

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
Шосткинський інститут

М. Ф. Буллер, В. А. Роботько

**МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ВИПРОБУВАННЯ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

Навчальний посібник

Рекомендовано вченою радою Сумського державного університету



Суми
Сумський державний університет
2019

УДК 66.095.26:662(075.8)

Б90

Рецензенти:

І. Б. Чепков – доктор технічних наук, професор (Центральний науково-дослідний інститут озброєння та військової техніки Збройних сил України);

С. В. Тимофійв – кандидат хімічних наук (Шосткинський інститут Сумського державного університету)

*Рекомендовано до видання
вченою радою Сумського державного університету
як навчальний посібник
(протокол № 10 від 21 березня 2019 року)*

Буллер М. Ф.

Б90 **Методи досліджень та випробування високомолекулярних сполук : навчальний посібник / М. Ф. Буллер, В. А. Роботько. – Суми : Сумський державний університет, 2019. – 134 с. ISBN 978-966-657-760-6**

Навчальний посібник містить тексти лекцій з опису основних методів фізико-хімічного дослідження порохів, твердих ракетних палив і вибухових речовин, до яких відносять методи визначення хімічної стійкості, термічні й калориметричні методи аналізу, спектральні методи, хроматографію, механічні випробування, методи дослідження водопоглинання та хімічні методи аналізу.

Для студентів технічних закладів вищої освіти III–IV рівнів акредитації.

УДК 66.095.26:662(075.8)

ISBN 978-966-657-760-6

© Буллер М. Ф., Роботько В. А., 2019

© Сумський державний університет, 2019

ЗМІСТ

	С.
РОЗДІЛ 1 СТІЙКІСТЬ ПОРОХІВ	1
1.1 Методи визначення стійкості порохів	8
1.2 Приклади методик визначення стійкості порохів.....	13
1.2.1 Визначення хімічної стійкості нітратів целюлози (проба Бергмана – Юнка)	13
1.2.2 Визначення хімічної стійкості піроксилінових порохів.....	15
1.2.3 Визначення гігроскопічності (стійкості) димних порохів.....	18
РОЗДІЛ 2 ТЕРМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ПОРОХІВ	19
2.1 Дослідження кінетики розкладання під час неізотермічного нагрівання.....	20
2.1.1 Методика дослідження кінетики розкладання пороху під час неізотермічного нагрівання.....	22
2.2 Дослідження кінетики розкладання під час ізотермічного нагрівання.....	26
2.2.1 Методика дослідження кінетики розкладання порохів.....	30
2.3 Прогнозування гарантійних термінів зберігання порохів	35
2.3.1 Методика розрахунку параметрів прискорених кліматичних випробувань піроксилінових порохів у герметичних умовах.....	36
РОЗДІЛ 3 КАЛОРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	41
3.1 Визначення теплоти згоряння піроксилінових порохів ...	44
РОЗДІЛ 4 СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	51
4.1 Інфрачервона спектроскопія	52
4.1.1 Прилади для інфрачервоної спектроскопії	59
4.1.2 Визначення вмісту нітроцелюлози в баліститних порохах	61
4.2 Ультрафіолетова спектроскопія	62
4.2.1 Визначення вмісту дифеніламіну в піроксиліновому поросі	64

РОЗДІЛ 5 ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	66
5.1 Газова хроматографія	67
5.1.1 Схема газового хроматографа	69
5.1.2 Види детекторів для газової хроматографії	71
5.1.3 Визначення масової частки летких речовин, що не видаляються сушінням	72
5.1.4 Визначення масової частки централітів у баліститних порохах	74
5.2 Високоєфективна рідинна хроматографія	76
5.2.1 Принцип дії рідинного хроматографа	77
5.2.2 Терміни і визначення	78
5.2.3 Детектори для рідинних хроматографів. Спектрофотометричний детектор	81
5.2.4 Аналіз дифеніламіну та його похідних у піроксилінових порохах методом рідинної хроматографії	83
5.2.5 Якісний аналіз суміші вибухових речовин	86
5.3 Тонкошарова хроматографія	87
5.3.1 Аналіз дифеніламіну та його похідних у піроксиліновому поросі методом тонкошарової хроматографії	90
5.3.2 Аналіз вибухових речовин методом тонкошарової хроматографії	94
РОЗДІЛ 6 МЕХАНІЧНІ ВИПРОБУВАННЯ	97
6.1 Механічні випробування при розтягуванні	97
6.2 Випробування на міцність під час удару	101
6.2.1 Ударна міцність за методом Ізода (ГОСТ 19109-84, ISO 180, ASTM D256)	102
6.2.2 Ударна міцність за методом Шарпі (ГОСТ 4647-80, ISO 179, ASTM D256)	104
6.2.3 Визначення ударної в'язкості (міцності) трубчастих порохів за методом Шарпі	105
6.3 Чутливість порохів і палива до механічного впливу	107
6.3.1 Визначення характеристик чутливості порохів і палива до механічних впливів (удар, тертя, вібрація) ..	108
6.3.2 Визначення чутливості порохів і палива до удару ..	112

6.3.3	Визначення чутливості порохів і палива до тертя ударного характеру	114	
РОЗДІЛ 7 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ			
ВОДОПОГЛИНАННЯ			117
7.1	Визначення гігроскопічності піроксилінових порохів...	119	
РОЗДІЛ 8 ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ			122
8.1	Гравіметрія. Загальна характеристика методу	122	
8.1.1	Визначення графіту (сажі) в піроксилінових порохів	124	
8.2	Титриметричні методи аналізу	126	
8.2.1	Визначення сульфату калію в піроксилінових порохів	128	
Список літератури		131	

РОЗДІЛ 1 СТІЙКІСТЬ ПОРОХІВ

Однією з основних вимог, що ставляться до порохів для практичного застосування, є їх стабільність, під якою розуміють здатність не змінювати під час зберігання своїх фізико-хімічних та балістичних властивостей. Питання про те, як довго можна зберігати порох, – одне з найважливіших у галузі їх виробництва і використання. Хімічна стійкість порохів має також економічне значення, оскільки запаси малостійких порохів підлягають частішому оновленню.

Перший практичний досвід застосування порохів засвідчив, що вони мають низьку хімічну стійкість. При зберіганні вони можуть навіть самозайматися. Спостереження за порохами під час зберігання показали, що причиною низької хімічної стійкості є наявність у них кислих продуктів. Кислі продукти потрапляли в порох під час його виготовлення, оскільки нітрати целюлози погано очищалися (нейтралізувалися) від нітрувальної суміші при їх отриманні. Цей негативний момент був у подальшому виправлений уведенням додаткових технологічних операцій з очищення нітратів целюлози.

Подальші дослідження показали, що нітрати целюлози, як би добре вони не були очищені, схильні до хімічного самоприскороного розкладання.

Розкладання нітратів целюлози розпочинається з обривання NO_2 -груп, і самоприскорення каталізується кислими продуктами, постачальниками яких є оксиди азоту. Це стало основою для багатьох методів (проб) випробування нітратів целюлози та артилерійських порохів на стійкість [1].

Достатньо широкі дослідження порохів на стійкість переконали дослідників у тому, що автокаталізу можна уникнути, додаючи до пороху речовини, які нейтралізують кислотні продукти розкладання.

Як стабілізатори досліджували багато речовин: вуглекислі солі натрію, кальцію та магнію, аміловий спирт, вазелін, каніфоль, анілін, сечовина, солі сечовини і продукти її заміщення, дифеніламін та інші.

Вуглекислі солі як стабілізатори для порохів виявилися неефективними, оскільки вони взаємодіяли з нітратом целюлози.

Аміловий спирт почали застосовувати у Франції при виготовленні порохів у 1886–1887 роках. Дія амілового спирту як стабілізатора ґрунтується на тому, що він здатний вступати в хімічну реакцію з оксидами азоту з утворенням азотнокислого ефіру амілового спирту ($C_5H_{11}ONO_2$). Аміловий спирт як стабілізатор застосовували недовго (близько 10 років) і незабаром він майже одночасно в усіх країнах, що виробляють порох, був замінений на дифеніламін. Основним недоліком амілового спирту, як виявилось, було те, що після його витрачання в процесі зберігання похідні спирту шкідливо впливали на нітрати целюлози.

Похідні дифеніламіну виявилися інертними щодо нітратів целюлози.

Дифеніламін (C_6H_5)₂NH уперше був отриманий та ідентифікований у 1864 р. Гофманом розкладанням барвника «аніліновий синій» під час нагрівання.

До речовин, що сприяють підвищенню хімічної стійкості нітратів целюлози, належать сечовина $CO(NH_2)_2$ та її похідні. У практичному виробництві порохів набули застосування лише її похідні, оскільки сама сечовина, взаємодіючи з оксидами азоту, дає газоподібні продукти: CO_2 , H_2O та N_2 , що при тривалому зберіганні пороху сприяють збільшенню його пористості.

У центральній лабораторії Нойбабельсбергу (Німеччина) цілеспрямовано були синтезовані похідні сечовини як стабілізатори хімічної стійкості нітратів целюлози – симетричні диалкілдіфенілсечовини. Найбільш поширені серед яких N,N'-диетил-N,N'-дифенілсечовина (централіт I) і N,N'-диметил-N,N'-дифенілсечовина (централіт II).

До цього класу стабілізаторів належить і асиметрична дифенілсечовина – N-метил-N,N'-дифенілсечовина (акардит II).

Дифеніламін до цього часу вважається найкращим засобом для забезпечення хімічної стійкості піроксилінового пороху. Для стабілізації баліститних (двоосновних) порохів найчастіше

застосовують диетилдифеніл- і диметилдифенілпохідні сечовини (централіт I і централіт II). Іноді як стабілізатор застосовують перші нітропохідні дифеніламіну: N-нітрозодифеніламін і 2-нітродифеніламін.

Через те що артилерійські порохи є складною системою – пластифікований сумішшю легколетких пластифікаторів (етилового спирту та етилового ефіру) і сформований у зерна нітрат целюлози з додаванням дифеніламіну, то в процесі зберігання порохове зерно зазнає фізичних змін. До них можна віднести в основному перерозподіл пластифікаторів і дифеніламіну за об'ємом зерна, зменшення масової частки пластифікаторів у часі і, як наслідок, зміну об'єму (густини) порохового зерна. Такі процеси в пороховому зерні призводять до того, що внутрішньо- і зовнішньобалістичні характеристики порохового заряду як невід'ємної частини артилерійського снаряда змінюються [2].

Таким чином, можна говорити про те, що старіння бездимних порохів повинне розглядатися як завдання фізичного і хімічного старіння. Пріоритетність у вирішенні цього завдання впливає зі сфери їх застосування.

1.1 Методи визначення стійкості порохів

Стабільність фізико-хімічних властивостей є основною вимогою до порохів при практичному їх застосуванні. Завдання виробника – виготовлення порохів із високими і постійними властивостями, завдання споживача – збереження первинних властивостей до моменту використання. Тривалість цього циклу і є терміном зберігання. Чим вищий термін зберігання, тим вища й ефективність використання порохів.

Термін зберігання порохів визначається сукупністю ряду чинників, до яких входять в основному умови зберігання (температура, вологість) і певні, характерні для кожного виду пороху, початкові властивості, що визначають його здатність більш-менш тривало чинити опір процесу розкладання.

Поява вибухових речовин, які в основному є похідними органічних речовин, і піроксилінових порохів, основу яких складають похідні природного полімеру (целюлоза), поставила завдання більш глибокого дослідження процесу хімічної стійкості цих сполук. Виникла необхідність дослідження механізму та кінетики розкладання вибухових речовин і піроксилінових порохів, а також створення нормативних методів оцінювання їх стійкості.

Сучасна класифікація методів визначення хімічної стійкості порохів розроблена Г. К. Клименко [1]. Згідно з цією класифікацією методи визначення хімічної стійкості поділяють на:

- якісні методи;
- методи, що базуються на термічному розкладанні за відсутності продуктів розкладання;
- методи, які ґрунтуються на термічному розкладанні за наявності продуктів розкладання;
- методи, які базуються на визначенні температури спалаху і часу до спалаху;
- методи, що ґрунтуються на вивченні розкладання з явно вираженим процесом автокаталізу;
- методи без нагрівання випробовуваного пороху.

З усієї цієї різноманітності «проб» в СРСР на практиці виробництва пороху широкого використання набули проба В'єля (лакмусова проба) для аналізу порохів і проба Бергмана – Юнка для аналізу нітратів целюлози.

Проба В'єля (лакмусова проба) передбачає нагрівання порохів (поз. 1, рис. 1.1) у герметично закритих стаканчиках (поз. 3) за наявності лакмусового папірця (поз. 2) за температури $(106,5 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$.

Лакмусову пробу проводять трьома варіантами:

1. Проста проба:
 - одноразове нагрівання впродовж 7 год.
2. Повторна проба:

– десятиразове циклічне нагрівання по 7 год, провітрювання після кожного циклу за кімнатної температури із заміною стаканчика і лакмусового папірця.

2.1 Нормальна:

– нагрівання 7 год, провітрювання порошу ззовні стаканчика в шафі за кімнатної температури 17 год.

2.2 Прискорена:

– нагрівання 7 год, провітрювання порошу ззовні стаканчика в шафі за кімнатної температури 2 год.

3. Повторна (нормальна і прискорена проба) до однієї години:

– випробування є продовженням випробування за повторною пробою, його проводять до того часу, поки в останньому циклі червоне забарвлення лакмусового папірця або бурі пари з'являться впродовж першої години від початку одного з останніх циклів.

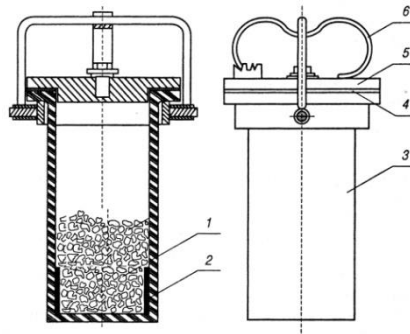


Рисунок 1.1 – Стаканчик В'еля із затвором із нержавіючої сталі:

- 1 – зразок порошу; 2 – лакмусовий папірець; 3 – стаканчик;
- 4 – гумова прокладка; 5 – сталева кришка; 6 – сталева пружина

Показником хімічної стійкості за пробою В'еля є час від моменту початку і до закінчення випробування:

- за простою пробою – не менше ніж 7 год;
- за повторними пробами (нормальною і прискореною) – не менше ніж 70 год (10 циклів по 7 год);

– за повторними пробами (нормальною і прискороною) до однієї години – сума часу всіх циклів.

У кінці 80-х років минулого століття випробування порохів на стійкість за пробою В'єля замінили на випробування стійкості за газовиділенням.

Пробу Бергмана – Юнка [3] застосовують до цього часу.

У багатьох країнах, що виробляють піроксиліновий порох, для оцінювання хімічної стійкості до цього часу застосовують так звану пробу «нагріванням вище від 65 °С». За результат випробування беруть час до появи парів червоного (бурого) кольору під час нагрівання наважки порошу вище від 65 °С. Наважка, яку беруть для випробування, в США і Франції становить 45 г, у Данії – 5 г, у Швеції – 250 г. При цьому в Швеції порох, який витримав нагрівання впродовж або більше ніж 6 місяців, вважається стійким.

Існує прискорений варіант цієї проби. Він базується на нагріванні наважки порошу в стандартній пробірці вище від 134,5 °С і визначенні часу до початку зміни кольору метилфіолетового папірця, появи бурих парів і спалаху. Для стійких піроксилінових порохів параметри цієї проби такі:

- зміна кольору папірця – 1 год;
- утворення бурих парів – 2 год;
- спалах – 5 год.

Ця проба набула широкого використання в США (американська проба).

У 40–70 роках 20-го століття було прийнято вважати, що всі манометричні методи малоприменні для випробування стійкості порохів. У разі піроксилінових порохів результати випробування спотворюють леткі речовини; у разі баліститних – результати випробування спотворюються внаслідок леткості самого нітрогліцерину. Порохи, що містять у своєму складі централіт, взагалі не можна випробовувати манометричним методом, оскільки під час нагрівання такого порошу відбувається гідроліз централіту з виділенням діоксиду вуглецю, що створює надмірний тиск продуктів розкладання. Проте, якщо

випробовувати однотипні порохи, ці спотворення можна не брати до уваги.

Якщо раніше вважалося, що стійкість порохів можна характеризувати лише кількістю виділених оксидів азоту (до 70 років 20-го століття), то останнім часом багато дослідників дійшли висновку, що стійкість порохів можна характеризувати й загальною кількістю виділених газів.

На початку 20-го століття для визначення стійкості порохів найбільш показово вважали пробу зважуванням, що базується на спостереженні за масою зразка під час його зберігання за певних температурних умов. За цією пробою визначали зменшення маси пороху в процесі випробування і будували діаграму залежності втрати маси від тривалості випробування. Стійкість пороху виражали параметром часу (діб) від початку випробування до початку прогресивного розкладання.

Стійкість нітрогліцеринових порохів часто характеризують за кількістю оксидів азоту, що виділяються під час випробування зразка за температури 120 °С впродовж 5 год. Оксиди азоту, що виділяються під час дослідження, поглинаються кислим розчином бромату калію. Кількість оксидів азоту розраховують за результатами титрування розчином тіосульфату натрію. Для визначення кількості оксидів азоту можна застосовувати і полярографію, і потенціометричне титрування за величиною рН поглинального розчину.

Трапляються й роботи з вивчення розкладання порохів за підвищених температур за допомогою вимірювання їх в'язкості в різних розчинниках. Одержані результати добре узгоджуються з результатами, одержаними під час звичайних випробувань (проба Абеля, проба за втратою маси і тому подібне). Оцінювання хімічної стійкості пороху за в'язкістю вважають найбільш ефективним методом автори праці [4].

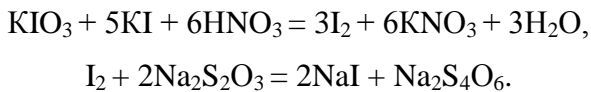
Методів визначення стійкості димних порохів під час нагрівання не існує. У випадку з димними порохами правильніше говорити про фізичну стійкість. У цій ситуації методом, який побічно характеризував би стійкість димних порохів, є метод оцінювання гігроскопічності. Метод за

гігроскопічністю характеризує здатність порошу поглинати вологу з парової фази. Ця здатність і є узагальненим фактором якості та стабільності димних порохів.

1.2 Приклади методик визначення стійкості порохів

1.2.1 Визначення хімічної стійкості нітратів целюлози (проба Бергмана – Юнка)

Визначення хімічної стійкості ґрунтується на вимірюванні кількості оксидів азоту, виділених 1 г нітроцелюлози під час нагрівання впродовж 2 год за температури $(132,0 \pm 0,4) ^\circ\text{C}$. Кількісне визначення оксидів азоту базується на хімічних реакціях:



Підготовка до аналізу

Приготування розчину крохмалю

0,5 см³ розчину крохмалю поміщають у конічну колбу місткістю 250 см³, додають 100 см³ води і 0,05 см³ розчину йоду.

Проведення аналізу

2,00 г нітроцелюлози зважують у стаканчику. Зразок нітроцелюлози за допомогою лійки поміщають у пробірку (поз.1, рис. 1.2) для визначення хімічної стійкості. Для рівномірного розподілу, ущільнення і меншого осідання нітроцелюлози на стінках пробірки її злегка постукують дном об поверхню столу. При цьому наважка повинна ущільнитися до позначки 1.

Пробірку, наповнену нітроцелюлозою, з'єднують із поглинальною насадкою (поз. 2, рис. 1.2). Шліф насадки перед з'єднанням повинен бути змащений вазеліном, щоб у пробірку не потрапило повітря. У насадку наливають 20–25 см³ бідистилату і на трубку насадки надівають ковпачок (поз. 3, рис. 1.2).

Підготовлену пробірку вставляють у гільзу термостата, нагрітого до температури $(132,0 \pm 0,4) ^\circ\text{C}$, і захоплюють за шийку пробірки металевим утримувачем, з'єднаним із шнуром.

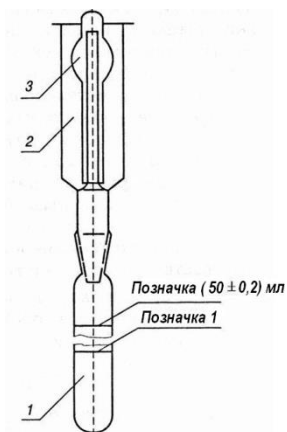


Рисунок 1.2 – Пробірка для визначення стійкості:
1 – пробірка; 2 – поглинальна насадка; 3 – ковпачок

Дно пробірки повинно знаходитися на відстані 20 мм від дна гільзи термостата, що забезпечується введенням у гільзу дерев'яного стовпчика відповідної висоти, виготовленого з деревини листяної породи. Гільзи з пробірками повинні входити в термостат на 0,75 своєї висоти. Одночасно в центральну гільзу термостата поміщають пробірку без насадки з термометром, закріпленим за допомогою пробки.

Середина ртутного резервуара термометра повинна знаходитися на відстані приблизно 25 мм від дна пробірки.

Після 2 год нагрівання за температури $(132,0 \pm 0,4) ^\circ\text{C}$ пробірку з нітроцелюлозою виймають із гільзи термостата за допомогою шнура та охолоджують над гільзою впродовж 30 хв (під час охолодження вода з насадки засмоктується всередину пробірки). Переливання залишку води з поглинальної насадки в пробірку проводять на лабораторному столі. Насадку ретельно кілька разів промивають водою, промивні води збирають у

пробірку. Вміст пробірки добре струшують і доводять дистильованою водою до позначки 50 мл.

У конічну колбу наливають 5 см³ розчину йодиду калію, 3 см³ розчину йодату калію і перемішують. Потім із пробірки відбирають піпеткою 25 см³ водного розчину (в разі потреби вміст пробірки фільтрують) і доливають його до вмісту конічної колби. Йод, що виділився, титрують розчином тіосульфату натрію.

У кінці титрування як індикатор додають 4–5 крапель розчину крохмалю і титрують до знебарвлення розчину.

Оброблення результатів

Кількість оксидів азоту X , см³, виділених 1 г нітроцелюлози, обчислюють за формулою

$$X = [V + (V_2 - V_1)] \cdot 1,12 \cdot n \cdot K,$$

де V – об'єм 0,05 моль/дм³ розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування випробовуваного розчину, см³;

V_1 – об'єм 0,05 моль/дм³ розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування випробовуваного розчину при визначенні лужності, см³;

V_2 – об'єм 0,05 моль/дм³ розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування під час контрольного визначення, см³;

$n = 1$ під час титрування 25 см³ водного розчину або $n = 0,5$ під час титрування всього об'єму;

1,12 – кількість оксидів азоту, що відповідає 1 см³ точно 0,05 моль/дм³ розчину тіосульфату натрію, см³;

K – поправковий коефіцієнт під час установаження концентрації розчину тіосульфату натрію.

1.2.2 Визначення хімічної стійкості піроксилінових порохів

Метод ґрунтується на вимірюванні тиску газоподібних продуктів термічного розкладання пороху в герметично закритому реакційному стакані (первинний перетворювач) за температури (125,0 ± 0,5) °С впродовж 4,5 год.

Підготовка до аналізу

В основу роботи вимірювально-обчислювального комплексу «Вулкан-В» покладено компенсаційний принцип вимірювання, за яким тиск газоподібних продуктів розкладання (P_p) під час нагрівання порошу в реакційному об'ємі первинного перетворювача (поз. 6, рис. 1.3) спричиняє прогин мембрани (поз. 5) і замикання її контакту з голкою (поз. 6). Стиснене повітря (P_k), що подається в компенсаційний об'єм первинного перетворювача на цей момент, повертає мембрану в початкове положення до розмикання контакту. При цьому реєструють тиск компенсації.

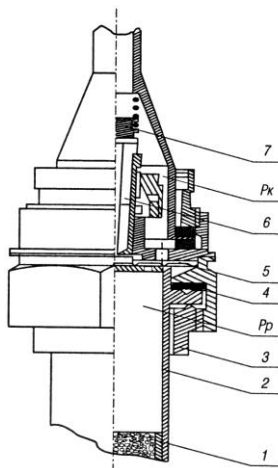


Рисунок 1.3 – Первинний перетворювач:

- 1 – вкладиш із зразком; 2 – реакційний стакан; 3 – накидна гайка; 4 – прокладка гумова; 5 – мембрана; 6 – контактна голка;
- 7 – мембранний вузол

Проведення аналізу

Зразки порошу масою 1 г, заздалегідь подрібнені та висушені за температури 95–100 °С до постійної маси (не менше ніж 2 год), зважують із точністю до третього десяткового знака.

Поміщають їх у вкладиші (поз. 1, рис. 1.3), які вставляють у реакційні стакани (поз. 2) первинного перетворювача. За допомогою накидної гайки (поз. 3) реакційні стакани з'єднують із мембранними вузлами (поз. 7) первинного перетворювача.

Зібрані таким чином первинні перетворювачі, не допускаючи їх перевертання, по черзі відповідно до їх номерів поміщають у гнізда термостата, заздалегідь нагрітого до температури $(125,0 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$. На первинний перетворювач надівають термоізоляційні заглушки. Під'єднують пневморозніми термостата до первинних перетворювачів і пневмотумблером подають стиснене повітря в термостати.

Випробування зразків проводять упродовж 4,5 год, після цього вимірювально-обчислювальний комплекс «Вулкан-В» відключають від електромережі і від лінії стисненого повітря. Первинні перетворювачі витягають із термостата, охолоджують до кімнатної температури і від'єднують від повітряної лінії.

Реакційні стакани від'єднують від мембранних вузлів та із стаканів витягають вкладиші з порохом. Реакційні стакани, вкладиші та мембранні вузли протирають марлею, змоченою ацетоном, потім промивають дистильованою водою і протирають марлею, змоченою етиловим спиртом, та сушать за температури $95\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 1 год.

Гумові прокладки промивають етиловим спиртом і сушать за температури $95\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$ не менше ніж 1 год.

Оброблення результатів

За результат випробування беруть тиск газовиділення, який обчислюють за формулою

$$P_{3,5} = P_{4,5} - P_{1,0},$$

де $P_{3,5}$ – тиск газовиділення від власного терморозпаду за 3,5 год, кПа (мм рт. ст.);

$P_{4,5}$ – тиск газовиділення за 4,5 год, кПа (мм рт. ст.);

$P_{1,0}$ – тиск у первинному перетворювачі за першу годину термостатування (тиск за рахунок розширення повітря і випаровування летких речовин пороху), кПа (мм рт. ст.).

Проводять два паралельні визначення. Розбіжність між результатами паралельних визначень не повинна перевищувати

2,66 кПа (20 мм рт. ст.). За результат аналізу беруть найбільше значення тиску газовиділення. Піроксиліновий порошок вважають стійким, якщо тиск газоподібних продуктів $P_{3,5}$ менше ніж 29,3 кПа (220 мм рт. ст.).

Хімічну стійкість за газовиділенням баліститних порохів проводять аналогічно визначенню для піроксилінових порохів із такими змінами: перед аналізом баліститний порошок не підсушується, температура проведення аналізу – 110 °С, тривалість аналізу – 6 год. Баліститний порошок вважають стійким, якщо тиск газоподібних продуктів під час аналізу не перевищує 8,0 кПа (60 мм рт. ст.).

1.2.3 Визначення гігроскопічності (стійкості) димних порохів

Визначення ґрунтується на витримці сухого димного пороху в атмосфері повітря з вологістю 92 % упродовж 12 год і розрахунку кількості поглиненої вологи.

Проведення аналізу

Зразок димного пороху масою приблизно 10 г, висушений до постійної маси, поміщають у бюксі в ексікатор із відносною вологістю повітря 92 %. В ексікатор ставлять одночасно не більше ніж 6 бюксів. Із бюксів знімають кришки й укладають їх поряд із бюксами. Ексікатор закривають кришкою. Бюкси витримують в ексікаторі 12 год за температури (20 ± 2) °С. Знімають кришку з ексікатора, бюкси закривають, виймають їх з ексікатора і зважують.

