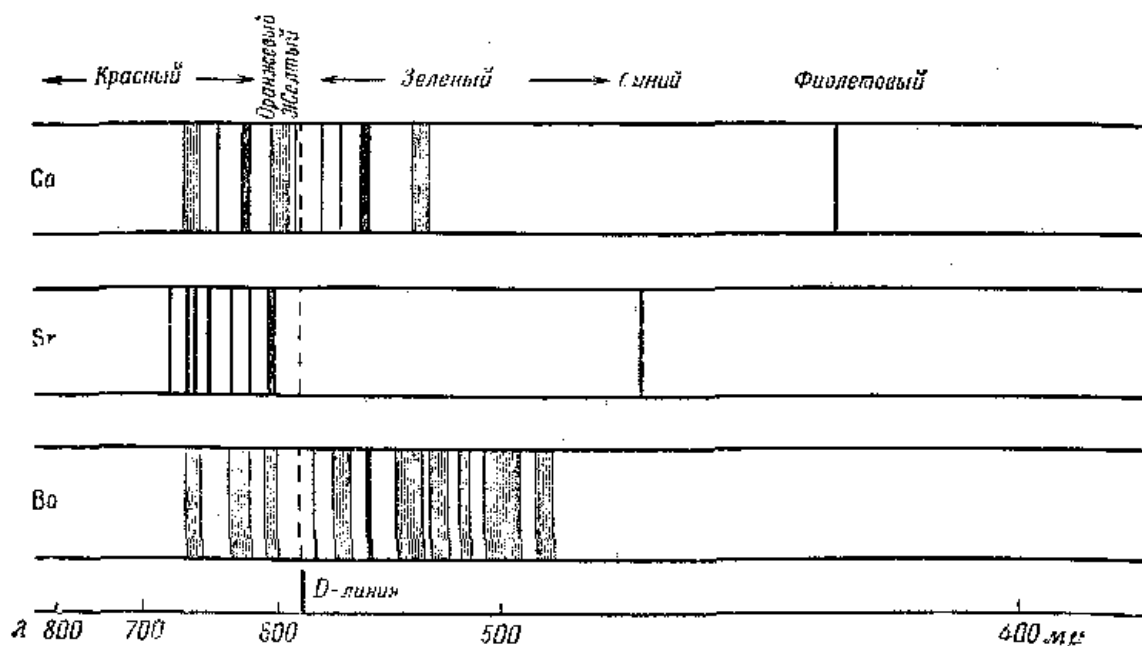


Рис. 1 – Спектры пламени щелочноземельных металлов

По сравнению со щелочными металлами, спектры щелочноземельных металлов не связаны со свободными атомами. Как известно, в основном состоянии атомы бария и стронция имеют два s-электрона вне заполненных оболочек. Основным термом является

терм 1S_0 . По сравнению с атомом гелия, электроны атомов бария и стронция находятся на значительно большем расстоянии от ядра. Этот факт объясняет то, что атомы щелочноземельных металлов обладают значительно меньшими энергиями возбуждения и иониза-

ции, чем атом гелия. Так, для атома бария $E_t = 215,2$ кДж/моль, $E_i = 502,5$ кДж/моль; для атома стронция $E_t = 258,6$ кДж/моль, $E_i = 549,2$ кДж/моль.

При возбуждении одного из s-электронов возникает две системы термов – синглетная и триплетная. В случае щелочно-земельных элементов правило отбора $\Delta S = 0$ выполняется не очень строго (опять же по сравнению с гелием). В спектрах всех этих элементов можно наблюдать интеркомбинационные линии, которые соответствуют переходу с уровней 3P_1 на основной уровень ns^2S_0 .

В спектрах щелочноземельных металлов можно выделить серии – главную, резкую, диффузную и фундаментальную. Линии, связанные с переходами между термами триплетной системы, представляют собой триплеты (главная и резкая) и секстеты (диффузная и фундаментальная), причем встречается как нормальный, так и обращенный порядок расщепления.

Помимо резонансных линий в спектрах рассматриваемых элементов сильны головные линии резкой и диффузной серий, как в синглетной, так и в триплетной системе термов.