Оброблення результатів

Гігроскопічність пороху X , %, обчислюють за формулою

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100,$$

де m_1 – маса бюкса з наважкою після зволоження, г;

m_2 – маса бюкса з наважкою до зволоження, г;

m – наважка пороху, г.

Димний порошок вважається стійким, якщо показник гігроскопічності не перевищує 1,0 % мас.

РОЗДІЛ 2 ТЕРМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ПОРОХІВ

Термічний аналіз є одним із методів фізико-хімічного аналізу, за допомогою якого досліджують процеси, що відбуваються в речовині під час нагрівання або охолодження. Термін «термічний аналіз» об'єднує цілу групу методів, що відрізняються між собою вимірюваною характеристикою та апаратурним оформленням. Якщо вимірюється температура зразка, метод називають термографією, маса – термогравіметриєю, розмір – дилатометрією, кількість виділеного тепла – калориметрією і т. д. Усі методи термічного аналізу об'єднує те, що зразок досліджуваної речовини безперервно нагрівається або охолоджується за якимсь певним заданим законом, наприклад лінійним, якщо швидкість нагрівання (охолодження) стала, або ступінчастим, якщо швидкість нагрівання змінюється дискретно. В усіх методах термічного аналізу експерименти проводять за абсолютною або диференціальною схемою. При абсолютній схемі реєстровану характеристику вимірюють безпосередньо в досліджуваній речовині, а при диференціальній вимірюють різницю величини цієї характеристики між досліджуваною речовиною і спеціальним еталоном.

У будь-якій речовині під дією тепла можуть розвиватися різні фізичні перетворення (випаровування поверхневої вологи, плавлення, кипіння, рекристалізація) і хімічні реакції (деструкція, деструктивна структуризація, взаємодія між компонентами суміші). Вивчати послідовність і кінетичні закономірності таких перетворень можна лише за комплексом методів термічного аналізу, зокрема термографії (*ДТА*) і термогравіметрії (*TG*), в яких дослідження проводять у неізотермічному режимі, тобто в умовах безперервної і монотонної зміни температури.

2.1 Дослідження кінетики розкладання під час неізотермічного нагрівання

Для кінетичних досліджень розкладання і визначення енергії активації та порядку реакції під час неізотермічного нагрівання використовують дериватограф (прилад сполученого термогравіметричного і диференціально-термічного аналізу), принципова схема якого наведена на рисунку 2.1.

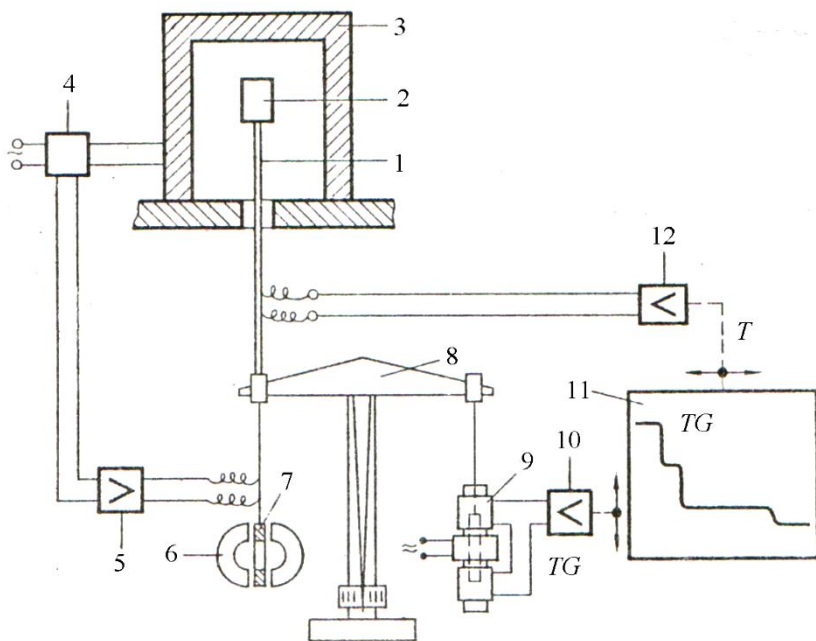


Рисунок 2.1 – Принципова схема дериватографа:

- 1 – керамічна трубка; 2 – тримач проб; 3 – піч; 4 – вимикач регулювання нагрівання; 5 – підсилювач; 6 – електромагніт;
- 7 – котушка; 8 – ваги; 9 – диференціальний трансформатор перетворення сигналу TG ; 10 – підсилювач; 11 – реєструвальний пристрій; 12 – підсилювач

Для простої одностадійної реакції розкладання речовини A , яку можна подати рівнянням

$$A = B + C,$$

де B – конденсована речовина; C – газ,

справедлива така залежність швидкості перетворення $P_\tau = \frac{dW}{d\tau}$ від концентрації W :

$$P_\tau = \frac{dW}{d\tau} = KW^n, \quad (2.1)$$

де K – константа швидкості перетворення.

Передбачається, що константа швидкості K підпорядковується рівнянню Арреніуса:

$$K = Z e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.2)$$

де Z – передекспоненціальний множник;

E_a – енергія активації;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура.

Рівняння Арреніуса (2.2) лише в деяких випадках точно може застосовуватися до деструкції полімерів (порохів) через складність цього процесу, що є рядом послідовних і паралельних реакцій, розмежувати які часто неможливо.

Запропоновані декілька методів визначення кінетичних параметрів термодеструкції високомолекулярних сполук, що базуються на математичному обробленні кривих TG , з яких найбільшого застосування набув метод Фрімена і Керрола [5]. Згідно з цим методом для поточної швидкості розкладання P_T конденсованої речовини Q , що відповідає температурі T на даний момент часу τ , справедливий вираз

$$P_T = \frac{dW}{dT} = \frac{Z}{q} e^{\frac{E_a}{RT}} W^n, \quad (2.3)$$

де P_T – швидкість розкладання, мг/К;

q – швидкість нагрівання, К/хв;

W – маса зразка, що витрачається в процесі реакції, мг;

T – температура, К;

E_a – енергія активації, кДж/моль;

n – порядок реакції;

R – універсальна газова стала, кДж/моль · К.

Якщо рівняння 2.3 застосовувати для двох температур при $q = const$, то після логарифмування і віднімання одного від іншого одержуємо такі рівняння:

$$\Delta \lg P_T = n \cdot \Delta \lg W - \frac{E_a}{2.303R} \cdot \Delta \left(\frac{1}{T} \right), \quad (2.4)$$

$$\Delta \lg P_\tau = n \cdot \Delta \lg W - \frac{E_a}{2.303R} \cdot \Delta \left(\frac{1}{T} \right), \quad (2.5)$$

$$P_\tau = P_T q. \quad (2.6)$$

Таким чином, з однієї кривої TG можуть бути визначені величини E_a і n . Для цього необхідно побудувати залежності $\lg P$ від $\lg W$ і $\lg P$ від $(1/T)$. Нахили прямих дорівнюють у першому випадку порядку реакції (n), а в другому – енергії активації (E_a).

Перевага цього методу в тому, що для безперервного вивчення кінетики в широкому інтервалі температур потрібно порівняно небагато даних. Основний недолік полягає в знаходженні швидкості розкладання шляхом проведення дотичних до крутих ділянок термограми.

2.1.1 Методика дослідження кінетики розкладання пороху під час неізотермічного нагрівання

Методика ґрунтується на нагріванні наважки пороху і одночасній реєстрації зміни маси і теплового ефекту процесу.

Проведення випробування

Проведення випробування в атмосфері повітря

Один тигель із поміщеною в нього наважкою (50–200 мг) інертної речовини встановлюють на дальній спай термопари, а інший (порожній) тигель без наважки – на ближній спай термопари. При вибраній чутливості TG установлюють шкалу ваг на нуль.

Наважку порошу, яка дорівнює наважці інертної речовини, поміщають у заздалегідь знятий із термопары порожній тигель. Постукуванням тигля по твердій поверхні домагаються рівномірного ущільнення наважки за об'ємом тигля. На термоваговому блоці перемикачем установлюють величину наважки зразка. Потім знову поміщають тигель із наважкою порошу на ближній спай термопары та опускають піч (поз. 3, рис. 2.1).

Задають вибраний режим роботи дериватографа, оптимальний для конкретного досліджуваного зразка. Проводять термічний аналіз зразка згідно з інструкцією з експлуатації приладу.

Умови проведення дослідження:

– інертна речовина	оксид алюмінію
– наважка зразка, мг	50–200
– наважка інертної речовини, мг	50–200
– інтервал температур, °С	20–500
– швидкість нагрівання печі, °С/хв	2,5–10,0

Після досягнення заданої температури нагрівання вимикають піч і блоки реєстрації. Піч піднімають, після охолодження основи печі знімають тиглі з термопары.

Охолоджені тиглі промивають дистильованою водою, протирають ватою або бяззю, змоченою в етиловому спирті, і прожарюють у муфельній печі за температури 800–1000 °С впродовж 10–20 хв.

Проводять два паралельні випробування.

Проведення випробування в інертному середовищі

Випробування зразків полімеру в інертному середовищі проводять аналогічно випробуванням в атмосфері повітря, заздалегідь установивши подачу гелію в піч зі швидкістю 20–40 мл/хв.

Після закінчення аналізу відключають подачу гелію.

Оброблення результатів [5]

За результатами експериментів отримують дериватограму, на якій нанесені 4 криві: 1 – крива T – зміна температури в зразку; 2 – крива $ДТА$ – швидкість зміни температури зразка; 3 – крива

TG – зміна маси зразка; 4 – крива ΔTG – швидкість зміни маси зразка. Типова дериватограма (без кривих ΔTA і ΔTG) подана на рисунку 2.2.

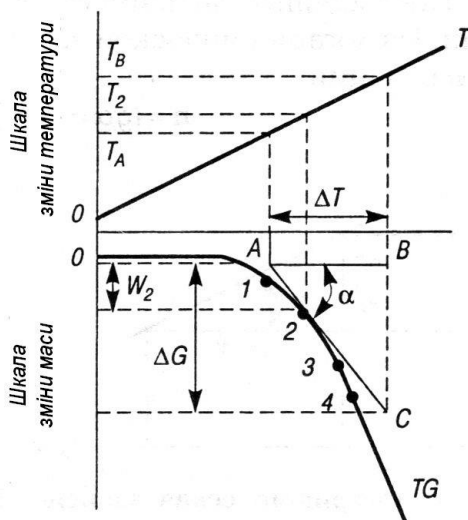


Рисунок 2.2 – Дериватограма зразка

Енергію активації і порядок реакції процесу деструкції порошу розраховують для ділянки зміни маси речовини (крива TG) до моменту спалаху за експериментальною дериватограмою. На цій частині кривої TG позначають чотири точки і визначають у кожній точці:

- спад маси (мг) – W_1, W_2, W_3, W_4 ;
- температури ($^{\circ}C$), що їм відповідають – t_1, t_2, t_3, t_4 ;
- температури, що їм відповідають, за шкалою Кельвіна – T_1, T_2, T_3, T_4 ;
- зворотні величини – $1/T_1, 1/T_2, 1/T_3, 1/T_4$;
- температурні швидкості розкладання – $P_{T1}, P_{T2}, P_{T3}, P_{T4}$.

Швидкість розкладання в кожній точці кривої TG дорівнює тангенсу кута нахилу дотичної до кривої в заданій точці, тобто для точки 2 температурна швидкість P_T розкладання полімеру дорівнює

$$P_{\tau} = \frac{\Delta G}{\Delta T} = \operatorname{tg} BAC = \frac{BC}{AB}.$$

Далі з урахуванням рівняння (2.6):

- розраховують – $P_{\tau 1}, P_{\tau 2}, P_{\tau 3}, P_{\tau 4}$;
- визначають логарифми – $\lg P_{\tau 1}, \lg P_{\tau 2}, \lg P_{\tau 3}, \lg P_{\tau 4}$;
- визначають логарифми – $\lg W_1, \lg W_2, \lg W_3, \lg W_4$;
- будують графічні залежності:
- логарифмічну $P = f(W)$ (рис. 2.3)
- напівлогарифмічну $\lg P_{\tau} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 2.4).

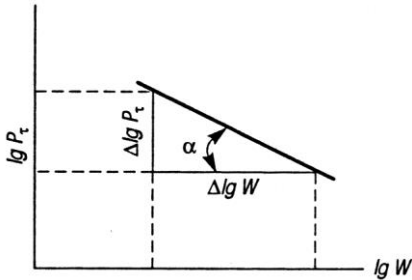


Рисунок 2.3 – Логарифмічна залежність зміни швидкості перетворення від концентрації речовини

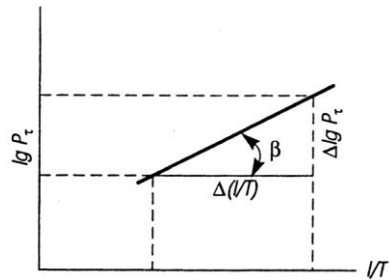


Рисунок 2.4 – Напівлогарифмічна залежність зміни швидкості розкладання речовини від зворотної температури

Побудовані залежності в обох випадках повинні бути лінійними. З логарифмічної залежності $P = f(W)$ визначають порядок n реакції:

$$n = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta \lg P_{\tau}}{\Delta \lg W}. \quad (2.7)$$

Із напівлогарифмічної залежності швидкості перетворення від зворотної температури визначають константу швидкості K :

$$K = \operatorname{tg} \beta = \frac{\Delta \lg P_{\tau}}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}. \quad (2.8)$$

Оскільки з рівнянь (2.1) і (2.2) випливає, що

$$K = \frac{E_a}{2.303R},$$

то

$$E_a = \frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot K}{1000} = 19,139 \cdot 10^{-3} \cdot K \text{ (кДж/моль)}$$

при $R = 8,31 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$.

2.2 Дослідження кінетики розкладання під час ізотермічного нагрівання

Дослідження кінетики термічного розкладання порохів під час ізотермічного нагрівання зазвичай проводять на установці з використанням скляної реакційної посудини з мембранним манометром із трубкою Бурдона (поз. 2, 3, 4, 5, 6, 8, рис. 2.5) ложкового типу.

Установка для дослідження термічного розкладання порохів у вакуумі складається зі скляних манометрів із трубкою Бурдона, вакуумної установки для вакуумування манометрів із трубкою Бурдона (рис. 2.5), вакуумної установки для проведення кінетичних досліджень (рис. 2.6) і рідинного термостата (поз. 7, рис. 2.6).

Вакуумна установка (рис. 2.5) для відкачування манометрів із трубкою Бурдона (поз. 1) складається із ртутного манометра (поз. 11) для контролю перепаду тиску, ресивера і буферних ємностей (поз. 14), що служать для зменшення поштовхів при скиданні тиску із системи вакуумних кранів (поз. 5, 6, 7, 8, 9, 10), які добре притерті, термопарного вакуумметра (поз. 12), форвакуумного і дифузійного насосів (поз. 13).

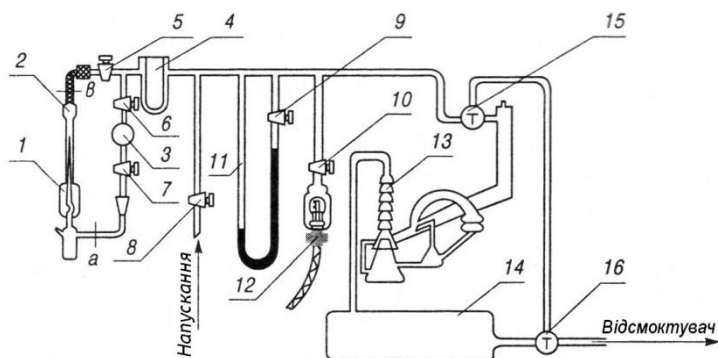


Рисунок 2.5 – Схема високовакуумної установки:

- 1 – скляний манометр із трубкою Бурдона; 2 – вакуумний шланг; 3 – калібрована кульга; 4 – посудина Дьюара; 5, 6, 7, 8, 9, 10 – двоходові вакуумні крани; 11 – ртутний манометр; 12 – вакуумметр; 13 – дифузійний масляний насос; 14 – форвакуумна ємність; 15, 16 – триходові вакуумні крани

Вакуумна установка для проведення кінетичних досліджень (рис. 2.6) складається з манометра із трубкою Бурдона, ртутного манометра (поз. 11) для вимірювання тиску повітря, що подається для компенсації тиску газоподібних продуктів розкладання, системи вакуумування і системи кранів (поз. 12) для регулювання тиску в системі.

Манометр із трубкою Бурдона є скляним приладом, який складається з реакційної посудини (поз. 2, рис. 2.6), тонкостінної скляної мембрани серпоподібного перерізу (поз. 6), що закінчується стрілкою (поз. 8), і трубки, яка оточує мембрану (поз. 5). Реакційна посудина, в яку поміщають наважку зразка (поз. 1), з'єднана з внутрішнім простором мембрани. Гази, утворювані під час розкладання порошку, тиснуть на мембрану і відхиляють стрілку від первинного положення. Під час подання повітря в трубку, що оточує мембрану (поз. 5), стрілка повертається в нульове положення. Тиск повітря, що подається, відмічають за ртутним манометром (поз. 11).

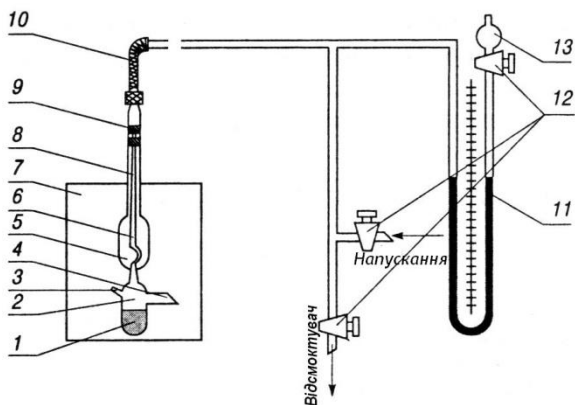


Рисунок 2.6 – Установа дослідження кінетики розкладання:

- 1 – наважка; 2 – реакційна посудина манометра з трубкою Бурдона; 3 – відросток для введення наважки; 4 – відросток для припаювання манометра до високовакуумної установки;
 5 – компенсційна посудина манометра з трубкою Бурдона;
 6 – серпоподібна мембрана; 7 – рідинний термостат; 8 – стрілка манометра з трубкою Бурдона; 9 – паперові покажчики;
 10 – вакуумний шланг; 11 – ртутний манометр; 12 – вакуумні крани; 13 – розширювач

Манометр із трубкою Бурдона вищеописаної конструкції є приладом одноразового використання. Часто під час досліджень використовують і манометр із трубкою Бурдона, конструкція якого дозволяє його неодноразове використання (рис. 2.7).

Реакційна частина цього манометра (поз. 8, рис. 2.7) є рознімною і складається з двох частин: верхньої частини (I), з'єднаної із серпоподібною мембраною (поз. 5) та вимірювальним об'ємом за допомогою сполучної трубки (поз. 3) через отвір (поз. 1), і нижньої частини (II) у вигляді пробірки, що закінчується керном з отвором (поз. 10). Отвори у верхній (поз. 1) і нижній частинах (поз. 10) повинні збігатися за горизонтальною площиною.

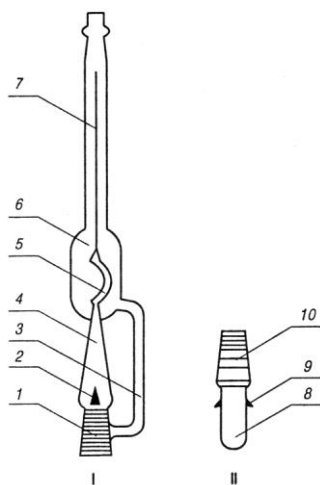


Рисунок 2.7 – Скляний манометр із трубкою Бурдона розбірний:

I – вимірювальна частина:

- 1 – отвір; 2 – гачки; 3 – сполучна трубка; 4 – верхня частина реакційної посудини; 5 – серпоподібна мембрана; 6 – вимірювальний (компенсаційний) об’єм; 7 – стрілка;

II – реакційна частина:

- 8 – реакційна знімна посудина; 9 – гачки; 10 – отвір

На вакуумних установках можна проводити такі види досліджень:

I Визначення температури початку термічного розкладання, що проходить із вимірною швидкістю

Дослідження проводять із наважкою порошу 0,1 г в реакційній посудині об’ємом 28 см³. Початкова температура термостата – 150 °С, підвищується на 10 °С через кожну годину. Нагрівають до моменту, коли наростання тиску газоподібних продуктів у реакційній посудині відбуватиметься зі швидкістю 30–50 мм рт. ст. за 1 годину. Визначена температура й буде температурою розкладання, що проходить із помітною швидкістю.

II Визначення температури інтенсивного розкладання пороху

Дослідження проводять так само, як і за пунктом I, але зростання тиску газоподібних продуктів при визначеній температурі повинне бути 50–60 мм рт. ст. за 1 годину.

III Кінетичні дослідження термічного розкладання пороху

Дослідження проводять із наважкою 1 г у реакційних посудинах об'ємом 28 см³ при відношенні маси наважки до об'єму 0,0357 г/см³. Для достовірного розрахунку кінетичних параметрів необхідно проводити випробування за чотирьох – п'яти температур з інтервалом 10 °С. Температуру першого кінетичного дослідження вибирають згідно з результатами визначення температури початку помітного розкладання пороху.

IV Визначення повного розкладання пороху до завершення

Дослідження проводять у реакційних посудинах об'ємом 100 см³ за температури, на 20–40 °С вищої від температури кінетичного дослідження, що відповідає терморозпаду, який проходить із максимальною швидкістю за відношення маси наважки до об'єму 0,0357 г/см³. Наважка пороху для цього дослідження складає становить 0,1 г. Дослідження повного розкладання вважають закінченим, якщо тиск газоподібних продуктів розкладання не підвищується впродовж 5–6 годин.

2.2.1 Методика дослідження кінетики розкладання порохів

Проведення дослідження

Підготовлений манометр із трубкою Бурдона за допомогою вакуумного шланга (поз. 10, рис. 2.6) з'єднують з установкою дослідження кінетики розкладання.

На зовнішню поверхню компенсаційної посудини в місці закінчення стрілки наклеюють по колу дві смужки паперу (поз. 9, рис. 2.6) на відстані 5–6 мм одна від одної. На кожну смужку по вертикалі наносять по одній лінії, які повинні збігатися у вертикальному напрямі між собою і «нульовим» положенням стрілки серпоподібної мембрани.

Установку вакуумують і з'єднують із манометром із трубкою Бурдона (затиск прибирають). Термостат нагрівають до

потрібної температури, манометр із трубкою Бурдона занурюють у нагріту рідину до рівня нижче ніж на 80–100 мм від верхнього краю стрілки. З цього часу відмічають час початку дослідження. Упродовж дослідження відхилення стрілки (вправо) мембрани компенсують подаванням порції повітря до внутрішньої порожнини компенсаційної посудини манометра із трубкою Бурдона через кран «напуску» (поз. 12, рис. 2.6).

Перед початком дослідження в робочий журнал записують природу зразка, масу наважки, температуру досліду, об'єм реакційної частини, атмосферний тиск. Під час проведення дослідження записують час вимірювання, температуру і тиск за ртутним манометром (поз. 11, рис. 2.6).

Після закінчення дослідження манометр із трубкою Бурдона виймають із нагрітої рідини термостата. При охолодженні продуктів розкладання стрілка мембрани відхиляється вліво. Для повернення стрілки в нульове положення з внутрішньої порожнини компенсаційної посудини відкачують повітря порціями. Після повного охолодження манометра із трубкою Бурдона фіксують показання тиску за ртутним манометром.

Металевим затиском перетискають вакуумний шланг, і манометр із трубкою Бурдона від'єднують від установки.

Розбірні манометри із трубкою Бурдона готують для повторного застосування, нерозбірні – утилізують.

Оброблення результатів

Результати кінетичних досліджень подають у вигляді графіка в координатах: кількість виділених газоподібних продуктів V , см³, зведених до нормальних умов (тиск 760 мм рт. ст., температура 0 °С) і наважки, що дорівнює 1,0 г – час (τ) термостатування за заданої температури.

Кількість виділених газоподібних продуктів V , см³/г (н. у.), розраховують за формулою

$$V = P_i K,$$

де P_i – тиск газоподібних продуктів за температури випробування;

K – коефіцієнт, що дорівнює

$$K = \frac{T_0 \cdot V_p}{P_0 \cdot T_\tau \cdot m},$$

де $T_0 = 273$ К;

V_p – об'єм реакційної посудини, см³;

P_0 – 760 мм рт. ст.;

T_τ – температура випробування, К;

m – наважка пороху, г.

Об'єм реакційної посудини V_p визначають за масою (об'ємом) дистильованої води V_ϵ , вираховуючи об'єм, що займає сам зразок пороху V_n :

$$V_p = V_\epsilon - V_n.$$

Наважку пороху m розраховують виходячи із заданого ступеня заповнення реакційної посудини Δ :

$$M = \Delta \cdot V_p.$$

Для визначення енергії активації E_a та передекспоненти K_0 або τ_0 рівняння Арреніуса

$$K_{1\%} = K_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

$$\tau_{1\%} = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}},$$

де $K_{1\%}$ – константа швидкості реакції 1 % розпаду пороху за температури, що дорівнює T ;

$\tau_{1\%}$ – час реакції 1 % розпаду пороху за температури, що дорівнює, T ,

проводять серію дослідів:

– кінетичні дослідження за чотирьох – п'яти температур з інтервалом 5–10 °С і будують для них кінетичні графіки (рис. 2.8);

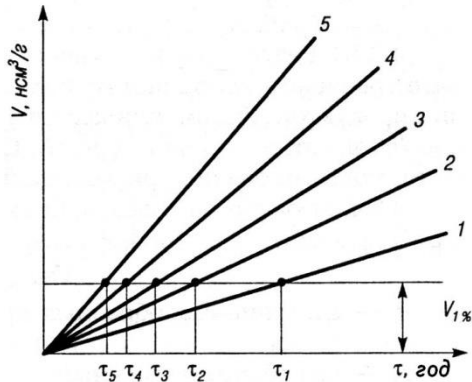


Рисунок 2.8 – Графік залежності кількості виділених газоподібних продуктів V , см³/г (н. у.), від часу τ за температур T_1, T_2, T_3, T_4, T_5

– дослідження повного розкладання порошу до завершення і визначають максимальний об'єм газоподібних продуктів у перерахунку на 1 г порошу (V_{max}).

Розрахунок кінетичних параметрів проводять у такій послідовності:

– на графік (рис. 2.8) наносять кінетичні криві газовиділення;

– розраховують об'єм газоподібних продуктів, що відповідають 1 % розкладанню порошу:

$$V_{1\%} = 0,01V_{max} ;$$

– на графік наносять лінію, паралельну осі τ , таку, що відповідає кількості виділених газоподібних продуктів $V = V_{1\%}$;

– визначають час ($\tau_{1\%}$) 1 % розпаду порошу для всіх точок перетину:

$$\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5,$$

і розраховують константи швидкості реакції як зворотні величини:

$$K_1, K_2, K_3, K_4, K_5,$$

для відповідних температур за шкалою Кельвіна:

$$T_1, T_2, T_3, T_4, T_5$$

та їх зворотних значень:

$$1/T_1, 1/T_2, 1/T_3, 1/T_4, 1/T_5;$$

– визначають логарифми:

$$\lg \tau_1 (K_1), \lg \tau_2 (K_2), \lg \tau_3 (K_3), \lg \tau_4 (K_4), \lg \tau_5 (K_5);$$

– будують напівлогарифмічну залежність (рис. 2.9).

$$\lg \tau_1 \% (K_1 \%) = f \left(\frac{1}{T} \right).$$

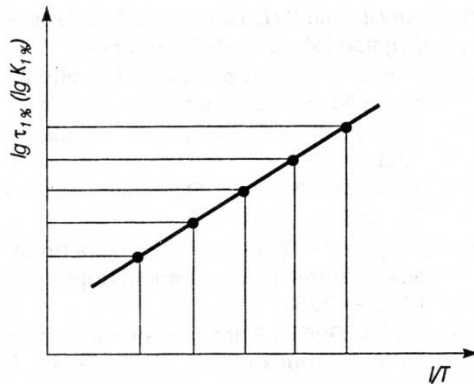


Рисунок 2.9 – Напівлогарифмічна залежність зміни часу 1 % розпаду (або константи швидкості розпаду порошу) від зворотної температури

Побудовані залежності для $\tau_1 \%$ та $K_1 \%$ повинні бути лінійними і їх нахил дорівнювати $\frac{E_a}{2,303R}$ або $-\frac{E_a}{2,303R}$, якщо розрахунок проводять у десяткових логарифмах. Звідси визначають E_a будь-якими прийнятними методами розрахунку.

Величини τ_0 і K_0 обчислюють шляхом підстановки числових значень у рівняння Арреніуса.

2.3 Прогнозування гарантійних термінів зберігання порохів

Для розробників піроксилінових порохів і технологій їх виготовлення важливо спрогнозувати граничні терміни зберігання ще на стадії розроблення рецептур. Відомо, що терміни зберігання високомолекулярних сполук розраховують за кінетичним рівнянням Арреніуса:

$$t_{np} = t_{зб} \cdot e^{\frac{E_a \left(\frac{1}{T_{np}} - \frac{1}{T_{зб}} \right)}{R}},$$

де t_{np} – час прискореного старіння за T_{np} , діб;

$t_{зб}$ – час зберігання за $T_{зб}$, діб;

E_a – енергія активації, Дж/моль;

T_{np} – температура прискореного старіння, К;

$T_{зб}$ – еквівалентна температура зберігання, К;

R – газова стала, $R = 8,314$ Дж/моль · К.

Аналіз літературних джерел [6–9], пов'язаних з експериментальним визначенням енергії активації, засвідчує, що значення отриманої енергії активації варіюється в широкому діапазоні (табл. 2.1) і залежить в основному від інтервалу температур обчислення E_a та методу визначення швидкості процесу розкладання піроксилінового пороху (за вмістом дифеніламіну, тепловиділенням, швидкістю газовиділення та ін.).

Також деякі автори [6,7] наголошують на тому, що при збільшенні температури прискореного старіння відбувається зміна механізму процесу розкладання пороху, кожен з яких характеризується своєю енергією активації. Зміна механізму розкладання відбувається в інтервалі температур від 60 до 70 °С.

Таблиця 2.1 – Енергії активації процесу розкладання піроксилінових порохів

Енергія активації	Діапазон температур, °С	Метод визначення	Автор
130–140 кДж/моль, 90 кДж/моль	60–89 50–60	За тепло- виділенням	[6]
145,7 кДж/моль, 85,7 кДж/моль, 127,7 кДж/моль	> 65 < 65 40–100	За витрачанням дифеніламіну	[7]
24–40 ккал/моль (100,48–167,47 кДж/моль)	50–120	За витрачанням дифеніламіну	[8]
32 ккал/моль (133,98 кДж/моль)	80–140 50–120	За швидкістю газовиділення, за витрачанням дифеніламіну	[9]

2.3.1 Методика розрахунку параметрів прискорених кліматичних випробувань піроксилінових порохів у герметичних умовах

Алгоритм проведення досліджень для встановлення термінів зберігання порохів такий. Спочатку для зразків пороху визначають фізико-хімічні показники, хімічну стійкість, теплоту згоряння та балістичні характеристики. До фізико-хімічних показників відносять вміст компонентів згідно з нормативною документацією на певну марку пороху.

Далі зразки порохів піддають прискореним кліматичним випробуванням (ПКВ) для імітації старіння на передбачений термін зберігання.

Після проведення ПКВ для зразків пороху знову визначають фізико-хімічні показники, хімічну стійкість, теплоту згоряння та балістичні характеристики на відповідність нормативній документації.

Умови і порядок проведення випробувань [10]

Порох упаковують у герметичну тару. Перед проведенням ПКВ проводять перевірку тари на герметичність.

ПКВ, що імітують заданий термін зберігання в герметичній тарі в неопалюваному сховищі, проводять річними кліматичними циклами.

ПКВ, що імітують вплив факторів зовнішнього середовища, передбачають випробування на тепловологостійкість, добову циклостійкість, холодостійкість, сезонну циклостійкість.

Режими випробувань призначають виходячи з умов зберігання й експлуатації пороху, заданих у ГОСТі 16350-80 для території України.

При зберіганні пороху в герметичній тарі вплив вологи не враховують і замість випробування на тепловологостійкість, проводять випробування на теплове старіння.

Види факторів, що впливають на зберігання порохів, та їх величини наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Річний кліматичний цикл ПКВ на збереження пороху в герметичній тарі в неопалюваному сховищі

Вид випробування	Кількість циклів на рік	Температура, °C	Тривалість випробування, год
Теплове старіння	1	(60 ± 2)	25
Добова циклостійкість	4	(20 ± 2)	2
		Мінус (5 ± 2)	2
Холодостійкість	1	Мінус (30 ± 2)	24
Сезонна циклостійкість	1	Мінус (30 ± 2)	2
		(60 ± 2)	2

Тривалість річного кліматичного циклу без урахування виходу камери на режим становить 69 годин.

Параметри режимів випробувань

Параметри режимів випробувань на теплове старіння визначені виходячи з умов експлуатації та зберігання порохів на

території України. Згідно з ГОСТом 16350-80 територія України належить до помірно-теплого кліматичного району. Абсолютний максимум температур на поверхні ґрунту за ГОСТом 16350-80, таблиці 6 становить 65 °С. Зважаючи на те, що матеріал зберігається в неопалюваному сховищі, температуру випробувань на теплове старіння беруть 60 °С.

Тривалість випробування, що імітує один рік зберігання в природних умовах у заданій кліматичній зоні визначається за формулою

$$\tau_{np} = S \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^k \left(\frac{\phi_{збj}}{\phi_{np}} \right)^n \tau_{збij} \cdot \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{np}} - \frac{1}{T_{збi}} \right) \right],$$

де T , ϕ , τ – температура (К), відносна вологість (%) і час зберігання (індекс «зб») і прискореного старіння (індекс «np») відповідно;

E_a – енергія активації, Дж/моль (кал/моль);

R – універсальна газова стала, Дж/моль · К (кал/моль · К);

l , k – число градацій температури і відносної вологості для вибраної кліматичної зони зберігання;

n – порядок реакції, для порохів беруть таким, що дорівнює 1;

S – тривалість зберігання в певній кліматичній зоні, років.

Розрахунок теплового старіння проводять із використанням значення енергії активації піроксилінового пороху, що дорівнює 25,0 ккал/моль.

Параметри режиму випробувань на добову цикlostійкість визначені виходячи з умов зберігання пороху в помірно-теплому кліматичному районі (ГОСТ 16350-80) (табл. 7, 8).

Витримка за додатних і від’ємних температур визначається з теплової інерційності виробів (ГОСТ В 20.57.306-76, п. 1.4) і зазначена в таблиці 1.

Параметри режиму випробувань на холодостійкість вибрані за ГОСТом 16350-80 (табл. 4).

Параметри режиму випробувань на сезонну цикlostійкість визначені виходячи з граничних значень річних максимумів і

мінімумів (ГОСТ 16350-80) (табл. 6) і теплової інерційності виробів (ГОСТ В 20.57.306-76, п. 1.4).

Для скорочення часу випробувань окремі види впливу в межах річного циклу поєднують згідно з РТМ А 5550-73, п. 6.2.33.

Річний кліматичний цикл ПКВ проводять за циклограмою (рис. 2.10). При цьому варто звернути увагу, що випробування на сезонну циклостійкість автоматично впливає з випробувань на холодостійкість і теплове старіння.

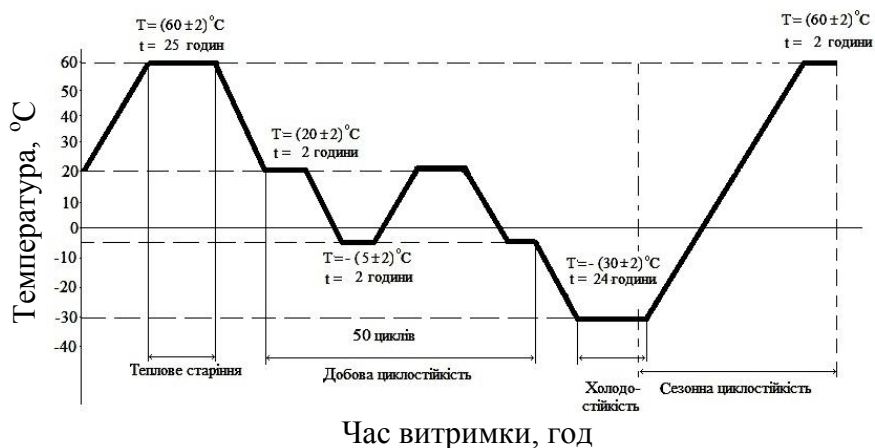


Рисунок 2.10 – Схема режиму випробувань, еквівалентних одному року зберігання піроксилінового порошку в герметичній тарі в неопалюваному сховищі

Послідовність операцій проведення випробувань

Під час проведення ПКВ, що імітують зберігання в герметичній тарі в неопалюваних сховищах, необхідно додержуватися такої послідовності операцій (рис. 2.10):

а) тару з порошком помістити в термокамеру за температури $(20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, підвищити температуру в камері до $(60 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ та витримати впродовж 25 год із моменту виходу камери на режим, після цього температуру в камері знизити до $(20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$;

б) витримати за температури (20 ± 2) °C впродовж 2 год із моменту виходу камери на режим;

в) знизити температуру в камері до мінус (5 ± 2) °C та витримати порох упродовж 2 год із моменту виходу камери на режим;

Випробування за пунктами б), в) виконати чотири рази;

г) після закінчення останнього циклу випробувань на добову циклостійкість за температури мінус (5 ± 2) °C температуру в камері знизити до мінус (30 ± 2) °C, витримати вироби впродовж 24 год із моменту виходу камери на режим.

Далі повторити випробування за пунктами а), б), в), г) за кількістю років зберігання. Для останнього річного циклу, що передує зніманню, річний кліматичний цикл закінчується витримкою за температури (60 ± 2) °C впродовж 2 год, після цього температуру в камері знижують до (20 ± 2) °C і вивантажують тару з порохом.

РОЗДІЛ 3 КАЛОРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Теплота згоряння палива може бути розрахована теоретично або практично (експериментально). Для теоретичного розрахунку необхідні дані з технічного (вміст золи, волога і т. д.) та елементного аналізу палива. Для експериментального визначення теплоти згоряння використовують бомбову калориметрію.

Калориметрія є основним експериментальним методом термохімії, за допомогою якого вимірюють енергетичні ефекти процесів і вивчають термічні властивості речовин. Вимірювання енергетичних ефектів хімічних процесів виконують за допомогою калориметрів, в яких проводять досліджувану реакцію. Зокрема, реакції горіння речовин у газоподібних окиснювачах (кисні, фторі та ін.) проводять у камері (полум'яна калориметрія) або в бомбі (бомбова калориметрія). Камеру або бомбу розміщують у калориметричному середовищі – рідині, що переміщується та міститься в ємності або масивному блоці з металу з хорошою теплопровідністю. Ємність або блок із реакційною камерою чи бомбою забезпечений термометром, що є власне калориметром (ємність також має мішалку).

Ємність оточена оболонкою, що також забезпечена термометром і мішалкою. Оболонка виконує допоміжну функцію – служить для врівноваження теплообміну ємності з довкіллям. Ємність із реакційною або бомбовою камерою і оточуюча оболонка складають калориметричну систему. Останню часто називають калориметром, і, навпаки, власне калориметр, тобто ємність, іноді називають калориметричною системою.

У полум'яних калориметрах камера згоряння, де здійснюється реакція, що вивчається, пов'язана з атмосферою. Отже, реакція проходить у камері за постійного тиску, що дорівнює атмосферному і таким чином вимірюється безпосередньо ентальпія реакції згоряння $\Delta H_{зг}^{\circ}$ за стандартних умов (тиск 101,325 кПа). Ці калориметри призначені для

визначення енергії згоряння газоподібних або легкокиплячих рідких речовин.

У калориметрах іншого типу, бомбових, реакцію, яку вивчають, наприклад реакцію згоряння, проводять у герметично закритій ємності – калориметричній бомбі за постійного об'єму (тиск не постійний і не дорівнює атмосферному). Отже, бомбова калориметрія дозволяє визначити зміну енергії ΔU в процесі, яку розрахунковим шляхом зводять до стандартних умов $\Delta U^\circ_{зг, м}/M$ (M – молярна маса) і за цією величиною визначають стандартну молярну ентальпію реакції згоряння $\Delta H_{зг, м}^\circ$.

Таким чином, бомбова калориметрія спалювання принципово відрізняється від полум'яної калориметрії і вимагає проведення значної розрахункової роботи для одержання вихідної величини.

Незважаючи на цей недолік, бомбова калориметрія виявилася незрівнянно більш універсальним і набагато ефективнішим методом, ніж інші методи калориметричних досліджень. Цьому сприяє проведення процесу за підвищеного тиску окиснювальних газів (3,04 МПа для кисню, дещо менше для газоподібних галогенів), що забезпечує різке підвищення швидкості та досягнення повноти реакцій.

Необхідно зазначити, що існують калориметри розчинення для вивчення процесів, які проходять у рідкій фазі – в розчині. Цей процес проводять зазвичай у калориметричній рідині, тобто безпосередньо в посудині калориметра.

Перший бомбовий калориметр був розроблений і застосований Бертло в 1881 році. Метод бомбової калориметрії, що набув подальшого розвитку в працях Лугініна, Малера, Гемпеля та інших дослідників, став важливим напрямком експериментальної термохімії.

Основні труднощі бомбової калориметрії спалювання органічних сполук із гетероатомами (до них можуть бути віднесені природні палива, а також деревинне вугілля) становить таке. По-перше, ці речовини згоряють зазвичай неповністю, особливо якщо утворюваний оксид гетероатома – тверда речовина. По-друге, гетероатом може утворювати під час згоряння різні оксиди. По-третє, можливою взаємодією оксидів

металу з водою, а також діоксидом вуглецю та енергетичним ефектом цього процесу нехтувати не можна. Крім того, під час калориметричного спалювання металоорганічних сполук, що містять ще й галогени, сірку та інші елементи, виникає необхідність запобігти або врахувати корозійну дію продуктів згоряння на бомбу і тигель. Різко ускладнюється також кількісний аналіз продуктів реакції.

Бомбові калориметри можна класифікувати з урахуванням різних ознак.

Класифікація за принципом дії

1 Ізотермічні (точніше – квазіізотермічні) калориметри. Їх називають також калориметрами з фазовим переходом. У цих калориметрах температура ємності $T(k)$ і оболонки $T(o)$ не змінюються за весь час досліджу. Як калориметричне середовище використовують чисту тверду речовину (його стійку модифікацію) в рівновазі з рідкою фазою тієї самої речовини, наприклад, лід і вода. Бомба розміщується в калориметрі (ємності) всередині шару цієї речовини. Оболонка також містить рівноважну суміш двох фаз тієї самої речовини. Таким чином, $T(k) = T(o) = T_{пл}$ (де $T_{пл}$ – температура плавлення речовини). Коли проходить екзотермічний процес, в ємності плавиться частина твердої речовини і змінюється об'єм рідини, який точно вимірюється. Ґрунтуючись на цьому принципі, будували зазвичай калориметри для рідкофазних процесів. Ізотермічний бомбовий калориметр був розроблений Петерсом і Таппе.

2 Калориметри з адіабатичною оболонкою. У результаті виділення енергії під час проходження процесу, що вивчається, температура калориметра $T(k)$ змінюється. У калориметрах з адіабатичною оболонкою одночасно змінюється температура оболонки $T(o)$ так, що різниця між $T(k)$ і $T(o)$ весь час зберігається мінімальною, тобто в ідеальному випадку між калориметром (блоком) та оболонкою відсутній теплообмін.

3 Калориметри з тепловим потоком. Ці калориметри оточені термостатом («тепловідводом») із набагато більшою теплоємністю, ніж теплоємність калориметричної ємності. Енергія, що виділяється в калориметрі, дуже мала порівняно з

теплоємністю термостата, тому температура термостата $T (o)$ не змінюється.

4 Ізопериболічні калориметри. Калориметри цього типу оточені оболонкою – термостатом із постійною температурою $T (o)$, а температура калориметра (ємності) $T (к)$ змінюється згідно з енергією, що виділяється в результаті проходження процесу, який вивчається. Теплопровідність проміжного простору повинна бути за можливості малою. Більшість калориметрів спалювання відносять до цього типу.

Класичним варіантом ізопериболічного калориметра є бомбовий калориметр із перемішуваною рідиною, розроблений Дікінсоном у 1915 році.

Класифікація за конструкцією

1 Рідинні калориметри. Калориметричним середовищем є рідина, тобто основну масу калориметра (ємності) складає рідина, зазвичай вода, що перемішується під час експерименту і в якій знаходиться бомба.

2 Масивні металеві або анероїдні калориметри. Калориметричним середовищем є металевий блок циліндричної, сферичної або іншої форми. Як конструкційний матеріал використовують метал, що має високу теплопровідність. Краще підходить срібло, але найчастіше застосовують мідь.

3 Комбіновані калориметри, що за конструкцією є поєднанням калориметрів рідинного та анероїдного типів.

Бомбові калориметри можна поділити ще на три групи:

- 1) статичні, коли бомба або весь калориметр (разом із бомбою) за час експерименту залишаються без руху;
- 2) калориметри з бомбою, що обертається;
- 3) динамічні калориметри.

3.1 Визначення теплоти згоряння піроксилінових порохів

Метод визначення теплоти згоряння піроксилінових порохів ґрунтується на повному спалюванні наважки порошу у вакуумі в калориметричній бомбі (за постійного об'єму) в ізопериболічному режимі, вимірюванні приросту температури

води в калориметричній посудині та розрахунку теплоти згоряння порошу з урахуванням ефективної теплоємності калориметричної системи.

Підготовка до аналізу

Підготовка приміщення

Аналіз необхідно проводити в окремій кімнаті, захищеній від прямої дії сонячних променів. Двері та вікна повинні бути щільно закритими. Під час проведення аналізу температура повітря в приміщенні повинна підтримуватися в межах ± 5 °С від температури, за якої була визначена ефективна теплоємність калориметра.

Підготовка калориметра

Оболонку калориметра через отвір у кришці заповнюють дистильованою водою. Під час проведення випробування температура води в оболонці калориметра повинна відповідати температурі повітря в калориметричній кімнаті. Різниця температур не повинна перевищувати $\pm 2,0$ °С. Вода для заповнення калориметричної посудини повинна зберігатися в калориметричній кімнаті поряд із калориметром. Температура води в калориметричній посудині з опущеною в неї бомбою повинна дорівнювати температурі води в оболонці калориметра або повинна бути меншою на $0,3$ °С.

Проведення аналізу

Аналіз проводять на рідинному калориметрі з використанням метастатичного термометра відповідно до технічного опису на калориметр і калориметричну бомбу.

Зважують наважку подрібненого порошу масою $5,8$ – $6,2$ г. Результат зважування записують у грамах із точністю до четвертого десяткового знака.

До внутрішніх контактів (одним з яких є тиглетримач) прикріплюють дріт для запалювання наважки, зробивши заздалегідь на її середині три – чотири витки. Потім дріт опускають у тигель так, щоб витки дроту не торкалися стінок тигля і були покриті порохом. Наважку порошу висипають у тигель, а залишок наважки, що не помістився в тиглі, висипають у стакан бомби.

Збирають бомбу, відкачують із неї повітря до тиску не більше ніж 400 Па (3 мм рт. ст.) і перевіряють її герметичність відповідно до інструкції з експлуатації.

У калориметр ставлять калориметричну посудину, заповнену дистильованою водою, зваженою в грамах із точністю до цілого числа на технічних вагах. У неї поміщають споряджену калориметричну бомбу. Кришка бомби повинна бути покрита водою. (Під час визначення ефективної теплоємності калориметра і теплоти згоряння порошу маса калориметричної посудини з водою повинна бути постійною).

До бомби підключають контакти ланцюга запалювання, сполучають вісь мішалки з валом двигуна, опускають метастатичний термометр у калориметричну посудину з таким розрахунком, щоб глибина його занурення була (180 ± 10) мм відносно верхньої поверхні кришки оболонки. Включають мішалку і перемішують воду в калориметричній посудині для вирівнювання температури всіх частин калориметричної системи не менше ніж 5 хвилин.

Температуру контролюють за метастатичним термометром до третього десяткового знака через кожні 30 секунд.

Контроль температури поділяють на три періоди:

– початковий – (шість відліків) передує запалюванню наважки і є врахуванням теплообміну калориметричної системи з довкіллям в умовах початкової температури випробування (проводять шість відліків із рівномірним вимірюванням температури); початковий період розпочинається з першого відліку, відлік із номером шість є останнім відліком початкового періоду і першим відліком головного періоду;

– головний – впродовж якого відбувається запалювання і згоряння наважки порошу, передавання виділеної теплоти калориметричній системі та вирівнювання температури всіх її частин;

– кінцевий – врахування теплообміну калориметричної системи з довкіллям в умовах кінцевої температури випробувань (п'ять відліків).

Контроль температури на початку головного періоду (перші п'ять – шість відліків після спалювання наважки порошу на момент швидкого підвищення температури) допускається робити до другого десяткового знака.

Розбирання калориметра і калориметричної бомби проводять відповідно до інструкції з експлуатації.

Оброблення результатів

Під час спалювання порошу теплоту згоряння Q , Дж/г, обчислюють за формулою

$$Q = \frac{\Delta T \cdot C - g_{np}}{G}, \quad (3.1)$$

де C – ефективна теплоємність калориметричної системи, Дж/°С;

G – наважка порошу, г;

g_{np} – кількість теплоти (для спалаху порошу), що виділяється під час проходження електричного струму через дріт, Дж;

ΔT – зміна температури води в калориметричній посудині під час згоряння наважки, °С.

Величину g_{np} обчислюють за формулою

$$g_{np} = 1,0084 \cdot I \cdot V \cdot \tau, \quad (3.2)$$

де I – сила струму, що проходить через запальний дріт, А;

V – напруга струму, що подається на запальний дріт, В;

τ – час проходження струму через запальний дріт, с;

1,0084 – тепловий еквівалент електроенергії, Дж/А · В · с.

Зміну температури води в калориметричній посудині під час згоряння наважки ΔT обчислюють за формулою

$$\Delta T = \Delta t_1 + \Delta t_2, \quad (3.3)$$

де Δt_1 – різниця температур води останнього відліку головного періоду та останнього відліку початкового періоду, °С;

Δt_2 – поправка на теплообмін, °С.

Останнім відліком головного періоду вважають перший відлік зниження температури. Під час розрахунку ΔT ураховують поправку на калібр термометра, поправку на ціну поділки шкали термометра.

Обидві поправки беруть зі свідоцтва, що додається до метастатичного термометра. Поправки на калібр термометра наведені у свідоцтві лише на цілі градуси відліку. Поправки на кожну 0,1 °С розраховують інтерполяцією, виходячи з поправок на цілі градуси.

Поправку на теплообмін Δt_2 обчислюють за формулами:

$$\Delta t_2 = - \left[V_1 n + \frac{V_2 - V_1}{2} (2n - m) \right], \quad (3.4)$$

$$V_1 = \frac{t_N^H - t_1^H}{n_H - 1}, \quad (3.5)$$

$$V_2 = \frac{t_N^K - t_1^K}{n_K}, \quad (3.6)$$

де t_N^H – останній відлік початкового періоду, °С;

t_1^H – перший відлік початкового періоду, °С;

n_H – число відліків початкового періоду;

t_N^K – останній відлік кінцевого періоду, °С;

t_1^K – останній відлік головного періоду, °С;

n_K – число відліків кінцевого періоду;

m – число відліків головного періоду, для яких підвищення температури дорівнює або більше за 0,3 °С;

n – число відліків головного періоду.

За результат вимірювання теплоти згоряння беруть середнє арифметичне результатів двох паралельних вимірів, округлене до цілого числа. Допустима розбіжність між результатами не повинна перевищувати 30 Дж/г.

Визначення ефективної теплоємності калориметра

Калориметр готують до роботи відповідно до технічного опису та інструкції з експлуатації.

Для визначення ефективної теплоємності калориметра використовують як стандартний зразок нітрогліцериновий порох.

За ефективну теплоємність калориметра беруть середнє арифметичне значення не менше ніж п'ять паралельних визначень теплоти згорання стандартного зразка пороху.

Розбіжність між результатами визначення ефективної теплоємності калориметра не повинна перевищувати 80 кДж/°С (20 ккал/°С).

Ефективну теплоємність калориметра необхідно перевіряти не менше ніж один раз на тиждень. Для цього спалюють наважку стандартного зразка пороху та обчислюють його теплоту згорання, використовуючи для розрахунку попереднє значення ефективної теплоємності калориметра. Якщо одержане значення теплоти згорання стандартного зразка пороху відрізняється від паспортної величини більше ніж на $\pm 12,552$ Дж/г (3 ккал/кг), то ефективну теплоємність калориметра необхідно встановлювати знову.

Якщо значення теплоти згорання стандартного зразка пороху, одержані в різні дні впродовж трьох тижнів, знаходяться в межах допуску $\pm 12,552$ Дж/г (3 ккал/кг), але систематично відхиляються від паспортного значення в один бік (завищення або заниження), то необхідно провести уточнення ефективної теплоємності калориметра з п'яти визначень із використанням значень теплоти згорання стандартного зразка пороху, одержаних у попередні дні.

Ефективну теплоємність калориметра встановлюють знову, якщо з моменту попереднього її визначення температура повітря в калориметричній кімнаті змінилася більше ніж на 5 °С або були замінені калориметрична бомба, термометр чи які-небудь інші деталі калориметричної посудини.

Значення ефективної теплоємності C обчислюють за формулою

$$C = \frac{Q_{cm} \cdot m_{cm} + g_{np}}{\Delta T}, \quad (3.7)$$

де Q_{cm} – теплота згоряння стандартного зразка пороху (за паспортом), Дж/г (кДж/кг);

m_{cm} – наважка стандартного зразка пороху, г;

g_{np} – кількість теплоти, що виділяється під час проходження електричного струму через запальний дріт, Дж;

ΔT – зміна температури води в калориметричній посудині під час згоряння наважки стандартного зразка пороху, °С.

Значення ΔT обчислюють за формулами (3.3), (3.4), (3.5), (3.6), а значення g_{np} – за формулою (3.2).