Малые значения ионизационных потенциалов рассматриваемых элементов обуславливают их легкую ионизацию. Спектры ионов щелочноземельных металлов полностью аналогичны спектрам щелочных металлов. Как уже говорилось выше, энергии возбуждения этих ионов относительно малы, поэтому уже в таких источниках, как дуга, линии ионов щелочноземельных элементов весьма интенсивны. Все щелочноземельные элементы имеют так называемую смещенную систему термов, связанную с одновременным возбуждением двух электронов. Поэтому наиболее целесообразно применение солей щелочноземельных металлов для окраски пламени при производстве пиротехнических составов цветных сиг-

нальных огней [2, 3].

Экспериментальная часть

В данной работе для изучения поведения хлорсодержащих органических полимеров в составе цветных сигнальных огней проводился ряд экспериментальных исследований.

Первым шагом было определение процентного содержания сухого остатка в клеящих веществах.

Для экспериментального определения процента сухого остатка были взяты 4 образца полимерных клеящих веществ:

- Олифа натуральная
- Нитроцеллюлозный лак марки НЦ-218;
- Клей резиновый марки 88-СА;
- Лак марки ПФ-170.

Образцы, весом в среднем по 5 г. каждый, были помещены на предварительно взвешенную полиэтиленовую основу и оставлены на 14 дней. После высыхания производилось взвешивание каждого компонента, и был рассчитан процент сухого остатка в каждом из веществ.

Далее были разработаны пиротехнические составы цветных сигнальных огней на основе функциональных полимерных материалов, использованных в качестве связующих.

В качестве предполагаемых подходящих связующих были исследованы гексахлорпарахлорил (далее ГХпК) и поливинилхлорид хлорированный (далее CPVC). В качестве образцов были исследованы составы цветных сигнальных огней с применением ГХпК, CPVC в чистом виде и раствора CPVC в ацетоне. Составы были изготовлены в процентных соотношениях компонентов и представлены таблице 1.

Таблица 1 – Процентное соотношение компонентов в экспериментальных пиротехнических составах

Прессованный ПС красного цвета	Прессованный ПС зеленого цвета
$Sr(NO_3)_2$ – 58%	$Ba(NO_3)_2$ – 64%
Mg – 11%	Mg – 10%
Связующее: 1) CPVC – 18% + Идитол – 13%; 2) ГХпК – 18% + Идитол – 13%; 3) CPVC (раствор в ацетоне) – 31%	Связующее: 1) CPVC – 17% + Идитол 112 – 9%; 2) ГХпК – 17% + Идитол – 9%; 3) CPVC (раствор в ацетоне) – 26%

После механического смешивания компонентов полученная масса засыпалась в пресс-форму, и при помощи гидравлического

пресса были сформированы изделия высотой от 4,5 до 26,5 мм. и диаметром 22,5 мм.

На рис. 2 показан процесс горения полученных составов красного (рис. 2, а) и зеленого (рис. 2, б) цветного огня.

Полученные образцы были исследованы

на механическую прочность.

Контроль прочности осуществлялся методом сжатия спрессованных шашек весом 20 г. и площадью поперечного сечения 4,2 см².



а

состав красного огня – $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg} + \text{CPVC} + \text{идитол}$ (а)



б

состав зеленого огня – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg} + \text{CPVC} + \text{идитол}$ (б)

Рис. 2 – Горение прессованного пиротехнического состава

Испытание шашек проводилось в вертикальном положении на гидравлическом прессе, имеющем прибор, регистрирующий величину давления; при этом отмечалось максимальное давление в кг/см², при котором происходило разрушение образца. Из трех значений было взято среднее. Таким образом по давлению сжатия в кг/см² можно судить о механической прочности изделия.

Результаты и обсуждение

При реализации пиротехнических составов цветных сигнальных огней очень важен выбор связующего. Идеальными связующими явились бы такие вещества, которые при сгорании давали бы почти бесцветные пламена, подобные тем, какие дают при горении на воздухе сера, водород или окись углерода. Кроме того, связующее должно содержать по возможности максимальное количество кислорода и быть технологичным – т.е. удобным в работе, быстро высыхающим и экономически выгодным. Поэтому при изучении поведения полимерных веществ в пиротехнических со-

ставах, прежде всего, обратим внимание на процент сухого остатка в различных полимерных клеящих веществах.

При экспериментальном исследовании 4 образцов полимерных клеящих веществ – олифы натуральной, нитроцеллюлозного лака марки НЦ 218, клея резинового марки 88 СА и лака марки ПФ-170, было рассчитано процентное содержание сухого остатка и процентное содержание летучих компонентов в данных веществах.

В таблице 2 представлены экспериментальные данные по процентному содержанию сухого остатка в полимерных клеящих веществах.