РОЗДІЛ 4 СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Спектроскопія – розділ фізики та аналітичної хімії, присвячений вивченню спектрів взаємодії випромінювання (електромагнітне випромінювання, акустичні хвилі та ін.) з речовиною. Спектр електромагнітного випромінювання залежно від використовуваних довжин хвиль поділяють на різні області (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Області спектрів електромагнітного випромінювання

Область спектра	Довжина хвилі λ , см	Енергія E , еВ	Процес, що відбувається під час поглинання або випромінювання
Гамма-випромінювання	10^{-11} – 10^{-9}	10^7	Зміни в енергетичному стані ядер
Рентгенівське випромінювання	10^{-8} – 10^{-6}	10^5	Зміни в енергетичному стані внутрішніх електронів атомів
Ультрафіолетова і видима області	10^{-6} – 10^{-4}	10	Зміни енергетичного стану зовнішніх електронів
Інфрачервона область	10^{-4} – 10^{-2}	10^{-1}	Коливання атомів у молекулі
Мікрохвильова область	10^{-1} –10	10^{-3}	Коливання атомів у кристалічній ґратці, зміна обертового енергетичного стану
Радіохвилі	100	10^{-6}	Зміни енергетичного стану спінів ядер та електронів

В аналітичній хімії спектроскопію використовують для виявлення та ідентифікації речовин за допомогою вимірювання

їх характеристичних спектрів, тобто методами спектроскопії. Сфери застосування спектроскопії поділяють за об'єктами дослідження: атомна спектроскопія, молекулярна спектроскопія, мас-спектроскопія, ядерна спектроскопія, інфрачервона спектроскопія, ультрафіолетова спектроскопія і т. д.

Метод ІЧ-спектроскопії дає можливість отримувати відомості про відносні положення молекул упродовж дуже коротких проміжків часу, а також оцінювати характер зв'язку між ними, що є дуже важливим під час вивчення структурно-інформаційних властивостей різних речовин. В основу цього методу покладене таке фізичне явище, як інфрачервоне випромінювання. Інфрачервоне випромінювання також називають «теповим» випромінюванням, оскільки всі тіла, тверді й рідкі, нагріті до певної температури, випромінюють енергію в інфрачервоному спектрі. При цьому довжини хвиль, що випромінюються тілом, залежать від температури нагрівання: чим вища температура, тим коротша довжина хвилі і вища інтенсивність випромінювання. Спектр випромінювання абсолютно чорного тіла за відносно невисоких (до декілька тисяч кельвінів) температур знаходиться в основному саме в цьому діапазоні.

Уся область електромагнітного спектра (табл. 4.1) не може бути досліджена за допомогою одного типу приладів. Використовувані експериментальні методи змінюються при переході з однієї області спектра до іншої. Для отримання спектра потрібні такі елементи: джерело випромінювання, кювета зі зразком, пристрій, що дозволяє виділяти монохроматичне випромінювання, приймач випромінювання і реєструвальний пристрій.

4.1 Інфрачервона спектроскопія

ІЧ-спектроскопія – розділ молекулярної оптичної спектроскопії, що вивчає спектри поглинання й відбиття електромагнітного випромінювання в інфрачервоній області, тобто в діапазоні довжин хвиль від 10^{-6} до 10^{-4} м. У координатах

інтенсивність поглиненого випромінювання – довжина хвилі (хвильове число) інфрачервоного спектра є складною кривою з великою кількістю максимумів і мінімумів (рис. 4.1).

В інфрачервоних спектрах для зручності замість довжини хвилі частіше використовують хвильове число (см^{-1}), що є зворотною величиною довжини хвилі в сантиметрах.

Смуги поглинання з'являються в результаті переходів між коливальними рівнями основного електронного стану системи, що вивчається. Спектральні характеристики (положення максимумів смуг, їх півширина та інтенсивність) індивідуальної молекули залежать від мас атомів, що її складають, геометрії будови, особливостей міжатомних сил, розподілу заряду і т. д. ІЧ-спектри відрізняються значною індивідуальністю, що й визначає їх цінність під час ідентифікації та вивчення будови сполук.

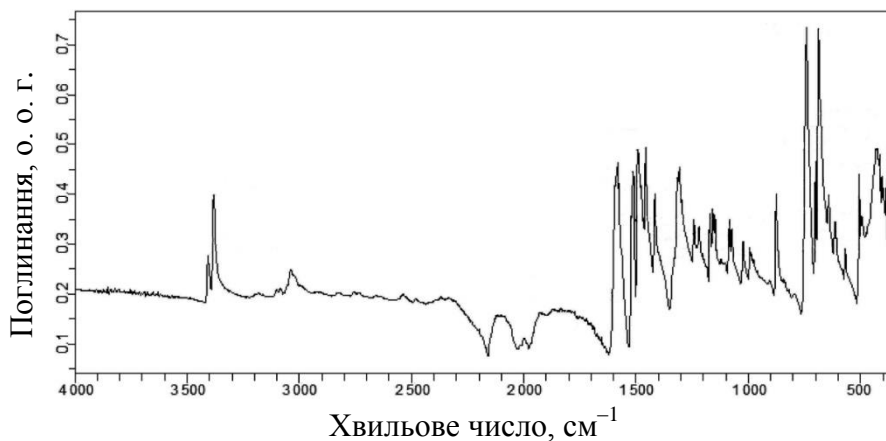


Рисунок 4.1 – ІЧ-спектр поглинання дифеніламіну

Кількісний зв'язок між інтенсивністю випромінювання, що пройшло через речовину I , інтенсивністю випромінювання, яке падає на речовину I_0 , та величинами, що характеризують поглинальну речовину, базується на законі Бугера – Ламберта – Бера, тобто на залежності інтенсивності смуг поглинання від концентрації речовини в пробі. При цьому про кількість

речовини роблять висновок не за окремими смугами поглинання, а за спектральними кривими в цілому в широкому діапазоні довжин хвиль. Якщо число компонентів незначне (4–5), то вдається математично виділити їх спектри навіть при значному перекритті останніх. Похибка кількісного аналізу становить частки відсотка.

Метод ІЧ-спектроскопії є універсальним фізико-хімічним методом, який застосовують під час дослідження структурних особливостей різних органічних і неорганічних сполук (зокрема, основи порохів – нітроцелюлози). Метод ґрунтується на явищі поглинання групами атомів досліджуваної речовини електромагнітних випромінювань в інфрачервоному діапазоні. Поглинання пов'язане зі збудженням молекулярних коливань квантами інфрачервоного світла. Під час опромінення молекули інфрачервоним випромінюванням поглинаються лише ті кванти, частоти яких відповідають частотам валентних, деформаційних і вібраційних коливань молекул.

Для реєстрації спектрів поверхні твердих тіл застосовують метод порушеного повного внутрішнього відбиття (ППВВ), зручний для дослідження порохів, палив і вибухових речовин.

Метод ґрунтується на фізичних явищах, що виникають під час відбиття світла на межі поділу двох середовищ із різною оптичною густиною (рис. 4.2). Коли світло, проходячи через середовище з відносно високим показником заломлення (кристал ППВВ), падає на межу поділу із середовищем із меншим показником заломлення (зразок) під кутом падіння більшим за критичний (граничний кут повного відбиття), то випромінювання від цієї граничної поверхні відбивається майже повністю. Проте навіть при повному відбитті, випромінювання все ж проникає в середовище, що межує з кристалом, на невелику глибину. Глибина проникнення світлового променя в пробу є функцією довжини хвилі, показників заломлення кристала, досліджуваної речовини і кута падіння. Залежно від того, поглинає або не поглинає випромінювання сусіднє середовище, тобто в цьому разі зразок, змінюється інтенсивність відбитого світла. У результаті одержуємо спектр відбиття,

подібний до спектра пропускання. У цьому спектрі хвильові числа, за яких відбувається специфічне для цієї речовини поглинання, будуть такими самими, як і під час вимірювання у світлі, що проходить через речовину.

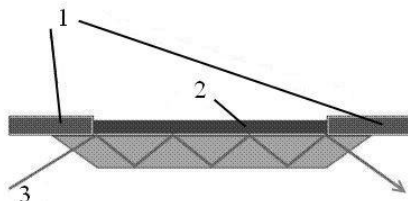


Рисунок 4.2 – Елемент для порушеного повного внутрішнього відбиття:

- 1 – металеві пластини; 2 – досліджуваній зразок;
- 3 – інфрачервоне випромінювання

Інфрачервону спектроскопію широко використовують для аналізу сумішей та ідентифікації чистих речовин.

Ідентифікація чистих речовин відбувається зазвичай за допомогою інформаційно-пошукових систем шляхом автоматичного порівняння аналізованого спектра зі спектрами, що зберігаються в пам'яті ЕОМ. ІЧ-спектроскопія як метод вивчення будови молекул набула найбільшого поширення в органічній та в елементоорганічній хімії.

Позитивною особливістю методу ІЧ-спектроскопії є те, що смуги поглинання одного й того самого виду коливань атомної групи різних речовин розміщуються в певному діапазоні інфрачервоного спектра (наприклад, $3\,720\text{--}3\,550\text{ см}^{-1}$ – діапазон валентних коливань груп OH^- ; $3\,050\text{--}2\,850\text{ см}^{-1}$ – груп $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ органічних речовин). Точне розміщення максимуму смуги поглинання атомної групи в межах цього діапазону свідчить про природу речовини (так, максимум $3\,710\text{ см}^{-1}$ свідчить про наявність груп OH^- , а максимум $3\,030\text{ см}^{-1}$ – про наявність груп $=\text{CH}$ – ароматичних структур).

Важливим показником смуг поглинання є величина пропускання (коефіцієнт пропускання – відношення світлового потоку, що пройшов шар, до світлового потоку, який падає на шар: $T = I/I_0$, віднесеному до товщини шару, що дорівнює 1 см). Цей показник і концентрація речовини в цьому об'єкті пов'язані обернено пропорційною залежністю, використовуваною для кількісних визначень вмісту окремих компонентів.

Кількісний аналіз за допомогою ІЧ-спектроскопії ґрунтується на тому, що взаємодія речовини з інфрачервоним випромінюванням джерела характеризується вибіркоvim поглинанням, пропорційним числу молекул, що містяться в поглинальному шарі. Для монохроматичного випромінювання, що проходить через однорідне поглинальне середовище, зменшення інтенсивності описується законом Бугера – Ламберта – Бера [11]:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = D = \varepsilon c l,$$

де I_0 та I – інтенсивність світла, що падає і пройшло через речовину, відповідно;

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ – пропускання;}$$

D – оптична густина розчину;

ε – коефіцієнт поглинання речовини;

c – концентрація речовини в розчині;

l – товщина поглинального шару.

Зміна характеру взаємодії компонента із середовищем при зміні концентрації речовини в розчині відбивається на деяких фізичних властивостях розчину (діелектричній проникності, оптичній густині), що спричиняє відхилення від лінійної залежності величини оптичної густини від концентрації.

Відхилення від закону Бугера – Ламберта – Бера відбуваються внаслідок відбиття світла від вікон кювети, непаралельності випромінювання, що падає, неоднорідності проби або випромінювання, розсіяння світла, розкладання речовини, флуоресценції, анізотропії речовини і т. п.

Іншим законом абсорбційної спектроскопії, що використовують при фотометрії, є закон адитивності, тобто поглинання випромінювання якою-небудь речовиною не залежить від наявності інших речовин; якщо дві або більше речовин наявні в пробі, їх оптичні густини додаються:

$$D = \sum_i \varepsilon_i \cdot c_i \cdot l = l \sum_i \varepsilon_i \cdot c_i ,$$

де i – номер речовини, що поглинає при аналітичному хвильовому числі.

На першому етапі розроблення методики кількісного аналізу методом ІЧ-спектроскопії знімають спектри досліджуваної суміші та кожного її компонента, вибираючи, в якому агрегатному стані проводитиметься дослідження (необхідно мати на увазі, що найбільш відтворювані й точні результати можна одержати під час роботи з розчинами). Компоненти та їх суміші спектрофотометрують при декількох товщинах поглинального шару в різних розчинниках для вибору оптимальної товщини поглинального шару і розчинника. Потім проводять ідентифікацію характеристичних смуг поглинання аналізованих компонентів і вибирають смугу поглинання, найбільш зручну для аналізування (аналітичну смугу – $\nu_{\text{анал}}$). Аналітична смуга поглинання повинна бути максимально вільною від накладення поглинання інших компонентів зразка, а також розчинника та мати досить великий коефіцієнт поглинання, щоб забезпечити необхідну чутливість і точність методики. Паралельно перевіряють виконання закону Бугера – Ламберта – Бера на декількох розчинах із різною концентрацією.

В разі аналізу однокомпонентної системи, під якою в ІЧ-спектроскопії розуміють суміш декількох речовин, що не взаємодіють, для кожної з яких можна вибрати окрему аналітичну смугу, для розроблення методики визначення вмісту досліджуваної речовини в порошку або конструкційному матеріалі, який згоряє, готують 5–7 модельних сумішей із відомим умістом аналізованої речовини. Потім знімають ІЧ-спектр у вибраному аналітичному інтервалі частот і

розраховують величину оптичної густини для багатокомпонентних сумішей.

Оскільки в аналітичному діапазоні частот наявне безперервне поглинання основної речовини або домішок і спостерігається втрата енергії випромінювання внаслідок розсіювання, то I_0 не можна відраховувати від приладового нуля спектрофотометра.

Як кількісну характеристику смуги використовують такі відношення (рис. 4.3):

$$\frac{I}{I_{01}}, \frac{I_{01}-I}{I_{01}}, \frac{I_{02}-I}{I_{02}}, \frac{I}{I_{03}}$$

тобто встановлюють аналітичний зв'язок між концентрацією і одним із цих відношень. Найбільшого застосування набув так званий метод базової лінії. У цьому разі інтенсивність світлового потоку, що падає і проходить через аналізований зразок, вимірюють відрізками I_{03} , I (рис. 4.3), де I_{03} – відрізок, що знаходиться між відміткою 100 % поглинання та базовою лінією, а I – відрізок, що знаходиться між відміткою 100 % поглинання та максимумом поглинання аналітичної смуги, і встановлюють зв'язок між концентрацією й величиною $\lg \frac{I_{03}}{I}$.

Потім будують градуувальний графік, де по осі абсцис відкладають вміст аналізованого компонента у відсотках, а по осі ординат – величини розрахованих оптичних густин.



Рисунок 4.3 – Побудова базової лінії

Аналізований розчинений зразок спектрофотометрують так само, як і градувальний розчин, визначають величину оптичної густини робочого розчину і за градувальним графіком обчислюють відсотковий вміст аналізованого компонента в пробі. У порівняльну кювету поміщають або чистий розчинник, або спеціально приготований компенсаційний розчин, що містить $n-1$ компонентів.

4.1.1 Прилади для інфрачервоної спектроскопії

Для реєстрації спектрів використовують класичні спектрофотометри і Фур'є-спектрометри. Основними частинами класичного спектрофотометра є:

- джерело безперервного теплового випромінювання;
- монохроматор;
- неселективний приймач випромінювання.

Кювета з речовиною (в будь-якому агрегатному стані) поміщається перед вхідною щілиною. Як диспергувальний пристрій монохроматора застосовують призми з різних матеріалів (LiF, NaCl, KCl та ін.) і дифракційні ґратки. Послідовне виведення випромінювання різних довжин хвиль (сканування) на вихідну щілину і приймач випромінювання здійснюється поворотом призми або ґратки.

Джерела випромінювання – розжарювані електричним струмом стрижні з різних матеріалів. Приймачі – чутливі термопари, металеві й напівпровідникові термоопори (болometri) і газові термоперетворювачі, нагрівання стінки посудини яких призводить до нагрівання газу і зміни його тиску, який фіксується приладом. Вихідний сигнал має вигляд звичайної спектральної кривої.

У Фур'є-спектрометрах відсутні вхідна й вихідна щілини, а основний елемент – інтерферометр (рис. 4.4). Потік випромінювання від джерела поділяється на два промені, що проходять через зразок та інтерферують. Різниця шляху променів варіюється рухомих дзеркалом, що відбиває один із пучків.

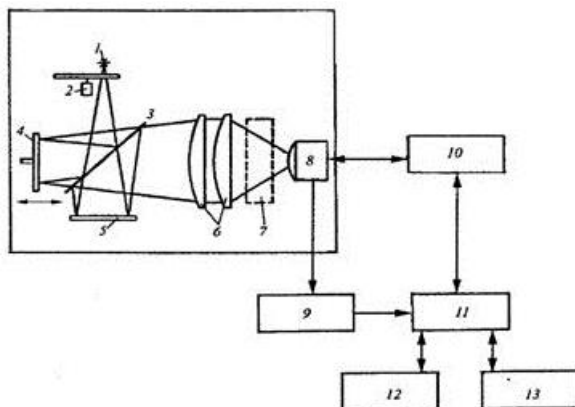


Рисунок 4.4 – Блок-схема Фур'є-спектрометра:

- 1 – джерело випромінювання; 2 – переривник;
 3 – світлоподільник; 4 – рухоме дзеркало; 5 – нерухоме дзеркало; 6 – система лінз; 7 – кюветне відділення; 8 – детектор;
 9 – аналого-цифровий перетворювач; 10 – контролер;
 11 – комп'ютер; 12 – цифровий друк; 13 – дискова пам'ять

Вихідний сигнал залежить від енергії джерела випромінювання та поглинання зразка і має вигляд суми значної кількості гармонічних складових. Для отримання спектра звичайної форми проводять відповідні Фур'є-перетворення за допомогою вбудованої ЕОМ.

Підготовку твердих зразків для реєстрації їх ІЧ-спектрів здійснюють двома способами.

1 Суспензійний метод – розтирання зразка до дрібнодисперсного стану (2–7 мкм) і приготування суспензії в імерсійній рідині з близьким до зразка показником заломлення (вазелинова олія). Отриману напівпрозору пасту наносять за допомогою шпателя на вікно з оптичного матеріалу у вигляді тонкої рівномірної плівки.

2 Пресування пігулок із галогенідами лужних металів – основний і найбільш універсальний метод підготовки твердих зразків. Він полягає в ретельному перемішуванні в агатовій ступці тонкоподрібненого зразка з порошком KBr і подальшому

пресуванні в прес-формі, внаслідок цього одержуємо прозору або напівпрозору пігулку. Дисперсність зразка – 2–7 мкм.

4.1.2 Визначення вмісту нітроцелюлози в баліститних порохах

Метод ґрунтується на екстракції наважки пороху діетиловим ефіром, розчиненні залишку після екстракції (нітроцелюлоза) в диметилсульфоксиді з подальшим аналізом отриманого розчину методом ІЧ-спектрофотометрії [12].

Підготовка до аналізу

Приготування стандартного розчину нітроцелюлози

У мірну колбу об'ємом 250 мл поміщають близько 2,5 г сухої нітроцелюлози, зваженої з точністю до 1 мг, розчиняють її в осушеному диметилсульфоксиді і доводять до мітки.

Визначення коефіцієнта поглинання нітроцелюлози

У чотири мірні колби об'ємом 25 мл переносять піпеткою аліквоти стандартного розчину нітроцелюлози об'ємом 5,00; 10,00; 15,00 і 20,00 мл та доводять розчини до мітки диметилсульфоксидом. Кожен з отриманих розчинів по черзі переносять у робочу кювету двопроменевого ІЧ-спектрофотометра з довжиною оптичного шляху 0,2 мм і записують спектр діапазоні $1\ 600\text{--}1\ 950\ \text{см}^{-1}$. У порівняльній кюветі використовують диметилсульфоксид.

Потім вимірюють максимум поглинання за хвильового числа $1\ 659\ \text{см}^{-1}$, використовуючи поглинання $1\ 900\ \text{см}^{-1}$ як контрольну точку (базову лінію). За одержаними даними будують лінійний графік у координатах «поглинання – вміст нітроцелюлози» і визначають коефіцієнт поглинання нітроцелюлози a як тангенс кута нахилу одержаної кривої.

Проведення аналізу

Наважку пороху повністю екстрагують діетиловим ефіром на екстракторі Сокслета. Наважку пороху беруть із розрахунку, щоб при розчиненні залишку після екстракції пороху в 25 мл розчинника, концентрація нітроцелюлози була в діапазоні 2–10 мг/мл. Після екстракції сухий залишок, що містить

нітроцелюлозу, кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 25 мл, розчиняють у диметилсульфоксиді і доводять об'єм до мітки.

Заповнюють кювету з довжиною оптичного шляху 0,2 мм отриманим розчином і записують спектр у діапазоні 1600–1950 см^{-1} . У порівняльній кюветі використовують диметилсульфоксид. Потім вимірюють максимум поглинання за хвильового числа 1659 см^{-1} , використовуючи поглинання 1900 см^{-1} як контрольну точку.

Оброблення результатів

Вміст нітроцелюлози X , %, визначають за формулою

$$X = \frac{A \cdot f}{a \cdot W \cdot 10},$$

де A – поглинання нітроцелюлози за 1659 см^{-1} , о. о. г.;

a – коефіцієнт поглинання нітроцелюлози, о. о. г./мг/мл;

f – коефіцієнт розведення, мл;

W – наважка пороху, г.

4.2 Ультрафіолетова спектроскопія

Ультрафіолетова (електронна) спектроскопія вивчає енергетичні переходи між валентними молекулярними орбіталями.

Більшість електронних переходів у молекулах проявляються в діапазоні 200–750 нм, який поділяється на два піддіапазони:

– 200–400 нм – ближня ультрафіолетова область;

– 400–750 нм – область видимого світла, область чутливості людського ока.

УФ-спектр – це залежність оптичної густини D (або коефіцієнта молярного поглинання ϵ чи $\lg\epsilon$) від довжини хвилі λ (рис. 4.5). УФ-спектр характеризується:

- 1) положенням максимуму смуги поглинання λ_{max} ;
- 2) інтенсивністю ϵ ;
- 3) формою лінії поглинання.

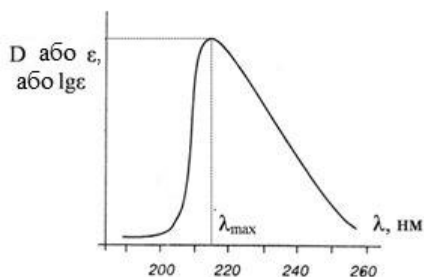


Рисунок 4.5 – УФ-спектр поглинання розчину нітрогліцерину в етиловому спирті

Для отримання ультрафіолетових спектрів речовин використовують ультрафіолетові спектрометри. Принципова схема ультрафіолетового спектрометра наведена на рисунку 4.6.

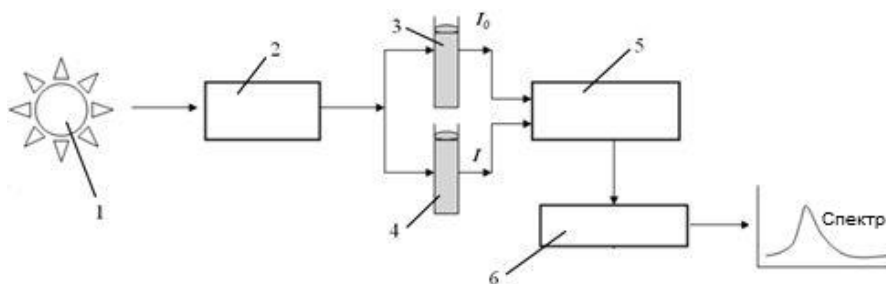


Рисунок 4.6 – Схема ультрафіолетового спектрометра:

- 1 – джерело випромінювання, лампа; 2 – монохроматор;
- 3 – кювета з розчинником; 4 – кювета з розчищеною речовиною;
- 5 – детектор; 6 – комп'ютер

Як джерело випромінювання використовують дейтерієві (180–400 нм) і вольфрамово-галогенні лампи (400–800 нм).

4.2.1 Визначення вмісту дифеніламіну в піроксиліновому поросі

Метод базується на розкладанні наважки порошу розчином лугу, виділенні дифеніламіну у вигляді розчину з подальшим аналізом його методом УФ-спектроскопії [13].

Підготовка до аналізу

Визначення спектрофотометричного фактора дифеніламіну

У мірну колбу об'ємом 250 мл поміщають 100 мг дифеніламіну, зваженого з точністю $\pm 0,2$ мг, розчиняють в етанолі (95 % об.) і доводять етанолом до мітки. Від отриманого розчину відбирають 15 мл аліквоти і переносять в мірну колбу об'ємом 200 мл і доводять до мітки етанолом. У чотири мірні колби об'ємом 100 мл відбирають 5, 10, 15 і 25 мл отриманого розчину і доводять до мітки етанолом.

Далі визначають поглинання отриманих чотирьох розчинів дифеніламіну за довжини хвилі $\lambda = 285$ нм, використовуючи етанол у порівняльній кюветі спектрофотометра.

Спектрофотометричний фактор дифеніламіну D , мг/о. о. г. визначають за формулою

$$D = \frac{\sum(C^2)}{\sum(A \cdot C)},$$

де A – поглинання стандартного розчину дифеніламіну за $\lambda = 285$ нм, о. о. г.;

C – вміст дифеніламіну в 100 мл стандартного розчину, мг.

Проведення аналізу

Наважку порошу масою не більше ніж 5 г, що відповідає вмісту близько 20 мг дифеніламіну, поміщають у перегінну колбу, додають 50 мл водного розчину NaOH (50 % мас.) і 100 мл етанолу. До колби приєднують зворотний холодильник і кип'ятять вміст упродовж 30 хв. Після кип'ятіння холодильник промивають 20–30 мл етанолу і від'єднують його від колби. У приймач поміщають 50 мл етанолу і складають установку для переганяння (рис. 4.7) так, щоб кінець алонжа був трохи занурений у розчин.

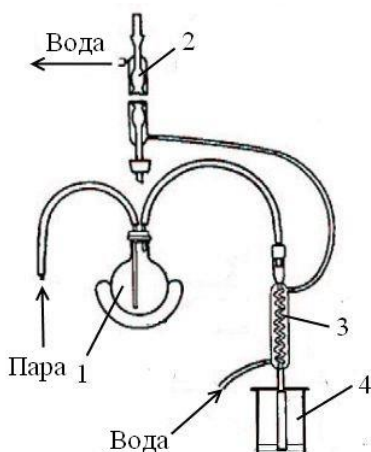


Рисунок 4.7 – Установка для переганяння з парою:
 1 – перегінна колба; 2 – зворотний холодильник; 3 – прямий
 холодильник; 4 – приймач

У перегінну колбу подають пару для забезпечення швидкості переганяння 7–9 мл/хв. Переганяння завершують після збирання (500 ± 25) мл відгону. Після закінчення переганяння холодильник з алонжем промивають етанолом. Переносять вміст приймача в мірну колбу об'ємом 1 000 мл, охолоджують до кімнатної температури і доводять вміст колби до мітки етанолом. Потім відбирають 20 мл отриманого розчину, переносять у мірну колбу на 100 мл і доводять до мітки етанолом. Після цього визначають поглинання отриманого розчину за довжини хвилі $\lambda = 285$ нм, використовуючи етанол у порівняльній кюветі спектрофотометра.

Вміст дифеніламіну X , %, визначають за формулою

$$X = \frac{100 \cdot A_1 \cdot D}{W},$$

де A_1 – поглинання розчину за $\lambda = 285$ нм, о. о. г.;

D – спектрофотометричний фактор дифеніламіну, мг/о. о. г.;

W – наважка порошу, мг.

РОЗДІЛ 5 ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Хроматографія (від грецк. – колір) – метод розділення та аналізу сумішей. Метод ґрунтується на розподілі речовин між двома фазами – нерухомою (тверда фаза або рідина) і рухомою (рідка або газова фаза, елюент). Існує три значення терміна «хроматографія», одне з них – хроматографія – метод розділення сумішей речовин або частинок, що базується на відмінностях швидкостей їх переміщення в системі фаз, які не змішуються і рухаються одна відносно одної.

Першовідкривачем хроматографії був російський учений, ботанік і фізико-хімік – Михайло Семенович Цвет.

Відкриття хроматографії належить за часом до завершення Цветом роботи над магістерською дисертацією в Петербурзі (1902–1904) і першого періоду роботи у Варшаві (1902–1904). Досліджуючи пігменти рослин, Цвет пропустив розчин суміші малорозрізняваних за кольором пігментів через трубку, заповнену адсорбентом – порошкоподібним карбонатом кальцію, і промив потім адсорбент чистим розчинником. Окремі компоненти суміші при цьому розділилися й утворили кольорові смуги.

Згідно із сучасною термінологією Цвет відкрив проявний варіант хроматографії (проявну рідинно-адсорбційну хроматографію). Основні підсумки досліджень за розвитком створеного ним варіанта хроматографії Цвет виклав у книзі «Хлорофіли у рослинному і тваринному світі» (1910), що є його докторською дисертацією.

М. С. Цвет широко використовував хроматографічний метод не лише для розділення сумішей і встановлення їх багатокомпонентності, а й для кількісного аналізу. З цією метою він розбивав скляну колонку і розрізав стовпчик адсорбенту на шари. М. С. Цвет розробив апаратуру для рідинної хроматографії, вперше здійснив хроматографічні процеси за зниженого тиску (відкачування) і за невеликого надмірного тиску, розробив рекомендації з приготування ефективних

колонок. Він увів такі основні поняття: «хроматографія», «проявлення», «витіснення».

У 30–40-х рр. ХХ століття був розроблений метод тонкошарової хроматографії.

Із 1952 року набула великого поширення газова хроматографія, відкрита А. Дж. П. Мартіном і Р. Л. М. Сингом.

Із кінця 60-х років ХХ ст. різко підвищилася зацікавленість до рідинної хроматографії. З'явилася високоефективна рідинна хроматографія. Цьому сприяло створення високочутливих детекторів, нових селективних полімерних сорбентів, нової апаратури, що дозволяє працювати за високих тисків.

5.1 Газова хроматографія

Газова хроматографія – вид хроматографії, в якій рухомою фазою є газ. Залежно від агрегатного стану нерухомої фази газову хроматографію поділяють на газоадсорбційну (нерухома фаза – тверда речовина) і газорідинну (нерухома фаза – рідина).

Газоадсорбційна хроматографія (ГАХ)

Особливість методу ГАХ полягає в тому, що як нерухому фазу застосовують тверді речовини (адсорбенти) з високою питомою поверхнею (від 10 до 1 000 м²/г), і розподіл речовин між нерухомою і рухомою фазами визначається процесом адсорбції. Адсорбція молекул із газової фази, тобто концентрація їх на поверхні поділу твердої та газоподібної фаз, відбувається за рахунок міжмолекулярних взаємодій (дисперсійних, орієнтаційних, індукційних), що мають електростатичну природу. Для аналітичної практики важливо, щоб за постійної температури кількість адсорбованої речовини на поверхні C_s була пропорційна концентрації цієї речовини в газовій фазі C_m , тобто $C_s = k \cdot C_m$, щоб розподіл відбувався відповідно до лінійної ізотерми адсорбції (k – константа). Розподіл речовин обумовлений різною швидкістю їх переміщення в колонці.

Як адсорбенти для ГАХ в основному використовують активоване вугілля, силікагелі, пористе скло, оксид алюмінію. Важлива якість адсорбенту – однорідність поверхні.

Метод широко використовують для аналізу газів.

Газорідинна хроматографія (ГРХ)

Особливістю методу ГРХ, є те, що за нерухомих фаз використовують різні висококиплячі рідини. Для утримання рідини застосовують тверді інертні пористі носії, покриті нерухомою фазою.

Механізм розподілу компонентів між носієм і нерухомою рідкою фазою ґрунтується на розчиненні їх у рідкій фазі. Селективність залежить від двох чинників: пружності пари аналізованої речовини та її коефіцієнта активності в рідкій фазі. За законом Рауля, під час розчинення пружність пари речовини над розчином P_i прямо пропорційна її молярній частці N_i у розчині й тиску пари чистої речовини P_i^0 за цієї температури:

$$P_i = N_i \cdot P_i^0.$$

Оскільки концентрація i -го компонента в рівноважній паровій фазі визначається його парціальним тиском, можна взяти $P_i \sim C_m$, $aN_i \sim C_s$, де a – коефіцієнт селективності.

Таким чином, чим нижча температура кипіння речовини (чим більший P_i^0), тим менше вона утримується в хроматографічній колонці.

Для забезпечення селективності колонки нерухома рідка фаза повинна бути хорошим розчинником для компонентів суміші, інертною, нелеткою, мати невелику в'язкість та утворювати рівномірну плівку.

Розрізняють нерухомі фази трьох типів: неполярні (насичені вуглеводні), помірно полярні (складні ефіри) і полярні (полігліколи).

Носії нерухомих фаз повинні бути механічно міцними, з помірною питомою поверхнею ($20 \text{ м}^2/\text{г}$), інертними, щоб адсорбція на поверхні поділу між твердою і газоподібною

фазами була мінімальною. Найбільш поширені тверді носії на основі кізельгуру (хромосорб W, целіт та ін.).

5.1.1 Схема газового хроматографа

До кінця п'ятдесятих років промисловість не виробляла газових хроматографів, і хроматографісти змушені були своїми силами виготовляти й налагоджувати прості газохроматографічні установки. Проте перші та найбільш оригінальні відкриття, як, наприклад, відкриття Мартіном і Сингом газорідинної хроматографії, були зроблені саме із застосуванням такої простої апаратури. Будь-яка проста хроматографічна установка або хроматограф промислового виготовлення складається з таких основних вузлів:

- джерело газу-носія із системою очищення, регулювання та вимірювання його потоку через хроматографічну колонку;
- вузол уведення проби в колонку (дозатор);
- хроматографічна колонка;
- детектор із реєстратором сигналу.

На рисунку 5.1 наведена принципова схема газового хроматографа. Газ-носії (азот, гелій, водень та ін.) із балона високого тиску 1 через редуктор 2 і вентиль тонкого регулювання 3 надходить в осушувальну трубку 4, наповнену прожареним хлоридом кальцію та молекулярними ситами для очищення від сторонніх газів і парів. Потім газ-носії, минаючи манометр 5, проходить через підігрівник 6 у комірку детектора 8 і вузол уведення проби 7. Захопивши пробу аналізованої суміші у вигляді пари або газу, яка вводиться в колонку через гумову мембрану вузла введення проби, газ-носії спрямовується в хроматографічну колонку 9. В колонці аналізована суміш розділяється на складові компоненти. Колонка й детектор термостатуються повітряним або водяним термостатом 10. Після виходу з колонки газ-носії разом із вимитими з неї компонентами потрапляє у вимірювальну комірку детектора, а далі через реометр 11 або інший вимірювач швидкості потоку

спрямовується в атмосферу. Хроматограма записується реєстратором 12.

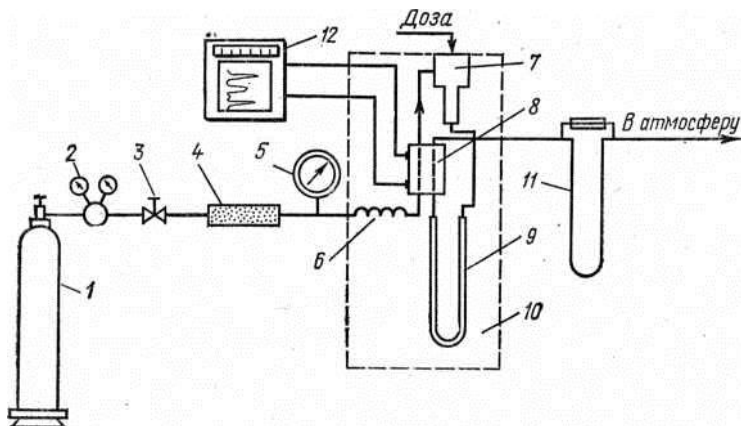


Рисунок 5.1 – Типова схема газового хроматографа [14]

Хроматографічна колонка є «серцем» хроматографа. Вона складається зазвичай із металевої, скляної або полімерної трубки, наповненої гранульованим адсорбентом у разі газоадсорбційної хроматографії або інертним носієм, поверхня якого покрита тонким шаром висококиплячої органічної рідини у разі газорідинної хроматографії.

Дозатор проби аналізованої суміші може бути різної конструкції залежно від агрегатного стану проби і способу її введення в колонку. Найбільш поширений тип дозатора – ковпачок із гумовою мембраною. Він призначений для введення рідких проб за допомогою мікрошприца і рідше – для введення в колонку газових проб. Найчастіше газові проби вводять за допомогою спеціальних кранів-дозаторів.

Спочатку, коли газову хроматографію використовували лише для аналізу газових сумішей (в основному вуглеводнів), як дозатор застосовували звичайну газову бюретку. В сучасних хроматографах промислового виготовлення застосовують дозатори особливої конструкції, що дозволяють дозувати мікропроби твердих речовин.

Детектор розміщується біля виходу газу з колонки. Найчастіше це детектор теплопровідності або детектор іонізації полум'я, який безперервно фіксує зміни концентрації компонентів, що вимиваються з колонки газом-носієм.

5.1.2 Види детекторів для газової хроматографії

У сучасній газовій хроматографії найчастіше використовують такі детектори:

- детектор теплопровідності;
- детектор іонізації полум'я;
- детектор електронного захоплення;
- термоіонний детектор;
- мас-спектрометричний детектор.

З усіх вищеперелічених детекторів найбільш поширений детектор теплопровідності (катарометр).

Катарометр – це універсальний детектор, в основу якого покладений принцип зміни електричного опору матеріалів від температури (рис. 5.2). Його часто використовують у газових хроматографах.

У порожнину металевого блока катарометра поміщена нитка розжарювання з металу з високим температурним коефіцієнтом опору (платина, вольфрам, їх сплави, нікель та ін.). У результаті проходження через нитку постійного струму вона нагрівається. У разі якщо нитка омивається чистим газом-носієм, вона втрачає постійну кількість теплоти і її температура залишається сталою. Газ, що містить домішки і надходить із хроматографічної колонки, має інші показники теплопровідності, отже, змінюється і температура нитки. Це призводить до зміни опору нитки, який вимірюють за допомогою моста Вітстона. Порівняльний потік газу-носія омиває нитку R_1 , а газ, що надходить із колонки хроматографа, омиває нитку R_2 . Міст буде перебувати у рівновазі, якщо в обох ниток буде однакова температура й, отже, однаковий опір. Якщо змінити склад газу, що виходить із колонки хроматографа, то опір ниток R_1 і R_2 змінюється, рівновага порушується і генерується вихідний

сигнал. Детектор реагує на усі компоненти, за винятком газуносія, і не розкладає їх.

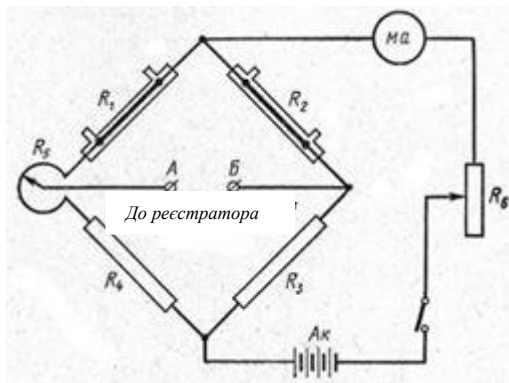


Рисунок 5.2 – Схема катарометра:

R_1 і R_2 – нагрівальні елементи; R_3 і R_4 – дротяні стандартні опори; R_5 – нульовий потенціометр; R_6 – струмовий реостат для регулювання струму детектора; A_k – джерело живлення; ma – міліамперметр

Більшість катарометрів використовують дві нитки розжарювання (у комірках R_1 і R_2 , що обдуваються газом). R_3 і R_4 зазвичай постійні або регульовані резистори.

5.1.3 Визначення масової частки летких речовин, що не видаляються сушінням

Визначення масової частки летких речовин, що не видаляються сушінням, – етилового ефіру й етилового спирту (далі у тексті – ефір і спирт) як за спільної, так і роздільної присутності їх в порошку, ґрунтується на розкладанні зразка порошку 30 % водним розчином гідроксиду натрію або калію з одночасним екстрагуванням аналізованих компонентів н-пропіловим спиртом із подальшим аналізом екстракту методом газорідинної хроматографії [15].

Умови проведення аналізу:

– нерухома фаза	25 % поліетиленгліколю з молекулярною масою 15 000–20 000 на целіті С-22
– довжина колонки, мм	1 000–3 000
– внутрішній діаметр колонки, мм	3,0–4,0
– температура термостата колонок, °С	80–110
– температура термостата детектора, °С	130–160
– температура випарника, °С	200
– тип детектора	катарометр
– струм детектора, мА	90–130
– витрата газу-носія (гелій), см ³ /хв	30–120
– внутрішній стандарт	ацетон
– об'єм проби для аналізу, мкл	2–8

Допуски в умовах випробування подані для можливості підбору оптимальних умов аналізу для кожного приладу.

Внутрішній стандарт використовують для підвищення точності кількісного визначення компонентів.

Проведення аналізу

Наважку порошу масою $(10,0 \pm 0,5)$ г зважують із точністю до четвертого десяткового знака й поміщають у реакційну колбу установки для розкладання, додають 30 см³ розчину гідроксиду натрію (чи гідроксиду калію), 10 см³ н-пропілового спирту і 0,2 см³ ацетону (внутрішній стандарт).

До приймальної колби, місткістю 100 см³, додають 10 см³ н-пропілового спирту, 10 см³ дистильованої води і приєднують через алонж до холодильника. Довжина трубки алонжа повинна бути такою, щоб її кінець був занурений у розчин на 0,5–1,0 см.

Для запобігання перекидання розчину з приймальної колби в холодильник і реакційну колбу в стінці трубки алонжа роблять отвір діаметром 1,0–1,5 мм.

Для вирівнювання тиску всередині перегінної установки з атмосферним тиском у пробку, що з'єднує алонж і приймальну колбу, вставляють трубку, внутрішнім діаметром близько 2 мм.

Реакційну колбу приєднують до холодильника та кип'ятять її вміст на електроплитці до повного розкладання порошу.

Об'єм відгону в приймальній колбі повинен становити близько 50 см³ (за міткою на приймальній колбі).

Мікрошприцом відбирають із приймальної колби пробу, вводять її у випарник хроматографа і хроматографують. Проводять два паралельні визначення.

На хроматограмі піки компонентів виходять у такому порядку: етиловий ефір, ацетон (внутрішній стандарт), етиловий спирт, н-пропіловий спирт.

На одержаних хроматограмах вимірюють висоти (площі) піків і розраховують відношення висоти піка ефіру (етилового спирту) до висоти піка ацетону та обчислюють середнє арифметичне значення.

Оброблення результатів

Масову частку аналізованої речовини X , %, обчислюють за допомогою калібрувального графіка за формулою

$$X = \frac{X_i \cdot 10}{m_i},$$

де X_i – масова частка аналізованої речовини (спирт, ефір), визначена за калібрувальним графіком для наважки 10 г, %;

m – маса наважки порошу, г;

10 – розрахункова маса наважки порошу, г.

5.1.4 Визначення масової частки централітів у баліститних порохах

Визначення масової частки централітів у порошу ґрунтується на екстрагуванні зразка порошу метиленхлоридом із подальшим аналізом екстракту методом газорідинної хроматографії [16].

Умови проведення аналізу:

– нерухома фаза	диметилсилоксан, товщина плівки 2,65 мкм
– довжина колонки, мм	5 000
– внутрішній діаметр колонки, мм	0,53 (капілярна колонка)
– температура термостата колонок, °C	100–200
– швидкість нагрівання термостата колонок, °C/хв	10
– температура термостата детектора, °C	300
– температура випарника, °C	200
– тип детектора	детектор іонізації полум'я
– витрата водню для детектора, см ³ /хв	50
– витрата повітря для детектора, см ³ /хв	380
– витрата газу-носія (азот), см ³ /хв	20
– внутрішній стандарт	ацетанлід
– об'єм проби для аналізу, мкл	3

Підготовка до аналізу

Приготування розчину внутрішнього стандарту

У мірну колбу об'ємом 100 мл поміщають 1 г ацетанліду, зваженого з точністю до четвертого десяткового знака і доводять до мітки дихлорметаном.

Приготування еталонного розчину

У мірну колбу об'ємом 50 мл поміщають 0,0250 г централіту, зваженого з точністю до четвертого десяткового знака, додають 2 мл розчину внутрішнього стандарту і доводять до мітки дихлорметаном.

Проведення аналізу

Наважку порошу масою 0,7 г поміщають у мірну колбу об'ємом 50 мл, потім додають 40 мл дихлорметану і екстрагують упродовж 48 год. Потім до колби додають 2 мл

розчину внутрішнього стандарту та доводять до мітки дихлорметаном.

Мікрошприцом із мірної колби відбирають пробу, вводять її у випарник хроматографа і хроматографують.

На одержаних хроматограмах вимірюють площі піків і розраховують відношення площі піка централіту до площі піка ацетаніліду і обчислюють середнє арифметичне значення.

Оброблення результатів

Масову частку аналізованої речовини в порошу X , %, обчислюють за формулою

$$X = \frac{X_i \cdot C_{2i} \cdot m}{C_{1i} \cdot m_1},$$

де X_i – масова частка централіту в еталонному розчині, %;

C_{1i} – відношення площі піка централіту до площі піка внутрішнього стандарту в еталонному розчині;

C_{2i} – відношення площі піка централіту до площі піка внутрішнього стандарту в аналізованому розчині;

m – розрахункова маса наважки порошу, г;

m_1 – фактична маса наважки порошу, г.

5.2 Високоєфективна рідинна хроматографія

Високоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) – один із методів розділення складних сумішей речовин, широко вживаний як в аналітичній хімії, так і в хімічній технології. Як спосіб аналізу, ВЕРХ входить до складу групи методів, які, зважаючи на складність досліджуваних об'єктів, включають попереднє розділення вихідної складної суміші на відносно прості компоненти. Одержані прості суміші аналізують потім звичайними фізико-хімічними методами або спеціальними методами, створеними для хроматографії.

На практиці застосовують як нормально-фазовий варіант ВЕРХ (НФ ВЕРХ), так і обернено-фазовий варіант (ОФ ВЕРХ). У НФ ВЕРХ використовують полярний адсорбент і неполярний (чи слабополярний) елюент. Нині найбільш поширеним

полярним адсорбентом є силікагель. Окрім силікагелю, до полярних адсорбентів відносять CN-, NH₂-, діол- і ряд інших хімічно модифікованих силікагелів із різними функціональними полярними групами на поверхні адсорбенту. Як елюент у НФ ВЕРХ використовують гексан, н-пентан та інші неполярні розчинники.

В ОФ ВЕРХ використовують неполярний адсорбент і полярний елюент. Як адсорбент в ОФ ВЕРХ зазвичай застосовують силікагелі, на поверхні яких прищеплені нормальні вуглеводневі ланцюжки з 8, 16 або 18 вуглецевими атомами. За елюент в ОФ ВЕРХ використовують в основному водно-метанольні, водно-ацетонітрильні або водно-метанольно-ацетонітрильні суміші.

5.2.1 Принцип дії рідинного хроматографа

Принцип рідинної хроматографії полягає в розділенні компонентів суміші, що ґрунтується на різниці в рівноважному розподілі їх між двома фазами, які не змішуються, одна з яких нерухома, а інша – рухома (рідина – елюент).

Характерною особливістю ВЕРХ є використання високого тиску і дрібнозернистих сорбентів (зазвичай 3–5 мкм, зараз до 1,8 мкм). Це дозволяє розділяти складні суміші речовин швидко і повно (середній час аналізу від 3 до 30 хв).

За механізмом розділення аналізованих речовин ВЕРХ поділяється на адсорбційну, розподільну, іонообмінну, ексклюзивну та інші.

Рідинний хроматограф складається з таких частин:

- насоса;
- вузла введення проби;
- хроматографічної колонки;
- детектора;
- реєстратора (самописця, інтегратора або комп'ютера);
- термостата колонок;
- вузла підготовки елюенту з ємностями для елюенту;
- зливу елюату або колектора фракцій.

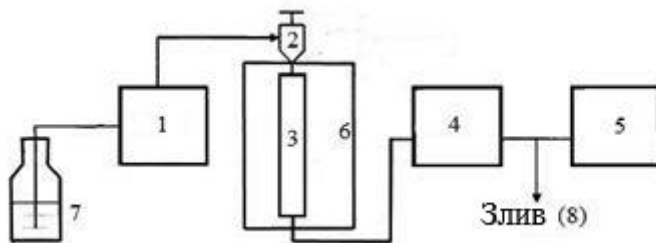


Рисунок 5.3 – Схема рідинного хроматографа [16]

Принцип дії хроматографа полягає в такому (рис. 5.3): розчин аналізованої суміші за допомогою вузла введення проби 2 вводять у верхню частину хроматографічної колонки 3 із термостатом 6. За допомогою насоса 1 аналізована суміш прокачується елюентом із вузла підготовки елюенту 7 через хроматографічну колонку, в якій відбувається розділення аналізованої суміші на окремі речовини (компоненти). Елюат, що витікає з колонки і містить окремі компоненти аналізованої суміші, детектується детектором 4, показання якого реєструються реєстратором 5, і потрапляє в злив або колектор фракцій 8.

5.2.2 Терміни і визначення

Сорбент – тверда речовина, рідина або їх суміші, здатні поглинати або утримувати гази, пари або розчинені речовини, які використовуються в хроматографії як нерухома фаза.

Адсорбент – твердий сорбент, що концентрує на своїй поверхні гази, пари або розчинені речовини. Адсорбентом заповнена хроматографічна колонка, в якій, у свою чергу, відбувається розділення суміші речовин на окремі компоненти.

Сорбат – компонент аналізованої суміші, внесеної в хроматографічну колонку.

Елюент – розчинник або суміш розчинників, призначена для прокачування аналізованої суміші через хроматографічну колонку (рухома фаза).

Елюат – розчин, що виходить із хроматографічної колонки.

Хроматограма – графічний результат хроматографічного процесу. Хроматограмою (з точки зору апаратурного оформлення) можна назвати залежність відгуку детектора хроматографа від часу під час проходження елюату через комірку детектора. Хроматограма складається з ряду піків, кожен з яких при повному розділенні відповідає одному компоненту аналізованої проби (рис. 5.4). Площа або висота піка повинна бути пропорційною до концентрації компонента в елюаті.

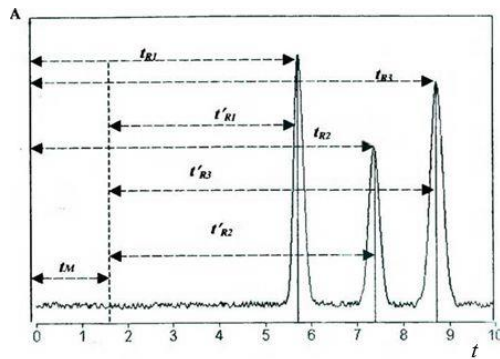


Рисунок 5.4 – Час утримування на хроматограмі:

t_{Ri} – час утримування хроматографічних піків; t'_{Ri} – виправлений час утримування; t_M – час утримування несорбованої речовини

Хроматографічна система складається з хроматографічної колонки, заповненої певним адсорбентом, через який за певної температури прокачується елюент певного складу. В сукупності з витратою елюенту w (мкл/хв, мл/хв) хроматографічна система дає умови хроматографування.

Час утримування речовини t_R – час перебування аналізованої речовини в хроматографі (рис. 5.4). На практиці час утримування визначають від моменту введення проби речовини в хроматограф до моменту реєстрації максимуму сигналу детектора.

Кожна речовина за одних і тих самих хроматографічних умов має свій час утримування. Це положення є основою ідентифікації (якісного аналізу) компонентів розділюваної суміші за часом утримування при жорсткому дотримуванні постійності умов експерименту: складу елюенту, витрати елюенту (об'ємна швидкість подання елюенту), використання однієї і тієї самої колонки, мінімальних коливань температури середовища, близьких кількостях речовини в хроматографічному піку аналізованої суміші й стандарту.

Зведений час утримування t'_R визначається за формулою

$$t'_R = t_R - t_M.$$

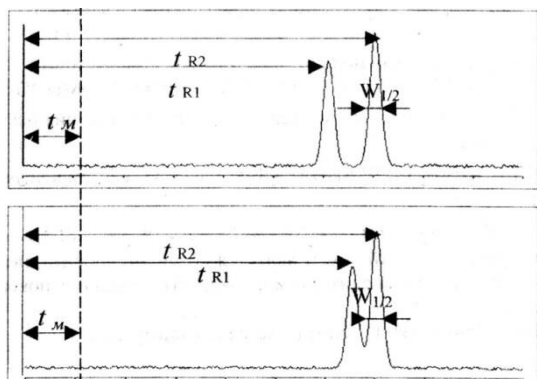


Рисунок 5.5 – Хроматограми з різною селективністю одних і тих самих аналізованих компонентів

Ефективність N хроматографічної колонки визначається експериментально з хроматограми (рис. 5.5) за формулою

$$N = 5,545 \cdot \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2,$$

де N – ефективність колонки в теоретичних тарілках;

t_R – час утримування;

$W_{1/2}$ – ширина піка на половині висоти.

Згідно з формулою ефективність колонки більша, якщо хроматографічний пік вужчий за того самого часу утримування.

Селективність (фактор розділення) хроматографічної системи під час розділення двох речовин визначається експериментально за формулою (рис. 5.5):

$$\alpha = \frac{t_{R2} - t_i}{t_{R1} - t_i} = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}}$$

Селективність у загальному випадку є інтегральним результатом міжмолекулярних взаємодій у хроматографічній системі.

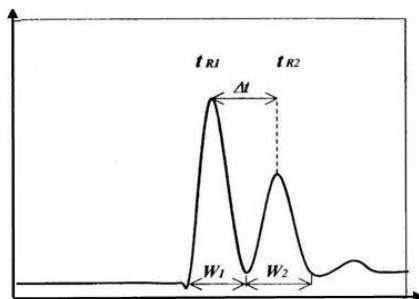


Рисунок 5.6 – Розділення хроматографічних піків

Розділенням R називається відношення відстані між максимумами піків Δt до суми половини широт піків (рис. 5.6):

$$R = \frac{\Delta t}{0,5(W_1 + W_2)} = \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{0,5(W_1 + W_2)}$$

5.2.3 Детектори для рідинних хроматографів. Спектрофотометричний детектор

Нині розроблені близько 20 детекторів для ВЕРХ. Найбільшого поширення набули п'ять типів детекторів, три з яких є оптичними, а два – електрохімічними. Ці п'ять детекторів перекривають практично увесь діапазон аналізованих речовин.

До оптичних детекторів відносять спектрофотометричний, флуориметричний і рефрактометричний; до електрохімічних – вольтамперометричний і кондуктометричний. Окрім цих п'яти детекторів, важливе значення має мас-спектрометричний детектор, проте через високу вартість і складність в експлуатації його не можна віднести до дуже поширених.

Найбільш поширеним детектором для ВЕРХ є спектрофотометричний детектор. Принцип його дії ґрунтується на відомому законі світлопоглинання Бугера – Ламберта – Бера.

Нехай монохроматичне світло від джерела L інтенсивністю I_0 падає на кювету завдовжки l (оптичний шлях). Кювета заповнена розчином речовини з концентрацією C . Речовина здатна поглинати монохроматичне випромінювання; мірою здатності поглинання цього монохроматичного випромінювання служить величина ε – коефіцієнт молярного поглинання, або екстинкція. З кювети виходить ослаблений світловий пучок інтенсивністю I (рис. 5.7). Згідно із законом світлопоглинання за довжини хвилі $\lambda = \text{const}$

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C l},$$

де I – інтенсивність світлового потоку після проходження кювети;

I_0 – інтенсивність світлового потоку, що падає на кювету;

ε – екстинкція;

C – молярна концентрація речовини в кюветі;

l – довжина кювети.

Відношення I до I_0 , виражене у відсотках, називають пропусканням T , а величину $D = \lg(I_0/I)$ – оптичною густиною.

При логарифмуванні закону Бугера – Ламберта – Бера одержуємо:

$$D = \lg (I_0/I) = \varepsilon C l,$$

тобто оптична густина речовини прямо пропорційна її концентрації. У спектрофотометричних детекторах вихідним сигналом є саме оптична густина D . Логарифмічна форма закону Бугера – Ламберта – Бера є основою кількісного аналізу при

використанні спектрофотометричного детектора, оскільки оптична густина D речовини прямо пропорційна висоті або площі хроматографічного піка.