Большинство составов сигнальных огней имеет отрицательный кислородный баланс, что отнюдь не благоприятствует полному сгоранию связующего. Поэтому органические вещества, употребляемые для изготовления сигнальных составов, должны содержать по возможности максимальное количество кислорода. Из представленных образцов этому требованию соответствует нитроцеллюлозный лак НЦ-218. Кроме того, по времени и степени от-

вердевания этот образец находится на первом месте, как видно из представленных данных. Следовательно, наиболее технологичным и

оптимальным полимерным связующим является НЦ-218.

Таблица 2 – Сухой остаток в клеящих веществах

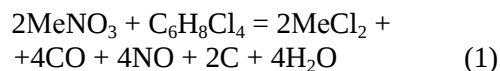
Наименование	ω% сухого остатка	ω% летучих компонентов
Олифа натуральная	52,2	47,9
Нитроцеллюлозный лак марки НЦ-218	34,1	65,9
Клей резиновый марки 88-СА	62,2	37,8
Лак марки ПФ-170	22,3	77,7

Но при использовании нитроцеллюлозных лаков в качестве связующих в составах цветных сигнальных огней возникает проблема, влияющая на технологичность производства. При горении такие составы нуждаются в хлорид-ионах, которые в соединении с щелочноземельными металлами обеспечивают определенную окраску пламени, но, так как классические связующие, такие как нитроцеллюлозный лак НЦ-218, не имеют в своем составе атомов хлора, приходится вводить в пиротехническую систему дополнительные компоненты, являющиеся донорами хлорид-ионов. По этой причине требуется найти такое связующее, которое будет одновременно являться донором хлорид-ионов. Поэтому дальнейшие исследования были обращены именно в сторону хлорсодержащих органических полимеров.

Рассмотрим химию горения данных систем на примере составов красного и зеленого огня с использованием в качестве связующего

смеси CPVC с идитолом.

Для составов цветных огней цветность пламени обеспечивают валентные переходы хлоридов бария и стронция, образующихся во время горения состава по основному механизму:



Причем параллельно проходит реакция окисления магния до его двухвалентного оксида:



Эта реакция дает возможность увеличить энергетику системы.

Расчетные количества продуктов горения по всем реакциям, происходящим в системе, приведены в таблице 3

Таблица 3 – Выход продуктов горения пиротехнических составов цветных огней

Продукт		MeCl ₂	MeO	MgO	CO	C	N ₂	H ₂ O
Выход продуктов, г/кг	Ba(NO ₃) ₂	332,8	122,4	164	126	73,8	33,6	106,2
	Sr(NO ₃) ₂	254,4	114,4	180	134,4	101,4	37,8	127,8

Функциональные полимерные связующие значительно увеличивают теоретическую плотность пиротехнических изделий на их основе. Повышение плотности необходимо, чтобы повысить эксплуатационные характеристики изделия и исключить возможность детонационного превращения материала, характерного для гетерофазных пористых энергосистем.

Механическая прочность спрессованных составов необходима для предотвращения возможности расколов изделий при выстреле. Она зависит от физико-химических свойств компонентов и степени запрессовки состава.

Одним из важных требований ко всем видам пиротехнических изделий является как

можно меньшая чувствительность к механическим импульсам. Связующие - органические полимеры - должны обеспечивать механическую прочность уплотненных (спрессованных) составов. Поэтому, при реализации спрессованных пиротехнических изделий нам важно было определить величину прочности на сжатие.

В таблице 4 представлены экспериментальные данные о прочности на сжатие трех полимерных веществ, использованных при изготовлении спрессованных пиротехнических составов цветных огней, в зависимости от их процентного содержания в смеси.

Таблица 4 – Величина прочности на сжатие ($\sigma_{сж}$), МПа изделий в зависимости от процентного содержания в смеси полимерных связующих

Количество вещества в смеси, %	2	4	6	8	10	12	14	16
Поливинилхлорид хлорированный	15	45	80	110	115	104	94	82
Гексахлорпарахлорид	0,3	2	8	12	14	10	8	7
Смола фенолформальдегидная марки СФ-0112А (идитол)	3	12	25	40	42	39	24	23

На основе полученных данных была выведена графическая зависимость прочности на

сжатие от процентного содержания вещества в смеси (рис. 3).