Рисунок 5.7 – Ілюстрація до закону світлопоглинання

Залежність оптичної густини D речовини від довжини хвилі світла, що падає на кювету з речовиною, в діапазоні довжин хвиль від 190 до 360 нм, називають ультрафіолетовим спектром поглинання.

5.2.4 Аналіз дифеніламіну та його похідних у піроксилінових порохах методом рідинної хроматографії

Визначення масових часток дифеніламіну та його N-нітрозо- і нітропохідних у піроксилінових порохах ґрунтується на екстрагуванні з порошку дифеніламіну та його похідних і хроматографуванні одержаного екстракту на мікроколونковому рідинному хроматографі «Міліхром-6» зі спектрофотометричним детектором під час ізократичного режиму елюювання.

Підготовка до аналізу

Приготування елюенту (рухомої фази)

Для визначення масової частки дифеніламіну та його N-нітрозо- і нітропохідних у піроксилінових порохах застосовують елюент, що складається з метилового спирту і бідистильованої води із співвідношенням компонентів 65:35 (за об'ємом). Після змішування компонентів елюент перед застосуванням повинен бути профільтрований через фільтрувальну воронку і дегазований від розчиненого в ньому

повітря. Дегазацію проводять пропусканням через елюент потоку газоподібного гелію впродовж 2–5 хв.

Приготування розчину внутрішнього стандарту

Як внутрішній стандарт використовують ацетанілід. У мірну колбу місткістю 100 см³ поміщають 0,1000 г ацетаніліду і доводять до мітки метанолом.

Приготування еталонного розчину

У пеніцилінову склянку поміщають 0,01 г дифеніламіну, 0,002 г N-нітрозодифеніламіну, 0,001 г 4-нітродифеніламіну і 0,001 г 2-нітродифеніламіну, зважених із точністю до четвертого десяткового знака, що відповідає масовій частці дифеніламіну 1,0 % мас., масовій частці N-нітрозодифеніламіну – 0,2 % мас., масовим часткам 4-нітродифеніламіну і 2-нітродифеніламіну – 0,1 % мас., на наважку порошу 1 г. У склянку додають 5 см³ розчину внутрішнього стандарту, розчиняють введені компоненти під час збовтування вручну і додають 5 см³ елюенту.

Дійсну масову частку дифеніламіну або його похідних X_i в еталонному розчині, у відсотках, обчислюють за формулою

$$X_i = \frac{Y \cdot M_i}{M},$$

де Y – розрахункова масова частка дифеніламіну або його похідних в еталонному розчині, %;

M – розрахункова маса наважки дифеніламіну або його похідних, г;

M_i – дійсна маса наважки дифеніламіну або його похідних, г.

Еталонний розчин необхідно перевіряти один раз на місяць і зберігати в прохолодному місці (холодильнику).

Умови проведення аналізу:

- | | |
|--|-----|
| – довжина колонки, мм | 100 |
| – внутрішній діаметр колонки, мм | 2 |
| – обернено-фазовий адсорбент Сіласорб С18 з розміром часток, мкм | 5–8 |
| – витрата елюенту, мкл/хв | 80 |

– об'єм на регенерацію колонки, мкл	100
– об'єм буфера, мкл	6
– об'єм аналізованої проби, мкл	1–2
– довжина хвилі детектора, нм	220–254
– період вимірювання, с	0,6

Проведення аналізу

Близько 1 г подрібненого порошку, зваженого з точністю до четвертого десяткового знака, поміщають у пеніцилінову склянку. В склянку додають 5 см³ розчину внутрішнього стандарту, закривають її пробкою і періодично струшують впродовж 2 год. Потім зразок перемішують мікروشпателем, додають 5 см³ елюенту, знову ретельно перемішують, відтискують осад у склянці скляною паличкою з плескатим кінцем, екстракт фільтрують через фільтрувальний папір або скляний пористий фільтр, відбирають пробу і хроматографують.

Піки аналізованих компонентів виходять у такій послідовності: ацетанлід; N-нітрозодифеніламін; 4-нітродифеніламін; дифеніламін; 2-нітродифеніламін.

Виконують по два паралельні вимірювання як для еталонного, так і для аналізованого розчину.

Оброблення результатів випробувань

Після завершення хроматографування за допомогою комп'ютерної програми виконують первинне математичне оброблення даних – розраховують площі піків аналізованих компонентів і внутрішнього стандарту.

Масову частку аналізованого компонента (дифеніламін або його похідні) у поросі, X , %, обчислюють за формулою

$$X = \frac{X_i \cdot C_{2i} \cdot 1}{C_{1i} \cdot m_1},$$

де X_i – масова частка компонента в еталонному розчині, %;

C_{1i} – відношення площі піка компонента до площі піка внутрішнього стандарту в еталонному розчині;

C_{2i} – відношення площі піка компонента до площі піка внутрішнього стандарту в аналізованому розчині;

1 – розрахункова маса наважки порошку, г;

m_1 – фактична маса наважки порошку, г

5.2.5 Якісний аналіз суміші вибухових речовин

Визначення вмісту вибухових речовин у пробі ґрунтується на їх розчиненні в метанолі і хроматографуванні одержаного розчину на рідинному хроматографі зі спектрофотометричним детектором під час ізократичного режиму елюювання [17].

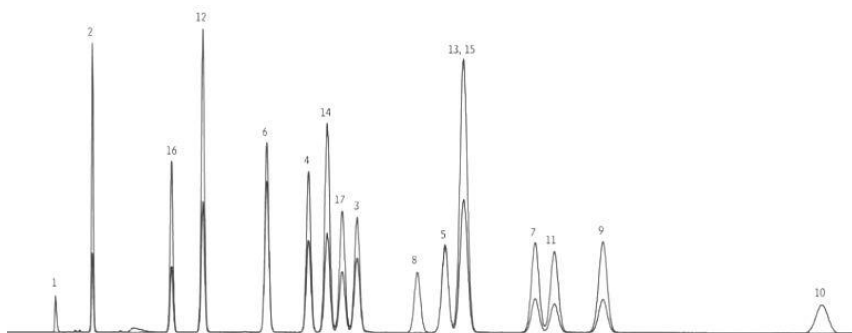


Рисунок 5.8 – Хроматограма суміші вибухових речовин
(зверху $\lambda = 210$ нм, знизу $\lambda = 254$ нм):

- 1 – октоген; 2 – гексоген; 3 – нітрогліцерин; 4 – нітробензол;
5 – 4-аміно-2,6-динітротолуол; 6 – 3,5-динітроанілін;
7 – 2-нітротолуол; 8 – 2-аміно-2,6-динітротолуол;
9 – 3-нітротолуол; 10 – тертанітропентаеритрит;
11 – 4-нітротолуол; 12 – 1,3-динітробензол;
13 – 2,6-динітротолуол; 14 – тетрил; 15 – 2,4-динітротолуол;
16 – 1,3,5-тринітробензол; 17 – 2,4,6-тринітротолуол

Умови проведення аналізу:

- | | |
|--|----------|
| • колонка | Ultra C8 |
| • довжина колонки, мм | 250 |
| • внутрішній діаметр колонки, мм | 4,6 |
| • обернено-фазовий адсорбент октилсілоксан | |
| С8 з розміром часток, мкм | 5 |
| • витрата елюенту, мкл/хв | 1 200 |

- об'єм аналізованої проби, мкл 10
- довжина хвилі детектора, нм 254, 210
- температура колонки, °С 30
- рухома фаза метанол:вода
48:52

Проведення аналізу

Наважку зразка вибухової речовини розчиняють у метанолі та хроматографують.

Одержана хроматограма має вигляд, поданий на рисунку 5.8.

Ідентифікацію наявних у пробі компонентів проводять порівнюючи час утримування індивідуальних компонентів і компонентів аналізованої суміші.

5.3 Тонкошарова хроматографія

Тонкошарова хроматографія – хроматографічний метод, що ґрунтується на використанні тонкого шару адсорбенту як нерухомої фази. Він базується на тому, що речовини, які розділяються, по-різному розподіляються між сорбувальним шаром і елюентом, що проходить через нього, внаслідок чого відстань, на яку ці речовини зміщуються по шару за один і той самий проміжок часу, розрізняється. Тонкошарова хроматографія дає великі можливості для аналізу й розділення речовин, оскільки і сорбент, і елюент можуть варіюватися в широких межах. При цьому комерційно доступний ряд готових пластинок із різними сорбентами, що робить можливим швидке і рутинне використання методу. Різновидом тонкошарової хроматографії є надійніша і більш відтворювана вискоелективна тонкошарова хроматографія, під час проведення якої використовують спеціальні пластинки з меншим розміром частинок сорбенту і більш рівномірним його нанесенням на поверхню пластини і складне устаткування.

Тонкошарова хроматографія була істотно розвинена в середині ХХ століття і до цього часу широко використовується у фармацевтичній, медичній, харчовій сферах, а також в академічній і промисловій науці.

Алгоритм проведення аналізу методом тонкошарової хроматографії

1 Підготовка пластинок.

Нанесення тонких шарів на пластинки проводять різними методами. Найбільш поширений метод «намазування» за допомогою рухомого пристрою для нанесення на нерухому пластинку (наприклад, прилад Шталя, рис. 5.9).



Рисунок 5.9 – Прилад Шталя

Здебільшого сорбент наносять на пластинки у вигляді водних суспензій, після чого воду необхідно видалити. Цей процес називають сушінням. Проводять його декількома етапами. Останній етап – за температури 110 °С.

2 Нанесення речовини (точкове) на пластинку (лінія старту).

Нанесення зразка на пластинку істотно впливає на якість одержаного результату. Так, розділення компонентів суміші залежить від розмірів нанесеної зони зразка у напрямку проведення хроматографії, а порівнювати зразки за їх рухливістю можна лише при позиційно точному нанесенні зон на пластинку. Під час проведення кількісного аналізу необхідно наносити точно виміряні об'єми розчинів речовин.

3 Підготовка роздільної камери шляхом насичення її атмосфери парами розчинника.

4 Проведення розділення проби й аналіз результатів.

Після нанесення розчину досліджуваної суміші речовин пластинку поміщають у посудину (роздільна камера), в якій на дні налитий шар елюенту (рис. 5.10). Під час занурення

нижнього краю пластини в рідину елюент під дією капілярних сил починає підніматися вгору по хроматографічному шару. Посудину герметизують для запобігання випаровування леткого елюенту з поверхні пластинки в процесі хроматографування. Після того як лінія фронту досягне достатньої для аналізу висоти, пластинку витягають і висушують. Відстань, пройдена лінією фронту, прийнято відлічувати від лінії старту. Її вибирають достатньою для подальшої ідентифікації розділених речовин на поверхні пластинки. Розділення компонентів суміші покращується зі збільшенням цієї дистанції, але вона має оптимальне значення, яке для звичайних пластинок становить 10–15 см.

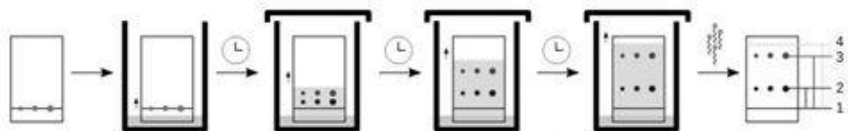


Рисунок 5.10 – Елюювання в тонкошаровій хроматографії [18]:

1 – лінія старту; 2 – зони першої речовини розділюваної суміші; 3 – зони другої речовини розділюваної суміші; 4 – лінія фронту

Звичайним і найпростішим параметром, що описує положення зони речовини на пластинці, є фактор утримування

$$R_f = L_1 / L_2,$$

де L_1 – відстань від лінії старту до центра плями компонента, мм;

L_2 – відстань від лінії старту до лінії фронту розчинника, мм.

Результат розділення і значення R_f , що є відносною величиною, залежать від конструкції та об'єму камери. Найчастіше поширені камери для висхідного розділення. Для якісного розділення потрібне рівномірне «насичення» камери парами розчинника. Це досягається за допомогою фільтрувального паперу, укладеного на стінках камери. Після

одержання хроматограми необхідно проявити плями незабарвлених компонентів за допомогою проявника – речовини, що викликає забарвлення плям компонентів, або за допомогою інших методів (нагрівання, опромінення ультрафіолетом та ін.).

Стандартні умови для хроматографування в тонких шарах:

- розмір пластинки 400×200 мм;
- товщина шару адсорбенту – 250–750 мкм;
- сушіння шару: попередньо за допомогою вентилятора – 10 хв, гарячим повітрям у вертикальному стані – впродовж 30 хв за температури 110 °С.

Лінія старту – 15 мм від нижнього краю, відстань між плямами – 10–15 мм. Довжина шляху просування розчинника – 100 мм (старт-фронт). Глибина занурення шару в розчинник – близько 5 мм.

Основні сорбенти – силікагель, оксид алюмінію, кізельгур. Закріплювач для сорбенту – гіпс і крохмаль.

5.3.1 Аналіз дифеніламіну та його похідних у піроксиліновому поросі методом тонкошарової хроматографії

Визначення базується на екстрагуванні дифеніламіну та його похідних із наважки подрібненого порошу метиленхлоридом із подальшим аналізом одержаного екстракту методом тонкошарової хроматографії.

Підготовка до аналізу

Підготовка хроматографічних пластинок

На робочому шаблоні укладають упритул одна до одної 5 чистих сухих скляних пластинок розміром 160×235 мм або 10 пластинок розміром 80×235 мм. На початку та у кінці ряду укладають менш якісні пластинки. Упор шаблону повинен розміщуватися праворуч від працівника.

На крайню ліву пластинку поміщають відкритий прилад для нанесення шарів (прилад Шталя). Установлюють зазор величиною 0,25 мм.

У суху фарфорову чашку поміщають 25,0 г силікагелю для тонкошарової хроматографії з розміром частинок 5–40 мкм, що містить 13 % мас. гіпсу. Під час повільного перемішування додають 35 см³ дистильованої води і розтирають до утворення однорідної маси, що не містить грудок і бульбашок повітря. Після цього додають під час перемішування ще 15 см³ води. Сумарний час перемішування не повинен перевищувати 100 с.

Підготовленою суспензією заповнюють прилад для нанесення шарів, проводять уздовж його фронту ватую, змоченою водою (для зниження тертя у момент старту).

Повертають руків'я приладу на 180°, дозволяючи суспензії витекти на стартову пластинку, і рівномірно пересувають прилад до упору на робочому шаблоні. Потім прилад знімають, розбирають, миють і сушать.

Пластинки з нанесеним шаром злегка розсовують і підсушують 20 хв на повітрі, не знімаючи з шаблону. Після цього проводять активацію їх нагріванням упродовж 30 хв у сушильній шафі за температури 110 °С.

Активовані пластинки витягають з шафи, охолоджують на повітрі та поміщають в ексікатор. Допускається проводити активацію безпосередньо перед застосуванням хроматографічних пластинок для аналізу.

Підготовка зразка до аналізу

Близько 1 г подрібненого зразка порошу поміщають у пеніцилінову склянку, додають 10 см³ метиленхлориду, закривають пробкою із затиском, закріплюють на апараті для струшування пробірок і колб та струшують упродовж 7–8 год.

Підготовка роздільної камери

Внутрішні бічні поверхні камери обкладають фільтрувальним папером. У камеру вносять 150–170 см³ бензолу, змочуючи при цьому фільтрувальний папір, і закривають камеру пришліфованою кришкою для насичення.

Проведення аналізу

Хроматографічну пластинку витягають з ексікатора і знімають лезом вузький шар адсорбенту з бічних граней, щоб запобігти відходу розчинника в процесі аналізу.

На відстані 1,5–2,0 см від нижнього краю пластинки помічають лінію старту і приблизно 10 см від лінії старту помічають очікувану лінію фронту розчинника.

Проби екстрактів наносять мікрошприцом об'ємом 5–10 мкл на лінію старту 1,5–2,0 см одна від одної. Після нанесення кожної проби кілька разів промивають мікрошприц метиленхлоридом і протирають голку ватою.

За необхідності на цю саму (чи на окрему) пластинку наносять проби індивідуальних речовин (свідків), наявність яких передбачається в аналізованій пробі.

Пластинку поміщають у підготовлену роздільну камеру, закривають кришкою і витримують її там до того часу, поки розчинник не досягне лінії фронту, позначеної на пластинці.

Пластинку витягують із камери, дозволяють стекти залишкам розчинника і підсушують на повітрі. Підсушену пластинку встановлюють біля задньої стінки витяжної шафи та обприскують спиртовим розчином фосфорно-молібденової кислоти (6,6 г кислоти в 100 см³ етилового спирту), що спричиняє забарвлення плям розділених компонентів. Для посилення забарвлення плям пластинку витримують впродовж 30 хв у сушильній шафі за температури 110 °С. Потім пластинку витягують і охолоджують.

Ідентифікація розділених компонентів

На одержаних тонкошарових хроматограмах (рис. 5.11) позначають забарвлення кожної плями і замірюють відстань від лінії старту до центра плями.

За одержаними даними визначають колір плям і розраховують значення R_f як для компонентів аналізованого екстракту порошу, так і для індивідуальних сполук (свідків):

$$R_f = L_1 / L_2,$$

де L_1 – відстань від лінії старту до центра плями компонента, мм;

L_2 – відстань від лінії старту до лінії фронту розчинника, мм.

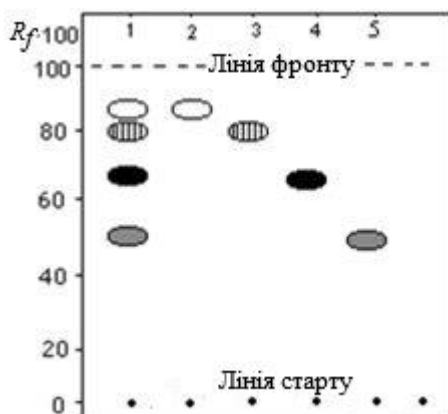


Рисунок 5.11 – Тонкошарова хроматограма екстракту пороху:
 1 – екстракт; 2–5 – «свідки»: 2 – дифеніламін;
 3 – 2-нітродифеніламін; 4 – N-нітрозодифеніламін;
 5 – 4-нітродифеніламін

Одержані результати (R_f і колір відповідної плями) порівнюють з аналогічними для індивідуальних компонентів, що входять до складу екстракту. Таким чином, установлюють склад похідних дифеніламіну в аналізованому зразку пороху.

Таблиця 5.1 – Значення R_f і забарвлення плям дифеніламіну та його похідних після розділення бензолом на силікагелі і проявлення розчином фосфорно-молібденової кислоти

Речовина	Значення R_f	Колір плями
Дифеніламін	0,87	Синій
2-Нітродифеніламін	0,84	Червоно-коричневий
N- Нітрозодифеніламін	0,72	Синій
2,4'-Динітродифеніламін	0,64	Помаранчевий
4-Нітродифеніламін	0,50	Жовто-зелений
2,4,4'-Тринітродифеніламін	0,38	Жовтий
4,4'-Динітродифеніламін	0,19	Жовтий

За відсутності (часткової або повної) індивідуальних компонентів (похідних дифеніламіну – свідків) користуються даними, наведеними в таблиці 5.1.

Порядок елюювання і забарвлення плям відповідних компонентів зберігається. Залежно від умов проведення аналізу експериментальні значення R_f можуть дещо відрізнятись від наведених у таблиці 5.1.

5.3.2 Аналіз вибухових речовин методом тонкошарової хроматографії

Визначення ґрунтується на розчиненні вибухових речовин в ацетоні з подальшим аналізом отриманого розчину [19].

Підготовка до аналізу

Підготовка хроматографічних пластинок

Для аналізу використовують готові пластинки Merck TLC Plates із силікагелем 60. Розмір пластинок 10×10 см.

Підготовка зразка до аналізу

Наважку вибухової речовини поміщають у пеніцилінову склянку, додають 10 см³ ацетону, закривають пробкою із затиском і струшують до повного розчинення.

Підготовка роздільної камери

Внутрішні бічні поверхні камери обкладають фільтрувальним папером. У камеру вносять 150–170 см³ суміші петролейного ефіру (50–70 °С) та етилацетату у співвідношенні 9 до 1 за об'ємом, змочуючи під час цього фільтрувальний папір, і закривають камеру пришліфованою кришкою для насичення.

Проведення аналізу

Підготовку пластинки і нанесення зразків вибухових речовин проводять згідно з методикою описаною в підрозділі 5.3.1.

Пластинку поміщають у підготовлену розділову камеру, закривають кришкою і витримують її там до того часу, поки розчинник не досягне лінії фронту, позначеної на пластинці.

Пластинку витягують із камери, дозволяють стекти залишкам розчинника і підсушують на повітрі. Спочатку пластину витримують під ультрафіолетом ($\lambda = 254$ нм). Під час цього

проявляються плями тротилу та гексогену. Після цього пластинку обприскують 3 % розчином гідроксиду калію в етанолі. Під час цього проявляється пляма тротилу. Далі пластинку обприскують реактивом Грісса. Після цього проявляються плями нітрогліцерину та тетранітропентаеритриту (ТЕН). Реактив Грісса готують шляхом змішування рівних об'ємів двох розчинів. Перший розчин готують розчиненням 20 г сульфаніламідів в 25 мл 85 % фосфорної кислоти і доводять до мітки в мірній колбі на 250 мл дистильованою водою. Другий розчин готують розчиненням 1,38 г N-(1-нафтил)-етилендіамін дигідрохлориду в 25 мл 85 % фосфорної кислоти і доводять до мітки в мірній колбі на 250 мл дистильованою водою.

Ідентифікація розділених компонентів

На одержаних тонкошарових хроматограмах позначають забарвлення кожної плями і замірюють відстань від лінії старту до центра плями.

За одержаними даними розраховують значення R_f для кожної вибухової речовини:

$$R_f = L_1 / L_2,$$

де L_1 – відстань від лінії старту до центра плями компонента, мм;

L_2 – відстань від лінії старту до лінії фронту розчинника, мм.

Таблиця 5.2 – Значення R_f вибухових речовин після розділення сумішшю петролейного ефіру та етилацетату на силікагелі

Речовина	Значення R_f
Гексоген	0,00
Нітрогліцерин	0,24
Тетранітропентаеритрит	0,39
Тротил	0,48

Одержані результати R_f порівнюють з аналогічними для індивідуальних компонентів, що входять до складу екстракту.

За відсутності (часткової або повної) індивідуальних компонентів вибухових речовин користуються даними, наведеними в таблиці 5.2.

Порядок елюювання і забарвлення плям відповідних компонентів зберігається. Залежно від умов проведення аналізу, експериментальні значення R_f можуть дещо відрізнятись від наведених у таблиці 5.2.

РОЗДІЛ 6 МЕХАНІЧНІ ВИПРОБУВАННЯ

Механічні властивості визначають конструкційну міцність матеріалів, тобто їх міцність, надійність і довговічність у процесі експлуатації елементів, виготовлених із цих матеріалів. Механічні властивості в чисельному вигляді характеризують поведінку матеріалів під дією зовнішніх навантажень, що дозволяє порівнювати їх між собою і раціонально вибрати матеріали для виготовлення різних виробів.

6.1 Механічні випробування при розтягуванні

Під час механічних випробувань на розтягування визначаються такі параметри: міцність, деформація і модуль пружності при розтягуванні ISO R527 (DIN 53455, DIN 53457, ASTM D638M, ГОСТ 11262-80).

Основою для розуміння механічних властивостей матеріалу є відомості про те, як матеріал реагує на будь-яке навантаження. Знаючи величину деформації, створеної цим навантаженням (напруженням), дослідник може передбачити реакцію конкретного виробу на його робочі умови. Залежність напруження і деформації під час розтягування є найширше публікованими механічними властивостями для порівняння матеріалів або конструювання конкретних виробів.

Під час випробувань на розтягування використовують такі швидкості деформації:

- швидкість *A* – 1 мм/хв під час визначення модуля розтягування;
- швидкість *B* – 5 мм/хв під час побудови діаграми напруження при розтягуванні для смол із скловолоконним наповнювачем;
- швидкість *C* – 50 мм/хв під час побудови діаграми напруження при розтягуванні для смол без наповнювача.

Загальний вигляд універсальної розривної машини і вузла затиску зразка поданий на рисунках 6.1 і 6.2.



Рисунок 6.1 – Універсальна машина для проведення механічних випробувань

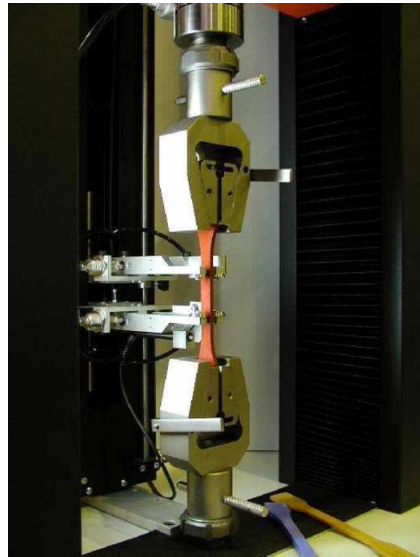


Рисунок 6.2 – Клиновий затискач для жорстких пластиків

Залежність напруження від деформації під час розтягування визначають таким чином. Зразок, що має форму подвійної лопатки (рис. 6.3), розтягують із постійною швидкістю і реєструють прикладене навантаження і подовження.

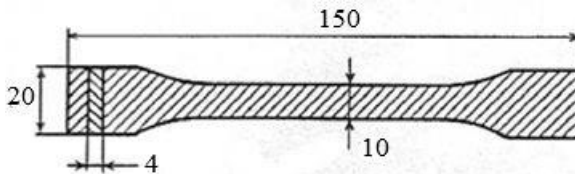


Рисунок 6.3 – Універсальний зразок для випробувань на розтягування

Після цього обчислюють напруження і деформацію:

- напруження – як відношення навантаження до одиниці площі початкового поперечного перерізу, МПа;
- деформацію – як відношення подовження зразка до його початкової довжини, помножене на 100, %.

Іншими механічними параметрами, які визначаються за залежністю напруження – деформація, згідно з ГОСТом 11262-80 і ГОСТом 9550-81, є:

- межа текучості: точка на кривій «навантаження – подовження», в якій відбувається перше збільшення деформації зразка без збільшення розтягувального навантаження;
- міцність під час розтягування: максимальне навантаження під час випробування на розтягування, віднесене до площі початкового поперечного перерізу зразка, МПа ($\text{H}/\text{мм}^2$);
- межа міцності (руйнівне напруження під час розтягування): навантаження, під час якого зруйнувався зразок, віднесене до площі початкового поперечного перерізу зразка, МПа ($\text{H}/\text{мм}^2$);
- межа текучості під час розтягування навантаження розтягування у межі плинності, віднесене до площі початкового поперечного перерізу зразка, МПа ($\text{H}/\text{мм}^2$);
- модуль пружності під час розтягування: обчислюється за формулою $E_p = (F_2 - F_1) \cdot L_0 / S_0 \cdot (L_2 - L_1)$, МПа, де F_2 – навантаження, що відповідає відносному подовженню 0,3 %, Н; F_1 – навантаження, що відповідає відносному подовженню 0,1 %, Н; L_0 – розрахункова довжина зразка, мм; S_0 – початкова площа поперечного перерізу зразка, мм^2 ;

L_2 – подовження, що відповідає навантаженню F_2 , мм;
 L_1 – подовження, що відповідає навантаженню F_1 , мм.

Залежність напруження – деформація (рис. 6.4) має прямолінійну ділянку (ділянка 0-А), на якій приріст деформації супроводжується прямо пропорційним приростом докладеного зусилля, що відповідає закону Гука. Ця деформація пружна. Пружні властивості проявляються пластмасами за дуже малих числових значень відносних деформацій. Форма зразка і розмір перерізу робочої частини не змінюються.

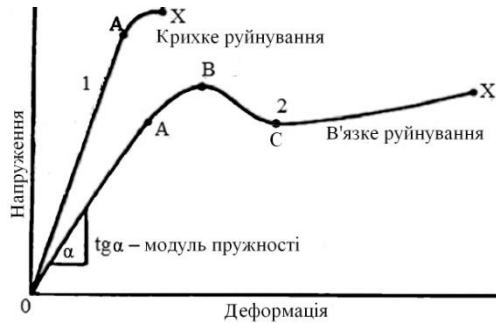


Рисунок 6.4 – Типова діаграма напруження для полімерів із скловолоконним наповнювачем (1) і полімерів без наповнювача (2)

Наступна ділянка А-В – криволінійна. Відхилення від прямолінійності свідчить про прояв пластичної складової, внесок якої у міру наближення до точки В зростає. У точці В відбувається різка зміна ходу залежності, якщо приріст деформації відбувається без збільшення сили. Це викликано зміною поперечного перерізу зменшеного зразка.

Ділянка В-С – зниження докладеного зусилля супроводжується розвитком деформації. У точці мінімального напруження з'являється так звана шийка. Її переріз менший за початковий, принаймні в 10 разів. В області шийки

надмолекулярна структура як кристалічних, так і аморфних полімерів стає орієнтованою. У кристалічних полімерах відбувається процес рекристалізації. Якщо початкова структура сферолітна, то в шийці вона фібрилярно-ламелярна. Після утворення шийки уся робоча частина зразка витягується до переходу по всій довжині стрічкою. Під час цього відбувається зближення сусідніх макроланцюгів полімеру, посилюється міжмолекулярна взаємодія і спостерігається зростання докладеного зусилля (ділянка С-Х).

У практиці виробництва виробів із пластмас, подібний ефект орієнтаційного зміцнення широко використовується під час виробництва волокон, плівок і погонажних виробів.

Орієнтаційні ефекти не є повністю безповоротними. Після зняття навантаження відновлюються пружні деформації, визначені дією сил міжмолекулярної взаємодії.

Потім відповідно до релаксаційних процесів повільно відновлюватимуться деформації, пов'язані з внутрішньоланцюговими переміщеннями. Це явище використовується в практиці під час виробництва термоусадних плівок і виробів.

В аморфних полімерах також можуть спостерігатися орієнтаційні ефекти, але в менших об'ємах.

6.2 Випробування на міцність під час удару

Під час стандартних випробувань, наприклад випробувань на розтягування і згин, матеріал поглинає енергію повільно. Реально матеріали дуже часто швидко поглинають енергію докладеного зусилля, наприклад зусилля від предметів, що падають, ударів, зіткнень, падінь і т. д. Метою випробувань на міцність під час удару є імітація таких умов.

Для дослідження властивостей певних зразків під час заданого ударного напруження і для оцінювання крихкості або ударної в'язкості зразків застосовуються методи Ізоду та Шарпі. Результати випробувань за цими методами не повинні використовуватися як джерело даних для проектних розрахунків

компонентів. Інформація про типові властивості матеріалу може бути одержана за допомогою випробування різних типів досліджуваних зразків, виготовлених у різних умовах, зі зміною радіуса надрізу і температури випробувань.

Випробування за обома методами проводять на ударному маятниковому копрі. Зразок затискають у лещатах, а маятниковий копер із загартованою сталевую ударною поверхнею певного радіуса відпускають із заданої висоти, що викликає зріз зразка від різкого навантаження. Залишкова енергія піднімає маятник вгору. Різниця висоти падіння і висоти повернення маятника визначає енергію, витрачену на руйнування випробовуваного зразка. Ці випробування можуть проводитися за кімнатної температури або за знижених температур для визначення холодноламкості. Випробовувані зразки можуть бути різними за типом і розмірами надрізів.

6.2.1 Ударна міцність за методом Ізода (ГОСТ 19109-84, ISO 180, ASTM D256)

Випробування зразків із надрізом на ударну міцність за методом Ізода стали стандартним методом для порівняння ударної міцності пластиків. Проте результати цього методу випробувань меншою мірою відповідають реакції формованого виробу на удар у реальній обстановці. Через різну чутливість матеріалів до надрізу цей метод випробувань дозволяє відбракувати деякі матеріали. Попри те що результати цих випробувань часто сприймаються як значущі характеристики ударної міцності, ці випробування проявляють тенденцію до вимірювання чутливості матеріалу до надрізу, а не до здатності пластика витримувати удар. Результати цих випробувань широко використовуються як довідкові для порівняння ударної в'язкості матеріалів. Випробування зразків із надрізом на ударну міцність за методом Ізода краще всього застосовувати для визначення ударної міцності виробів, що мають багато гострих кутів, наприклад, ребер, пересічних стінок та інших місць концентрації напружень. Під час випробувань на ударну

міцність зразків без надрізу застосовується такий самий маятниковий копер, за винятком того, що зразок не має надрізу (чи затиснений у лещатах у перевернутому положенні). Випробування такого виду зразків завжди дають більш високі результати порівняно з випробуваннями зразків із надрізом через відсутність місця концентрації напружень.

Ударною міцністю зразків із надрізом є енергія удару, витрачена на руйнування надрізаного зразка, поділена на початкову площу поперечного перерізу зразка в місці надрізу. Цю міцність виражають у кілоджоулях на квадратний метр: кДж/м^2 .

Під час випробувань зразок вертикально затискають в лещатах ударного копра (рис. 6.5).

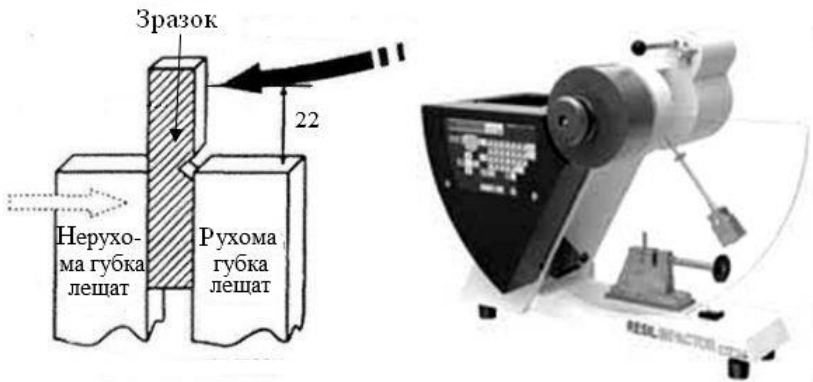


Рисунок 6.5 – Метод вимірювання ударної міцності за методом Ізода для зразків із надрізом і прилад для її вимірювання

Позначення ISO відбивають тип зразка і тип надрізу:

– ISO 180/1A означає тип зразка 1 і тип надрізу А. Як можна побачити на рисунку 6.6, зразок типу 1 має довжину 80 мм, висоту 10 мм і товщину 4 мм;

– ISO 180/10 означає той самий зразок 1, але затиснений у перевернутому положенні (зазначається як «ненадрізаний»).

Вимоги ГОСТу, ISO і ASTM за багатьма пунктами збігаються або подібні, що дозволяє використовувати для випробувань одні й ті самі прилади.



Рисунок 6.6 – Зразок для вимірювання ударної міцності

Зразки, які використовують за методом ASTM, мають подібні розміри: той самий радіус заокруглення біля основи надрізу і ту саму висоту, але відрізняються за довжиною – 63,5 мм і, що більш важливо, за товщиною – 3,2 мм.

Результати випробувань за ISO визначають як енергію удару в джоулях, затрачену на руйнування випробовуваного зразка, поділену на площу поперечного перерізу зразка в місці надрізу. Результат виражають у кілоджоулях на квадратний метр: кДж/м².

Результати випробувань за методом ASTM визначають як енергію удару в джоулях, віднесену до довжини надрізу (тобто товщини зразка). Їх виражають у джоулях на метр: Дж/м. Практичний коефіцієнт перерахунку дорівнює 10: тобто 100 кДж/м дорівнює 10 кДж/м².

Різна товщина зразків може відбиватися на різних інтерпретаціях ударної міцності.

6.2.2 Ударна міцність за методом Шарпі (ГОСТ 4647-80, ISO 179, ASTM D256)

Основною відмінністю методів Шарпі та Ізода є спосіб установлення досліджуваного зразка. При випробуванні за методом Шарпі (рис. 6.7) зразок не затискають, а вільно встановлюють на опору в горизонтальному положенні.

Позначення ISO відображає тип зразка і тип надрізу:

- ISO 179/1C означає зразок типу 1 і надріз типу C;
- ISO 179/2D означає зразок типу 2, але не надрізаний.

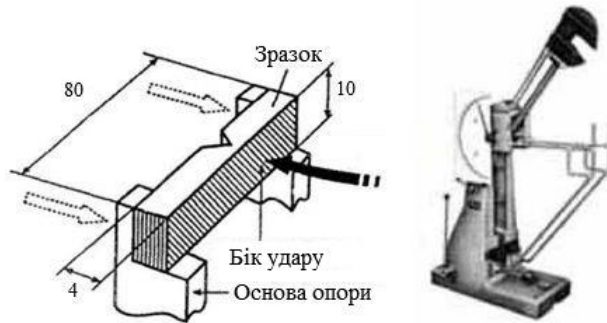


Рисунок 6.7 – Метод вимірювання ударної міцності за методом Шарпі і прилад для її вимірювання

Результати за обома методами ISO визначаються як енергія удару в джоулях, поглинена досліджуваним зразком, віднесена до площі поперечного перерізу зразка в місці надрізу. Ці результати виражаються в кілоджоулях на квадратний метр: кДж/м².

6.2.3 Визначення ударної в'язкості (міцності) трубчастих порохів за методом Шарпі

Суть методу полягає в руйнуванні зразка порохової трубки, встановленого горизонтально на двох опорах, ударом уперек зразка. Під час цього використовуються зразки без надрізу.

Випробування проводять на маятниковому копрі КМ-0,5, жорстко встановленому на основі, щоб під час удару маятника по зразку не спостерігалось зміщення приладу.

Підготовка зразків

Для випробувань використовують зразки у формі трубки завдовжки 50–60 мм. Зразки перед випробуванням

кондиціонують за температури (20 ± 2) °С і відносної вологості повітря 50–70 % не менше ніж 18 год.

Проведення випробування

Випробування проводять за температури (20 ± 2) °С. Перед випробуванням вимірюють зовнішній і внутрішній діаметри зразка з точністю до 0,1 мм.

Умови проведення випробування:

- | | |
|--|-------------------|
| – запас енергії молота (молот № 1), Дж | $2,45 \cdot 10^4$ |
| – кут підняття молота, градус | 94 |
| – шкала відліку | Г |
| – відстань між опорами, мм | $40,0 \pm 0,2$ |

Під час випробування зразки укладають на опори так, щоб молот маятника ударяв по середині зразка.

Випробування розпочинають із піднімання маятника до верхнього початкового положення (до кута підняття 94°), в якому він утримується заціпкою. Потім установлюють стрілку на нуль за шкалою Г і відпускають маятник, даючи йому вільно падати.

Після руйнування зразка маятник зупиняють, і за шкалою Г виконують відлік роботи, витраченої на руйнування зразка, з точністю, що дорівнює половині ціни поділки шкали копра.

Удар по зразку роблять один раз. У тих випадках, коли зразок не зруйнується, його необхідно замінити на інший.

Оброблення результатів

Ударну в'язкість зразка a_n , Дж/м², обчислюють за формулою

$$a_n = \frac{A_p}{S_c},$$

де A_p – робота, витрачена на руйнування зразка, Дж;

S_c – площа поперечного перерізу зразка в місці удару, м².

Площу поперечного перерізу зразка в місці удару розраховують за формулою

$$S_c = \frac{\pi}{4} (D - d)^2,$$

де D – зовнішній діаметр зразка, м;

d – внутрішній діаметр зразка, м.

За результат беруть середнє арифметичне значення ударної в'язкості з двадцяти паралельних визначень.

Результати визначення ударної в'язкості піроксилінових трубчастих порохів подані в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1 – Ударна в'язкість піроксилінових трубчастих порохів різних розмірів

Марка	D , мм	d , мм	$S_c \cdot 10^5$, м ²	A_p , Дж	a_n , кДж/м ²
21/1 Тр	5,99	1,95	2,52	0,36	14,22
23/1 Тр	6,66	2,42	3,02	0,57	18,99
8/1 Тр	2,24	0,60	0,37	0,30	83,18
27/1 Тр із наповнювачем	7,73	2,40	4,24	0,55	13,04

6.3 Чутливість порохів і палива до механічного впливу

Під час застосування вибухових речовин (порохів) було помічено, що вони мають різний ступінь вибухонебезпеки [20, 21]. Навіть незначна необережність під час поводження з нітрогліцерином може призвести до вибуху, під час поводження з тротилом допускається невисока міра обережності. Як показують експериментальні дані, чутливість залежить як від фізико-хімічних і вибухових властивостей, так і від стану зовнішніх чинників (умови навантаження, теплопередачі і т. д.). Під час оцінювання чутливості ці чинники повинні бути взаємозалежними і взаємно врахованими.

Складний процес ініціації вибуху під час удару через наявність значної кількості чинників, що на нього впливають, і неоднотимірності руху речовини важко піддається математичному опису для формулювання умов спалаху. Це створює труднощі при аналітичних прогнозах чутливості різних за природою сполук, впливу навколишньої температури і

термінів зберігання на зміну чутливості однієї і тієї самої речовини.

Відомо, що під час багаторазових випробувань можуть бути вибухи і відмови. Незважаючи навіть на найретельніше дотримання одноманітності умов під час випробувань, вибухи і відмови можуть чергуватися в деякій невизначеній послідовності. Заздалегідь передбачити, чи буде черговий вибух або відмова, можна лише з деякою ймовірністю, обумовленою кількістю і результатами попередніх випробувань.

Під час багаторазових випробувань на копрі кількісне співвідношення вибухів і відмов або те саме, що й відношення кількості вибухів до кількості випробувань (частість вибуху), залежить від енергії удару.

Г. Брунсвіг, Г. Каст, К. К. Снітко й багато інших учених вважали, що мірою чутливості вибухових речовин може бути механічна енергія, яку необхідно прикласти, щоб спричинити початок вибухового перетворення. Ця механічна енергія розглядається як енергія, що витрачається якимось безпосередньо або через теплову енергію на активацію молекул вибухових речовин. Таким чином, міра чутливості вибухових речовин і порохів у цьому разі виражається формулою

$$K = \frac{PH - PH_1}{S},$$

де K – міра чутливості, Дж/м²;

P – вага вантажу, Н;

H – висота падіння вантажу, що відповідає 50 % частоті, м;

H_1 – висота відскакування вантажу, м;

S – площа розподілу удару, м².

6.3.1 Визначення характеристик чутливості порохів і палива до механічних впливів (удар, тертя, вібрація)

Для визначення характеристик чутливості порохів і палива до механічних впливів проводять так звані копрові випробування.

Під час визначення чутливості до удару використовують копер К-44-II (рис. 6.8), а під час визначення чутливості порохів і палива до тертя ударного характеру – копер К-44-III (рис. 6.9).

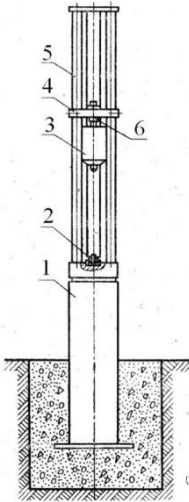


Рисунок 6.8 –
Вертикальний копер
К-44-II:

- 1 – ковадло; 2 – прилад;
3 – вантаж;
4 – скидальний механізм;
5 – колона; 6 – пристрій
для зачеплення і
скидання вантажу

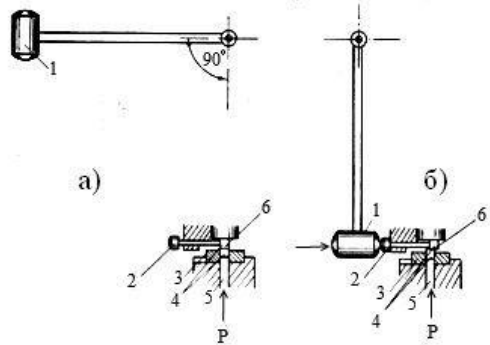


Рисунок 6.9 – Схема роботи
маятничого копра К-44-III:
а) положення частин копра перед
скиданням вантажу; б) положення
частин копра після скидання
вантаж; 1 – вантаж; 2 – ударник;
3 – муфта штемпельного приладу;
4 – ролики; 5 – плунжер масляного
преса; 6 – вибухова речовина

Основними характеристиками чутливості порохів і палива під час механічних впливів є:

- під час випробування на удар:

– нижня межа чутливості до удару, під якою розуміють максимальну висоту (H_0) скидання вантажу (10 або 2 кг) на наважку порохів і палива, під час якої з 25 випробувань не відбувається жодного вибуху;

– верхня межа чутливості до удару, під якою розуміють мінімальну висоту (H_{100}) скидання вантажу (10 або 2 кг) на наважку порохів і палива, під час якої в 25 випробуваннях відбуваються усі вибухи;

– частість вибухів – це кількість вибухів із 25 випробувань під час скидання вантажу масою 10 або 2 кг на наважку порохів і палив;

• *під час випробування на тертя ударного характеру:*

– нижня межа чутливості до тертя ударного характеру, під якою розуміють максимальний тиск стискання (P_0) наважки порохів і палива між роликками, під час якого з 25 випробувань не відбувається жодного вибуху;

– верхня межа чутливості до тертя ударного характеру, під якою розуміють мінімальний тиск стискання (P_{100}) наважки порохів і палива між роликками, під час якого в 25 випробуваннях відбуваються усі вибухи.

Під час проведення випробувань нових порохів і палива будують криву чутливості (до удару або тертя), загальний вигляд якої наведений на рисунку 6.10.

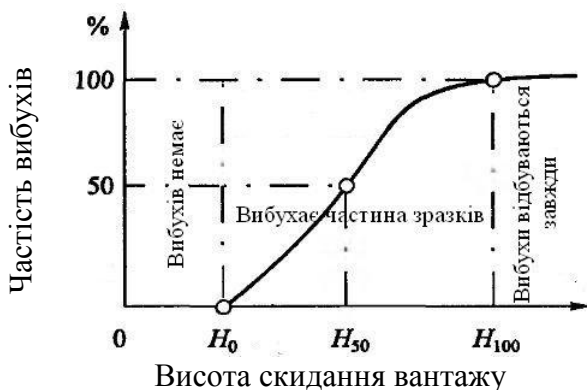


Рисунок 6.10 – Крива чутливості

Під час визначення частості вибухів до удару порохів і палива використовують роликковий прилад № 1 (рис. 6.11 а), а під час визначення верхньої і нижньої меж використовують

роликовий прилад № 2, що відрізняється від приладу № 1 наявністю канавки на рівні наважки (рис. 6.11 б).

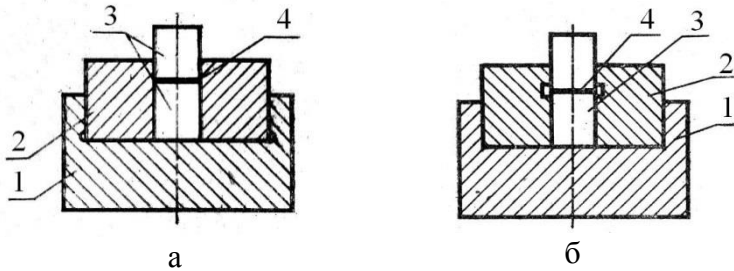


Рисунок 6.11 – Роликовий прилад № 1 (а) і № 2 (б):
1 – піддон; 2 – муфта; 3 – ролики; 4 – наважка вибухової речовини

Для визначення характеристик чутливості порохів і палива до вібраційних впливів проводять так звані вібраційні випробування [22].

Схема проведення випробувань зразків подана на рисунку 6.12. На рухливому майданчику 2 встановлений вібратор 1, що виконує разом із ним періодичні коливання між амортизаторами 6. Навантаження, що створюється вібратором, передається на роликовий прилад 4. Статичне навантаження на пороху і паливо, що поміщені в роликовий прилад, задається за допомогою гідравлічного преса перед включенням вібратора. Роликовий прилад поміщують у герметичну бомбу 5, яка містить рухливий ударник і пов'язана з рідинним манометром 3.

Зміна температури зразка під час випробувань реєструється термопарою, введеною через центр нижнього ролика, а локальна температура визначається за допомогою термофарб, що змінюють колір у певному температурному інтервалі.

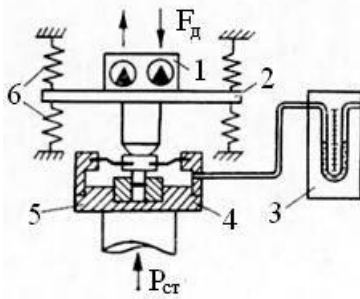


Рисунок 6.12 – Схема вібраційних випробувань

Результати вібраційних випробувань подають у вигляді кривої розкладання порохів і палива в координатах тиск продуктів розкладання (P_p) під час випробування (τ) від величин статичного навантаження ($P_{ст}$), частоти (ω) й амплітуди (A) коливань вібратора.

6.3.2 Визначення чутливості порохів і палива до удару

Суть методу полягає в скиданні вантажу на зразок пороху або палива поміщеного, в спеціальний прилад [23].

Випробування проводять на копрі з вантажем, що вертикально падає, К-44-П, жорстко встановленому на основі.

Підготовка зразка до випробування

Зразок пороху або палива подрібнюють і просіюють на ситах до потрібної фракції.

Спорядження приладів

У напрямні муфти зі вставленими нижніми роликками (рис. 6.11 а) поміщують наважку пороху або палива у кількості 0,048–0,050 г. Після насипання пороху в отвір кожної з напрямних муфт уставляють верхній ролик, злегка повертають його навколо своєї осі для попереднього розрівнювання наважки.

Проведення випробування

Випробування проводять на приладі К-44-П (рис. 6.8) скиданням вантажу масою 10 кг із висоти 250 мм.

Прилад із наважкою аналізованого пороху або палива поміщають на ковадло копра. Потім вантаж установлюють і фіксують на необхідній висоті, і натисканням на кнопку скидають вантаж на верхній ролик приладу. Після удару вантаж автоматично фіксується після підскоку спеціальним механізмом для запобігання повторного удару по ролику. Під час цього фіксують вибух або відмову аналізованої речовини.

За вибух прийнято вважати проби, в яких розкладання досліджуваної речовини супроводжується звуковим ефектом, виділенням пилу або розкладанням, що залишає сліди на робочій поверхні ролика у вигляді закопченості.

Після цього прилад витягують із ковадла копра і замінюють іншим приладом, після чого випробування повторюють.

Проводять по 25 паралельних випробувань.

Показник частоти вибухів X , %, розраховують за формулою

$$X = \frac{n_e}{n_{заг}} \cdot 100,$$

де n_e – кількість вибухів;

$n_{заг}$ – загальна кількість випробувань (25 випробувань).

Результати випробування чутливості до удару піроксилінових і баліститних порохів наведені в таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 – Чутливість до удару різних порохів

Назва зразка	Кількість вибухів	Кількість відмов	Частість вибухів, %
Піроксиліновий порох, 19/1	5	20	20
Баліститний порох НБПл 40-50	25	0	100
Баліститний порох НДТ-3 18/1 тр.	18	7	72
Баліститний порох ДГ-3 18/1 тр.	15	10	60

6.3.3 Визначення чутливості порохів і палива до тертя ударного характеру

Визначення відносної чутливості до тертя порохів і палива на приладі К-44-Ш (рис. 6.9) відбувається таким чином. У роликовий прилад (рис. 6.11 а) між торцями роликів поміщають наважку пороху або палива масою 0,02 г, взяту з точністю до 0,002 г, і рівномірно розподіляють між торцевими робочими поверхнями обертання верхнього ролика навколо осі вправо і вліво без значних зусиль.

Потім роликовий прилад із наважкою ставлять на полицку і проштовхують через спеціальне вікно в корпусі приладу на подавач. Після цього подаванням масла в гідравлічний прес піднімається плунжер. Останній тисне на пуансон, який за допомогою пружини піднімає подавач із роликовим приладом до упору ролика у верхній упорний ролик, упресований у кріпильний фланець. У такому положенні проводять пресування до потрібного тиску, що фіксується манометром.

Не знімаючи тиск із наважки, поворотом руків'я знімача вліво повністю відбувається опускання напрямної муфти до звільнення наважки досліджуваного пороху або палива. Під час цього пружина пуансона, стискаючись, дає можливість опускатися подавачу разом із муфтою роликового приладу. Таким чином, верхній ролик, наважки і частина нижнього ролика виявляються піднятими вище від верхнього зрізу муфти.

У разі високого тиску руків'я може не повертатися, тоді після запресовування до заданого тиску необхідно знизити тиск до 3 000–4 000 кгс/см², повернути руків'я і знову запресувати до заданого тиску.

Після цього ударник підводиться ударним кінцем до бічної поверхні верхнього ролика і натисканням на руків'я шептала звільняється маятник із вантажем, установлений на заданий кут.

Під час падіння маятника його вантаж, ударяючись об голівку ударника, проштовхує його до упору в напрямну ударника. Ударник, переміщаючись, зрушує верхній ролик по шару пороху

або палива щодо нижнього ролика на певну завжди постійну величину, яка дорівнює 1,5 мм.

Таким чином, наважка, затиснена між роликами в тонкому шарі, піддається зовнішньому тертю. Під час цього фіксується вибух або відмова випробуваної речовини.

За вибух вважають проби, в яких розкладання випробуваної речовини супроводжується звуковим ефектом, виділенням пилу або розкладанням, що залишає сліди на робочій поверхні ролика у вигляді закопченості.

Після випробування маятник повертається в первинне положення, де утримується храповиком, зачепленим за допомогою рухливого зуба за шептало.

Потім опускається плунжер зняттям тиску в пресі, що досягається поворотом штурваліка голчастого клапана, внаслідок цього пружина пуансона, розтискаючись, опускає пуансон, верхній кінець якого виходить із прямої муфти роликів приладу.

Подавач роликів приладу разом із ним повертається під дією власної ваги в первинне положення.

Роликовий прилад натисканням на виштовхувач переміщується з подавача на полицку, витягується з корпусу приладу і замінюється наступним роликів приладом, після цього випробування повторюють.

При кожному зусиллі нормального притискання і відповідному йому куті скидання маятника проводять по 25 паралельних випробувань.

Розрахунок частоти вибухів X , %, проводять за формулою

$$X = \frac{n_e}{n_{заг}} \cdot 100,$$

де n_e – кількість вибухів;

$n_{заг}$ – загальна кількість випробувань (25 випробувань).

Потім зусилля нормального притискання змінюється і знову проводять 25 паралельних випробувань і т. д. до повної побудови кривої частоти вибухів у координатах: частість вибухів, %, – тиск нормального притискання, кгс/см².

Результати випробування чутливості до тертя ударного характеру піроксилінових і баліститних порохів наведені в таблиці 6.3.

Таблиця 6.3 – Чутливість до тертя ударного характеру різних порохів

Назва зразка	Тиск притискання, кгс/см ²	Частість вибухів, %
Баліститний порох ДГ-4	2 420	48
Баліститний порох НДТ-3 18/1 тр.	2 420	20
Піроксиліновий порох 18/1 тр.	1 815	56
Баліститне паливо РСИ-12К	2 662	20

РОЗДІЛ 7 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДОПОГЛИНАННЯ

Полімери поглинають воду. Вміст вологи в полімерах може призвести до зміни розмірів або таких властивостей, як опір електроізоляції, електричні втрати діелектриків, механічної міцності та зовнішнього вигляду.