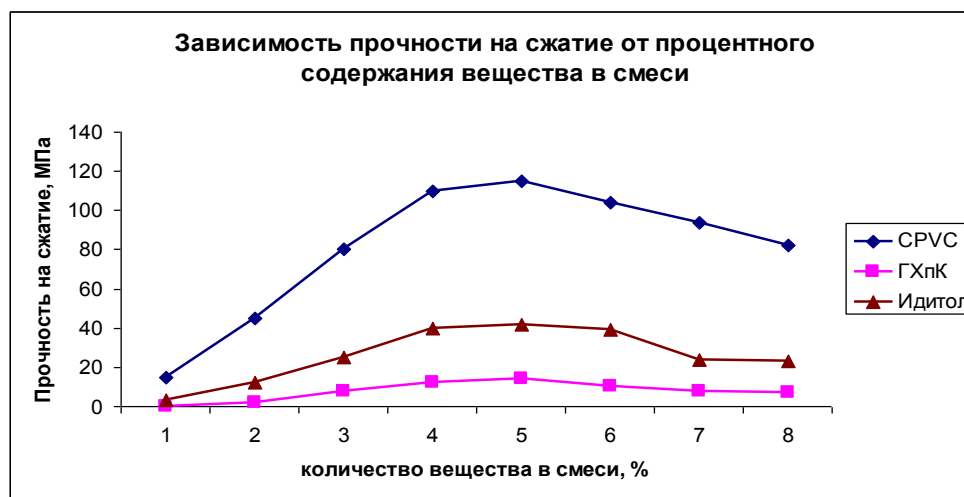


Рис. 3 – Зависимость предела прочности на сжатие от процентного содержания вещества в смеси

Из рисунка видно, что наибольшую прочность на сжатие прессованного изделия дает содержание в смеси хлорированного поливинилхлорида в количестве 8-12%.

Причины таких свойств CPVC заключаются в том, что у него длинная и очень прочная полимерная цепь, и высокая молекулярная масса. Кроме того, при температурах, соизмеримых с температурой плавления, у CPVC наблюдается значительная термическая деструкция с образованием непредельных и гетерофункциональных хлорпроизводных, что подробно описано в работах [4, 5]

Идитол уступает хлорированному поливинилхлориду. Он имеет меньшую молекулярную массу и менее прочную цепочку. Температура плавления идитола – 80-110⁰С. Поэтому, как видно из графика, изделия, содержащие идитол, имеют меньшую прочность на сжатие. При содержании идитола в смеси в количестве 8-12%, изделия имеют прочность всего 20-40 МПа.

Что касается гексахлорпарахлорида, то изделия, содержащие этот полимер, обладают наименьшей прочностью на сжатие. Изделия с

содержанием ГХПК непрочны, плохо поддаются прессованию, обладают незначительной чистотой пламени.

Помимо механических и физических свойств полимерсодержащих энергонасыщенных систем, было рассмотрено поведение полимеров в системе непосредственно при горении состава.

В связи с этим при сжигании образцов составов цветных сигнальных огней было определено время горения каждой таблетки. Далее были определены зависимости времени горения и скорости горения состава от типа используемого в нем связующего. На рисунке 4 представлена зависимость скорости горения составов красного огня от типа связующего.

Из предложенного графика видно, что наибольшая скорость горения наблюдается у составов, содержащих в качестве связующего хлорированный поливинилхлорид в растворе либо в чистом виде. Такие результаты можно объяснить опять же особенностями химического строения, а также физических и химических свойств CPVC.