Для порохів і палив негативним чинником є міграція вологи всередину порохових елементів з атмосферного повітря під час розгерметизації боєприпасів або при зберіганні в негерметичній тарі. Волога чинить пластифікувальну дію на нітрати целюлози і призводить до зниження в'язко-пружних і міцнісних властивостей, а також знижує температуру механічного склування порохів і палива, що негативно позначається на їх експлуатаційних характеристиках. Крім того, відомо, що волога збільшує швидкість хімічного розкладання нітратів целюлози і багатоатомних спиртів.

Визначення водопоглинання полімерів певних розмірів здійснюється за допомогою занурення зразка у воду на заданий проміжок часу і за заданої температури. Результати вимірювань виражають або в міліграмах поглиненої води, або як відсоток збільшення маси. Порівняти водопоглинання різними полімерами можна лише тоді, коли випробовувані зразки ідентичні за розмірами і перебувають в однаковому фізичному стані.

Випробовувані зразки заздалегідь піддають сушінню за 50 °С впродовж 24 год, охолоджують до кімнатної температури і зважують, перш ніж занурити у воду заданої температури на заданий проміжок часу [24].

Водопоглинання полімерів досліджується в різних варіантах:

– за 23 °С – зразки поміщають у посудину з дистильованою водою за температури 23 °С, через 24 год зразки осушують і зважують;

– за 100 °С – зразки поміщають у киплячу воду на 30 хв, охолоджують упродовж 15 хв у воді за температури 23 °С і зважують;

- до насичення – зразки занурюють у воду за температури 23 °С до їх повного насичення водою;
- за вологості повітря 50 % – зразки витримують в атмосфері повітря з вологістю 50 % впродовж 24 год, потім зважують.

Водопоглинання можна виразити як:

- масу поглиненої води;
- масу поглиненої води на одиницю площі поверхні;
- відсоток поглиненої води щодо маси випробовуваного зразка.

Таблиця 7.1 – Рівноважний вологовміст і гігроскопічність порохів і палива [2]

Порохи і паливо	Рівноважний вологовміст за відносної вологості повітря, %			Гігроскопічність, %
	20 %	65 %	90 %	
Піроксилінові гарматні	0,35	1,20	2,15	1,80
Піроксилінові гвинтівкові	0,30	1,00	1,70	1,40
Баліститні склади	0,05 – 0,14	0,35 – 0,58	0,65 – 1,00	0,60 – 0,85
Димний порох	–	–	–	Не більше ніж 1,5

За В. П. Зеленським [2], вологовбирання порохів і палива часто виражається показником гігроскопічності, яку оцінюють величиною різниці рівноважного вологовмісту, що досягається під час насичення пороху за двох значень відносної вологості повітря (20 і 90 %) і за сталої температури 20 °С:

$$G = W_{90} - W_{20},$$

де G – гігроскопічність, %;

W_{90} , W_{20} – рівноважний вологовміст за відносної вологості повітря 90 і 20 % відповідно, %.

Рівноважні вологовмісти і гігроскопічність деяких порохів і палива наведені в таблиці 7.1.

7.1 Визначення гігроскопічності піроксилінових порохів

Визначення ґрунтується на вимірюванні двох величин:

– кількості вологи, що поглинається порохом під час досягнення сорбційної рівноваги в умовах 90 % відносної вологості повітря в ексікаторі;

– кількості вологи, що міститься в пороху до початку випробувань і що втрачається порохом за практично нульової відносної вологості повітря в ексікаторі.

Підготовка до аналізу

Зернисті порохи перед випробуванням не подрібнюють, а трубчасті порохи подрібнюють до частинок розміром від 10 до 15 мм, не порушуючи структури пороху.

Ексікатори із сірчаною кислотою і лабораторні ваги повинні бути в одному і тому самому приміщенні, якомога ближче один від одного. У приміщенні для випробувань температура повітря може коливатися впродовж загального періоду випробування від 20 до 30 °С.

Перед початком випробувань пришліфовані частини ексікатора змащують тонким шаром вазеліну.

Для створення практично нульової відносної вологості повітря в ексікатор заливають концентровану сірчану кислоту за температури 20 °С з густиною від 1,830 до 1,835 г/см³ або гліцерин із густиною 1,256–1,266 г/см³.

Для створення 90 % відносної вологості повітря в ексікатор заливають розчин сірчаної кислоти з масовою часткою 17,3 % за температури 20 °С з густиною 1,114–1,124 г/см³ або водний розчин гліцерину з масовою часткою 30 % за температури 20 °С з густиною 1,067–1,077 г/см³. Кількість залитої в ексікатор сірчаної кислоти або гліцерину становить приблизно від 0,5 до 1,0 дм³ залежно від розмірів ексікатора.

Відносна вологість повітря в ексікаторі контролюється опосередковано, шляхом вимірювання густини кислоти або

гліцерину за допомогою ареометра не рідше ніж один раз на 2 місяці.

Бюкси нумерують і сушать у сушильній шафі за температури від 95 до 100 °С впродовж 2 год. Потім їх охолоджують впродовж 30 хв в ексікаторі з хлоридом кальцію і зважують.

Проведення аналізу

Наважку порошу масою ($10,0 \pm 0,1$) г, але не менше ніж 10 зерен, поміщають у бюкс із відомою масою і зважують.

Від випробовуваного порошу беруть одночасно наважки в чотири бюкси. Бюкси з наважками порошу одночасно поміщають в ексікатори з нульовою і 90 % відносною вологістю повітря. У кожен ексікатор поміщають два бюкси з паралельними пробами.

Після закінчення завантаження кришки бюксів відкривають і ексікатор (закритий) залишають до досягнення сорбційної рівноваги. Зважування бюксів із порохом проводять один раз на добу до досягнення сорбційної рівноваги. Досягнення сорбційної рівноваги визначають за методом, якщо під час двох послідовних зважувань зміна маси бюксів із порохом не перевищує 0,0010 г або ж, коли змінюється напрямок зміни маси, якщо попередні зважування показали зміну маси більше ніж на 0,0010 г.

Для розрахунків застосовують середнє арифметичне значення маси з двох найбільш близьких результатів із трьох останніх зважувань.

Оброблення результатів

Гігроскопічність порохів H , %, обчислюють за формулою

$$H = A + h,$$

де A – збільшення маси порошу, що відбувається внаслідок завершення процесу адсорбції за 90 % відносною вологістю повітря, %;

h – вміст вологи в порошу до початку випробувань, %.

Обчислюють значення A і h за такими формулами

$$A = \frac{m - m_2}{m_2 - m_3} \cdot 100,$$

$$h = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \cdot 100,$$

де m – маса бюкса з порохом після досягнення постійної маси за 90 % відносної вологості повітря в ексикаторі, г;

m_1 – маса бюкса з порохом після досягнення постійної маси за нульової відносної вологості повітря в ексикаторі (над концентрованою сірчаною кислотою), г;

m_2 – маса бюкса з початковою наважкою пороху, г;

m_3 – маса бюкса, г.

За остаточний результат аналізу беруть середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень гігроскопічності, округлене до сотих часток відсотка.

РОЗДІЛ 8 ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Хімічні методи кількісного аналізу базуються на законах постійності складу, збереження маси речовини, законі еквівалентів. Хімічні методи аналізу включають гравіметричні і титриметричні методи (кисотно-основне, окиснювально-відновне, комплексометричне та осаджувальне титрування).

Кількісне співвідношення між масами реагуючих речовин виражається законом еквівалентів: хімічні елементи та їх сполуки вступають у хімічні реакції один з одним у точних масових кількостях, що відповідають їх хімічним еквівалентам. Еквівалентом називають деяку реальну або умовну частку, яка може приєднувати, вивільняти або бути якимось іншим чином еквівалентною одному іону водню в кислотно-основних реакціях або одному електрону в окисно-відновних реакціях.

У практиці титриметричного аналізу використовують розчини з нормальною концентрацією (1 моль-екв/дм³).

8.1 Гравіметрія. Загальна характеристика методу

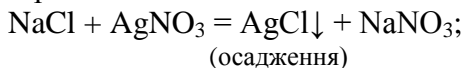
Гравіметриєю називають метод кількісного аналізу, що полягає в точному вимірюванні маси аналізованого компонента проби, виділеного у вигляді сполуки відомого складу або у формі елемента (класична назва – ваговий метод). Гравіметричний аналіз ґрунтується на законі збереження маси речовин під час хімічних перетворень. У гравіметрії використовують реакції обміну, заміщення, розкладання і комплексоутворення, а також електрохімічні процеси.

Один із прикладів гравіметричного визначення:

– аналізований компонент – Cl^- ;

– реагент – AgNO_3 ;

– рівняння і тип реакції:



– вимірювана величина – маса AgCl після висушування осаду.

Найбільш поширеним є метод осадження (рис. 8.1), під час якого наважку аналізованої речовини розчиняють і додають півтораразовий надлишок реагенту-осаджувача, дотримуючись необхідних умов осадження.

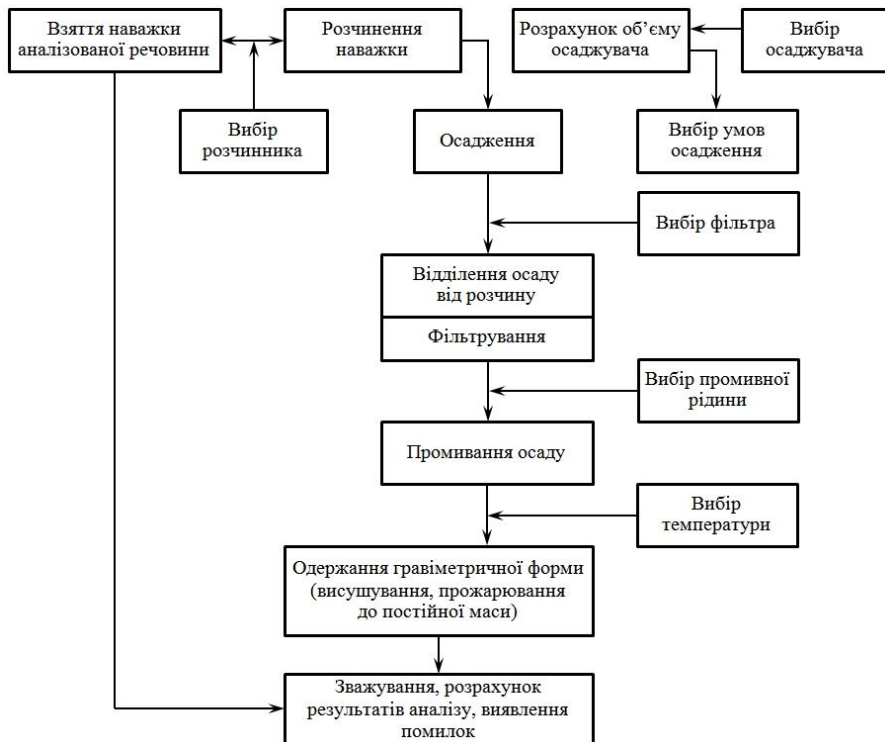


Рисунок 8.1 – Основні операції гравіметрії [25]

Отриманий осад називають осаджуваною формою. Осад відділяють від розчину (найчастіше фільтруванням), промивають, потім висушують або прожарюють, отримують гравіметричну (вагову) форму. Масу аналізованого компонента m_a , %, розраховують за формулою

$$m_a = m_b \cdot F \cdot \frac{100}{m},$$

де m_b – маса висушеної (прожареної) речовини;

F – гравіметричний фактор, який визначається за хімічною формулою гравіметричної форми;

m – наважка аналізованої речовини.

Гравіметричний фактор (аналітичний множник, фактор перерахунку) обчислюють як відношення молекулярної маси аналізованого компонента до молекулярної маси гравіметричної форми з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

– аналізований компонент – Al;

– гравіметрична форма – Al_2O_3 ;

– гравіметричний фактор – $F_{\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{2M_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{2 \cdot 27}{102} = 0,53$.

8.1.1 Визначення графіту (сажі) в піроксилінових порохах

Метод ґрунтується на розкладанні зразка пороху 10 % водним розчином гідроксиду натрію, фільтруванні та висушуванні залишку до постійної маси.

Підготовка до аналізу

Підготовка азбесту

Зважують від 48 до 52 г азбесту і поміщають його в колбу, в яку заздалегідь заливають 1 000 cm^3 дистильованої води. Колбу поміщають на електроплитку, доводять вміст до кипіння і продовжують кип'ятити впродовж 10 хв. Колбу знімають з електроплитки, дають вмісту відстоятися впродовж 3 хв і декантують каламутний водний розчин. Знову в колбу заливають 1 000 cm^3 дистильованої води, колбу поміщають на електроплитку і повторюють кип'ятіння, відстоювання і декантацію.

До промитого таким чином азбесту додають 300 cm^3 10 % розчину гідроксиду натрію і кип'ятять впродовж 20 хв. Розчин після кип'ятіння декантують, знову додають 300 cm^3 10 % розчину гідроксиду натрію і повторюють операції кип'ятіння і декантації.

Азбест, відмитий водою і розчином гідроксиду натрію, фільтрують на лійці Бюхнера, промиваючи дистильованою

водою, нагрітою до кипіння, до нейтральної реакції промивних вод (проба з індикатором метиловим оранжевим).

Підготовка фільтрувального тигля

Азбестом, застосовуючи слабке відсмоктування, наповнюють з ущільненням фільтрувальний тигель. Товщина шару азбесту в тиглі повинна становити від 5 до 6 мм.

Тигель з азбестом промивають дистильованою водою, нагрітою до кипіння, і сушать за температури від 110 до 120 °С впродовж 3 год. Висушений фільтрувальний тигель охолоджують в ексикаторі впродовж 30 хв і зважують із точністю до четвертого десяткового знака.

Проведення аналізу

Наважку порошу масою ($5,0000 \pm 0,2000$) г поміщають у конічну колбу місткістю 250 см³ і заливають від 70 до 80 см³ 10 % водного розчину гідроксиду натрію. Колбу з умістом накривають скляною лійкою, поміщають на електроплитку і нагрівають до повного розкладання порошу. Потім лійку знімають, додають до колби 10 см³ дистильованої води, нагрітої до кипіння, і продовжують кип'ятити ще 45–50 хв. Одержаний розчин фільтрують за допомогою водоструминного насоса через підготовлений раніше фільтрувальний тигель. Колбу обполіскують три – чотири рази нагрітою до кипіння дистильованою водою, зливаючи її у фільтрувальний тигель. Вміст тигля ретельно промивають дистильованою водою, нагрітою до кипіння, до нейтральної реакції промивних вод. Перевіряють реакцію промивних вод з індикатором метиловим оранжевим.

Залишок на фільтрувальному тиглі промивають 20–40 см³ ацетону і сушать за температури 110–120 °С упродовж 1,5 год, потім охолоджують в ексикаторі впродовж 30 хв, і зважують з точністю до четвертого десяткового знака.

Один і той самий фільтрувальний тигель із вкладеним у нього азбестом допускається використовувати для аналізу трьох зразків порошу. Потім азбест видаляють, стінки фільтрувального тигля протирають ватою, промивають тигель дистильованою водою, нагрітою до кипіння і сушать.

Оброблення результатів

Масову частку графіту X , %, обчислюють за формулою

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100,$$

де m – маса пороху, г;

m_1 – маса фільтрувального тигля з азбестом і графітом, г;

m_2 – маса фільтрувального тигля з азбестом, г.

Проводять два паралельні визначення, за результатами яких виводять середнє арифметичне, округлене до другого десяткового знака.

8.2 Титриметричні методи аналізу

Титриметричні методи аналізу (раніше об'ємні) ґрунтуються на реєстрації маси реагенту, що витрачається на реакцію з аналізованою речовиною.

Реагент (титрант) додають до аналізованого розчину або в твердому вигляді, або, найчастіше, у вигляді розчину з точно відомою концентрацією реагенту. Можна вимірювати масу витраченого титранту, зважуючи посудину з досліджуваним розчином і реагентом, що додається (гравіметричне титрування), або об'єм титранту, витраченого на титрування. В останньому випадку масу титранту m виражають через його об'єм за формулами

$$m = T \cdot V \text{ або } m = C_H \cdot V \cdot E / 1000,$$

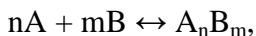
де T – титр розчину титранту, г/см³;

V – об'єм розчину титранту, см³;

C_H – нормальна концентрація розчину титранту, моль-екв/дм³;

E – еквівалент титранту, г/моль-екв.

Титрант додають до точно відміряного об'єму аналізованого розчину невеликими порціями. Після додавання кожної нової порції титранту в системі, що описується рівнянням хімічної реакції, встановлюється рівновага



де А – аналізована речовина;

В – титрант;

n і m – стехіометричні коефіцієнти.

У міру проходження реакції рівноважні концентрації аналізованої речовини і титранту зменшуються, а рівноважні концентрації продуктів реакції збільшуються. Якщо буде витрачена кількість титранту, еквівалентна кількості титрувальної речовини, реакція закінчується. На практиці фіксують «точку закінчення реакції», яка якоюсь мірою наближення відповідає точці еквівалентності. У хімічних методах аналізу її фіксують візуально за помітним аналітичним ефектом (зміні забарвлення розчину, випадінню осаду), що викликається однією з початкових сполук, продуктів реакції або спеціально введених у систему речовин – індикаторів. У фізико-хімічних методах аналізу кінцеву точку визначають за різкою зміною вимірюваного фізичного параметра – рН, потенціалу, електричної провідності і т. д.

У титриметрії розрізняють пряме, зворотне, непряме титрування.

У прямому способі титрування аналізований компонент А безпосередньо реагує із стандартним розчином В. Якщо таке неможливе, то застосовують зворотне або непряме титрування. Для цього до аналізованої речовини додають допоміжний реагент – вторинний стандарт, що вступає в реакцію з аналізованою речовиною. У способі зворотного титрування речовину В беруть у надлишку, а залишок, що не прореагував, титрують вторинним стандартом. У методах непрямого титрування із стандартним розчином взаємодіє продукт реакції.

Титриметричні методи поділяють за типом реакції, що є основою методу, на чотири великі групи:

- 1) методи окисно-відновного титрування (титрант KMnO_4 – перманганатометрія);
- 2) методи комплексометричного титрування (титрант ЕДТА, трилон Б – трилонометрія);

3) методи осаджувального титрування (титрант AgNO_3 – аргентометрія);

4) методи кислотно-основного титрування (титрант кислота – ацидиметрія; титрант основа – алкаліметрія).

8.2.1 Визначення сульфату калію в піроксилінових порохах

Метод ґрунтується на розчиненні пороху в ацетоні, центрифугуванні сульфату калію, розчиненні його в дистильованій воді з подальшим титруванням одержаного розчину розчином хлориду барію.

Метод поширюється на порох із масовою часткою сульфату калію до 10 % мас.

Підготовка до аналізу

Приготування розчину хлориду барію

Розчин хлориду барію з концентрацією C_n ($1/2 \text{ BaCl}_2$), що дорівнює $0,05$ моль-екв/дм³, готують таким чином: $5,21$ г хлориду барію, зваженого з точністю до четвертого десяткового знака, поміщають у мірну колбу місткістю 1 дм³, розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм розчину дистильованою водою за температури (20 ± 1) °С до мітки.

Для визначення поправкового коефіцієнта титрованого розчину хлориду барію беруть $0,1$ г сульфату калію, висушеного до постійної маси за температури (130 ± 2) °С, зваженого з точністю до четвертого десяткового знака, поміщають у конічну колбу, додають 10 см³ дистильованої води і збовтують до повного розчинення. Потім додають три краплі розчину алізаринового червоного С. Якщо розчин набув рожевого кольору, його обережно, краплями, нейтралізують оцтовою кислотою до набрання забарвлення жовтого кольору.

До цієї ж колби додають 1 см³ оцтової кислоти, 10 см³ етилового спирту і вміст колби титрують розчином хлориду барію до переходу жовтого забарвлення розчину в рожеве.

Поправковий коефіцієнт розчину хлориду барію K обчислюють за формулою

$$K = \frac{m}{0,004356 \cdot V},$$

де m – маса наважки сульфату калію, г;

0,004 356 – кількість сульфату калію, що точно відповідає 1 см³ розчину хлориду барію, концентрації C_n (1/2 BaCl₂), що дорівнює 0,05 моль-екв/дм³, г/см³;

V – об'єм розчину хлориду барію, витрачений на титрування, см³.

Проведення аналізу

Близько 1 г порошу, зваженого з точністю до четвертого десяткового знака, поміщають у конічну колбу, додають 50 см³ ацетону і збовтують до повного розчинення порошу.

Розчин частинами переливають у пробірку, що входить у комплект центрифуги, і центрифугують близько 5 хв. Центрифугат (рідина після центрифугування) обережно зливають, залишаючи в пробірці 1–3 см³ розчину. Цю операцію повторюють кілька разів до закінчення центрифугування усього розчину. Потім колбу двічі – тричі промивають 10–15 см³ ацетону, зливають його в ту саму пробірку і знову центрифугують.

Центрифугат обережно зливають, залишаючи в пробірці 1–3 см³ розчину. Цей розчин випаровують на водяній бані за температури 70–80 °С.

Сульфат калію, що залишився на дні пробірки, розчиняють дистильованою водою (об'ємом не менше ніж 50 см³), нагрітою до температури 70–80 °С, і зливають у конічну колбу, в якій містився ацетоновий розчин порошу. Вміст колби охолоджують до температури (20 ± 5) °С.

До одержаного розчину додають три краплі розчину алізаринового червоного С. Якщо розчин набув рожевого кольору, то його обережно, краплями, нейтралізують оцтовою кислотою до набрання забарвлення жовтого кольору. До колби додають 1 см³ оцтової кислоти, 10 см³ етилового спирту і вміст колби титрують з бюретки розчином хлориду барію до переходу жовтого забарвлення розчину в рожеве.

Оброблення результатів

Масову частку сульфату калію X , %, обчислюють за формулою

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0,004356 \cdot 100}{m},$$

де V – об'єм розчину хлориду барію, витрачений на титрування, см^3 ;

K – поправковий коефіцієнт розчину хлориду барію;

0,004 356 – кількість сульфату калію, що точно відповідає 1 см^3 розчину хлориду барію, концентрації C_n ($1/2 \text{ BaCl}_2$), що дорівнює $0,05 \text{ моль-екв/дм}^3$, г/см^3 ;

m – маса наважки пороху, г.

За результат аналізу беруть середнє арифметичне двох паралельних визначень, обчислене з точністю до сотих часток відсотка.

Список літератури

1. Клименко Г. К. Методы испытания порохов / Г. К. Клименко. – Москва : Гос. изд. Оборонной промышленности, 1941. – 299 с.
2. Зеленский В. П. Эксплуатационные свойства порохов и зарядов / В. П. Зеленский. – Пенза, 1975. – 358 с.
3. Bergmann E. Zur Prüfung der Stabilität von Nitrozellulose / E. Bergmann, A. Junk // Zeitschrift für angewandte Chemie, II. – 1904. – P. 982, 1018, 1074.
4. Bullock D. J. A Simple Viskosimetric Test for Number Average and Weight Average Molecular Weight of 12.6 % Pyro Nitrocellulose / D. J. Bullock // Propellants and Explosives. – 1980. – № 5. – P. 125–128.
5. Freeman E. S. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate / E. S. Freeman, B. Carroll // Journal of Physical Chemistry. – 1958. – Vol. 62. – P. 394.
6. Microcalorimetric and Chemical Studies of Propellants / P. Guillaume, M. Rat, S. Wilker, G. Pantel // Proceedings 29th International Annual Conference of ICT. – June 30 – July 3, 1998. – Karlsruhe, Germany. – P. 133.
7. Bohn M. A. NC-based energetic materials – stability, decomposition, and ageing / M. A. Bohn // Presentation on the Meeting: “Nitrocellulose – Supply, Ageing and Characterization”. – April 24 to 25, 2007. – AWE, Aldermaston, England. – 129 p. – P. 81–82.
8. Druet L. A review of stability test methods for gun and mortar propellants, II: Stability testing and surveillance / L. Druet, M. Asselin // Journal of Energetic Materials. – 1988. – Vol. 6, No. 3–4. – P. 215–254.
9. Lurie B. Kinetics and mechanism of the single and double base propellant decomposition at relatively low temperatures / B. Lurie // Proceedings of the FINNEX 2002 seminar, 9–11 September 2002. – Kittilä, Levi, Lapland, Finland, 2002. – P. 6–17.

10. РТМ А 5550-73. В/ч 64176. Руководящий технический материал. Характеристика условий эксплуатации и учет их при испытаниях специзделий на сохраняемость. – Москва : Военное изд-во МО СССР, 1974. – 105 с.

11. Глосарій термінів з хімії / Й. Опейда, О. Швайка; Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. – Донецьк : Вебер, 2008. – 758 с.

12. MIL-STD-286C. w/Change 2. Propellants, solid: sampling, examination and testing. Method 209.10.1 Nitrocellulose (Infrared method). – 2010. – 2 p.

13. MIL-STD-286C. w/Change 2. Propellants, solid: sampling, examination and testing. Method 201.4.2 Diphenylamine and Ethyl Centralite in Admixture or Separately (Steam distillation spectrophotometric method). – 2010. – 4 p.

14. Вяхирев Д. А. Руководство по газовой хроматографии : учеб. пособие / Д. А. Вяхирев, А. Ф. Шушунова. – Москва : Высшая школа, 1975. – 302 с.

15. ОСТ В 84-2288-86. Пороха пироксилиновые. Метод определения массовой доли дифениламина, камфары, этилового спирта, этилового эфира. – Вновь разраб. – Введ. 01.04.87. – Москва : Изд-во стандартов, 1987. – 16 с.

16. Сычев С. Н. Методы совершенствования хроматографических систем и механизмы удерживания в ВЭЖХ : монография / С. Н. Сычев. – Орел, 2000. – 212 с.

17. Environmental application. Analysis of explosives by liquid chromatography. – Restek Corporation, 2009. – 4 p.

18. Reich E. Thin Layer Chromatography / E. Reich, V. Wildmer // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – Willey, 2012. – 17 p.

19. Borusiewicz R. TLC as a screening technique in the analysis of explosives – development of a new analytical procedure / R. Borusiewicz, S. Lerg // Problems of Forensic Sciences. – 2010. – Vol. LXXXI. – P. 114–126.

20. Холево Н. А. Чувствительность взрывчатых веществ к удару / Н. А. Холево. – Москва : Машиностроение, 1974. – 136 с.

21. Холево Н. А. Новые данные о чувствительности конденсированных взрывчатых веществ к механическому удару / Н. А. Холево // Труды КХТИ. – 1946. – № 10. – С. 91–106.

22. Логинов Н. П. Возбуждение взрыва и кинетика разложения ВВ при вибрационных воздействиях / Н. П. Логинов, С. М. Муратов, Н. К. Назаров // Физика горения и взрыва. – 1976. – Т. 12, № 3. – С. 410–413.

23. ГОСТ 4545-88. Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к удару. – Введ. 01.07.89. – Москва : Изд-во стандартов, 1988. – 14 с.

24. ГОСТ 4650-2014. Пластмассы. Методы определения водопоглощения. – Введ. 01.03.15. – Москва : Стандартиформ, 2014. – 19 с.

25. Посыпайко В. И. Химические методы анализа : учеб. пособие / В. И. Посыпайко, Н. А. Козырева, Ю. П. Логачева. – Москва : Высш. шк., 1989. – 448 с.

Навчальне видання

**Буллер Михайло Фридрихович,
Роботько Валерій Анатолійович**

**МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ВИПРОБУВАННЯ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

Навчальний посібник

Художнє оформлення обкладинки М. Ф. Буллера
Редактори: Н. З. Клочко, С. М. Симоненко
Комп'ютерне верстання В. А. Роботька

Формат 60×84/16. Ум.-друк. арк. 7,91. Обл.-вид. арк. 6,85. Тираж 300 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40002
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.