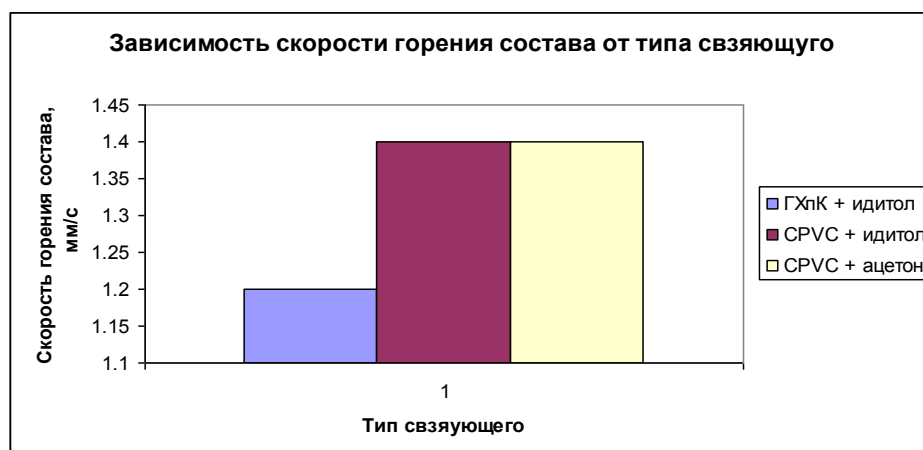


Рис. 4 – Зависимость скорости горения составов красного огня от типа связующего

Заключение

На примере пиротехнических составов цветных сигнальных огней было исследовано поведение различных функциональных полимерных материалов в энергонасыщенных системах. Были определены механические свойства гетерофазных систем в зависимости от содержания полимерного связующего в смеси, изучен механизм горения пиротехнических смесей, содержащих функциональные полимеры, а также были разработаны рецептуры составов цветных сигнальных огней с содержанием различных полимерных связующих.

По результатам работы можно сделать вывод, что наиболее оптимальным хлорсодержащим органическим связующим для пиротехнических составов цветных огней является хлорированный поливинилхлорид. Изделия с содержанием его в качестве связующего при горении дают высокую чистоту пламени. Он придает изделиям хорошую механическую прочность, позволяет увеличить их эксплуатационные характеристики, кроме того, CPVC позволяет сделать процесс производства таких пиротехнических составов максимально технологичным. Однако при использовании его в

чистом виде он выступает лишь донором хлорид-ионов, и приходится вводить в состав дополнительный цементатор (в данном случае – идитол). Поэтому для достижения наибольшей технологичности следует использовать раствор CPVC в ацетоне или в других органических растворителях.

Литература

1. Мадякин Ф. П. Пиротехнические составы цветных огней. Учебное пособие. –К.: Казанский химико-технологический институт им. С.М. Кирова, 1978. – с. 7-10
2. Г. Реми Курс неорганической химии, т.1. –М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – с. 280
3. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. –М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1963. – с. 66-68
4. Ошин Л.А. Промышленные хлорорганические продукты. –М.: Химия, 1978. – с. 572-580
5. Донцов А. А. и др. Хлорированные полимеры –М.: Химия, 1979. – с. 216-221

TECHNOLOGICAL ASPECTS THE USING OF FUNCTIONAL POLYMERIC MATERIALS IN PYROTECHNIC COMPOSITIONS

E. Ryzhkova¹, S. Aknazarov², S. Koksegenov³, A. Karabalin³, I. Vongai³

¹Institute of combustion problems, 050012, 172, Bogenbai batir str., Kazakhstan, E-mail: sestager@mail.ru

²Al-Farabi Kazakh National University

³«AlmaDK» Limited, E-mail: vogaiicp@mail.ru

Abstract

The results of experimental studies of various polymer-containing pyrotechnic systems based on chlororganic binders are reported. The data of experimental research on combustion kinetics and compres-

sion strength of the products are presented. It was shown that the proposed systems are superior, as compared to the well-known Russian and foreign analogues, by their higher strength and lower sensitivity to mechanical impact and availability of their components. It is suggested that such pyrotechnic systems have the potential for industrial application.

ФУНКЦИОНАЛДЫҚ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ АСПЕКТІЛЕРІ ПИРОТЕХНИКАЛЫҚ ҚҰРАМЫН ПОЛИМЕР МАТЕРИАЛДАР

Е.Э. Рыжкова², С.Х. Акназаров², С.Е. Коксегенов³, А.Н. Карабалин³, И.М. Вонгай³

¹РМК «Жану проблемалары институты»

050012, Бөгенбай батыр к-сі, 172, Алматы, Қазақстан, E-mail: sestager@mail.ru

²аль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университет

³ТОО «АлмаДК», E-mail: vogaiicp@mail.ru

Аннотация

Жұмыста көптеген ресей және басқа да шет елдік ұқсастарынан компоненттердің қол жетімділігімен, беріктігінің жоғарылығымен және механикалық әсерлерге сезімділігінің төменділігімен сонымен қатар өндірісте қолдану мүмкіндігімен ерекшеленетін полимерқұрамды әр түрлі пиротехникалық жүйелер сипатталған. Хлорорганикалық байланыстырушы негізінде бұйымның сығуға төзімділігі және пиротехникалық пресстелген түсті оттардың жануының кинетикалық қасиеттерін зерттеу тәжірибелерінің мәліметтері берілген.