

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 21 – 27

**Z.A.Mansurov¹, M.I.Tulepov¹, Y.V.Kazakov¹, Sh.E.Gabdrashova¹,
D.A.Baiseitov¹, S.Tursynbek¹, Alan B.Dalton²**¹Al-Farabi Kazakh National University, 050040, Almaty, Kazakhstan²University of Surrey, Department of Physics, Guildford, Surrey GU27XH, United KingdomE-mail: esenjolovna_sh@mail.ru**PYROTECHNIC DELAY COMPOSITION BASED
ON MODIFIED COMPONENTS**

Abstract. Currently, the development of new energy-materials and methods to improve their effectiveness is an important direction in improving special technique. Heterogeneous metallized condensed systems are the basis of most pyrotechnic compositions used in science and technology, and thus improving the efficiency of such systems is the actual scientific and technical problem. One of the most effective ways of obtaining such systems may be an increase in the completeness of the use of components of pyrotechnic compositions by modifying their surface, such as surface modification of metallic fuels. Using the methods of mechano-chemical modification of heterogeneous condensed systems components can actively influence the process of combustion and improve their effectiveness and completeness of use. Delay pyrotechnic composition based on modified mixture consisting of a polymer and metal powder, ammonium nitrate, epoxy resins and barium chromate was developed. In developing the recipes composition is determined by the ratio between the oxidant and fuel, which achieves stable combustion at low speed. Barium chromate was taken as a inhibitor component and was added to composition for reducing burning rate. The mixture was molded and subjected for drying at temperature 25°C for 168 hours. Flash point of composition was determined by the contact method of determining temperature, it is 320°C. Developed delay composition has good properties.

Keywords: combustion, modification, polymer, delay composition.**З.А. Мансуров¹, М.И. Тулепов¹, Ю.В. Казаков¹, Ш.Е. Габдрашова¹,
Д.А. Байсейтов¹, С. Турсынбек¹, Алан Б. Дальтон²**¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040, Алматы, Казахстан;²Суррейский университет, Физический факультет, Гилдфорд, Суррей GU27XH, Великобритания**ПИРОТЕХНИЧЕСКИЙ ЗАМЕДЛИТЕЛЬНЫЙ СОСТАВ
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОНЕНТОВ**

Аннотация. В настоящее время разработка новых энергонасыщенных материалов и методов повышения их эффективности является важным направлением в совершенствовании специальной техники. Гетерогенные металлизированные конденсированные системы представляют собой основу большинства пиротехнических составов, используемых в науке и технике, и поэтому повышение эффективности таких систем представляет актуальную научно-техническую задачу. Одним из эффективных путей получения таких систем может являться увеличение полноты использования компонентов пиротехнических составов за счёт модификации их поверхности, в частности модификации поверхности металлических горючих. Используя методы механохимической модификации компонентов гетерогенных конденсированных систем, можно активно воздействовать на процесс их горения и повышать их эффективность и полноту использования. Был разработан пиротехнический замедлительный состав на основе модифицированной смеси, состоящий из полимера и порошка металла, аммиачной селитры, эпоксидной смолы и хромата бария. При разработке рецептур состава определялось такое соотношение между окислителем и горючим, при котором достигалось устойчивое горение с малой скоростью. В качестве замедлителя и для снижения

скорости горения в состав был введен хромат бария. Смесь формовали и подвергли сушке при температуре 25°C в течение 168 часов. Контактным методом определения температуры была выявлена температура вспышки состава, которая равна 320°C. Разработанный замедлительный состав обладает приемлемыми свойствами.

Ключевые слова: горение, модификация, полимер, замедлительный состав.

Модификация компонентов является одним из перспективных направлений, позволяющих создавать конкурентоспособную продукцию в области пиротехники и в сфере производства изделий оборонного и народно-хозяйственного значения. Также позволяет оказать существенное влияние на свойства компонентов и на характеристики композиций на их основе. Целенаправленно воздействуя на свойства компонентов, можно существенно улучшить характеристики композиций.

Принцип механического измельчения с механодеструкцией полимеров широко используется в настоящее время для переработки полимерных отходов с целью придания им второй жизни в новых полимерных изделиях [1-3]. Механодеструкция полимеров сопровождается обычно выделением летучих продуктов, регистрируемых хроматографическим и масс-спектрометрическим методами. Для механодеструкции некоторых полимеров характерны реакции передачи нейтрона и распада вторичных радикалов. При упругом деформировании полимера вероятность распада вторичных радикалов увеличивается, появляется возможность развития деструкции по цепному механизму [4-5].

Для улучшения свойств замедлительных составов применяются модифицированные полимерные композиты. Пиротехнические замедлительные составы предназначены для обеспечения временных задержек в пиротехнических средствах различного назначения, системах пировавтоматики ракетно-космической техники, боеприпасах, в промышленных средствах инициирования, электродетонаторах замедленного действия [6-10], также широко используются для снаряжения взрывательных устройств, для снаряжения замедлительных узлов средств инициирования при проведении взрывных работ в горнорудной и угледобывающей отраслях промышленности [11-16].

Экспериментальная часть

В настоящее время в качестве замедлительных составов с большими временами замедления широкое распространение получили составы на основе хроматов [17]. Нами исследовался состав, который содержит в качестве окислителя хромат бария, дополнительный окислитель порошкообразная аммиачная селитра, а в качестве горючего полиэтилентерефталат и магний, горючее связующее –эпоксидная смола.

Состав готовили на 100 грамм, формовали и подвергли сушке при температуре 25°C в течение 168 часов. Горение состава изучали в реакторе для сжигания при атмосферном давлении. Температуру горения определяли с помощью оптического пирометра.

Для проведения экспериментальных исследований образцы замедлительных составов запрессовывались в картонные патроны внутренним диаметром 2,6 см и высотой 10 см с помощью гидравлического пресс инструмента в несколько запрессовок для достижения равномерной плотности заряда.

Результаты и обсуждения

Модификация полимеров позволяет регулировать свойства изделий в самом широком спектре применений, получая изделия с комплексом свойств и качеством, необходимым потребителям, которые соответствуют современному мировому уровню [18].

В работе приведены результаты исследований по влиянию ТФМХМ смеси магниевого порошка с полиэтилентерефталатом. Механохимическая модификация осуществлялась в аппарате, способный оказывать на вещество или смесь веществ ударное или истирающее воздействие (шаровая мельница). Активация процессов химического взаимодействия поверхности модифицируемого компонента и модификатора происходила при попадании частиц этих веществ в зону действия мелющих тел или устройств. Положительным моментом этого процесса является то, что механическое воздействие сопровождается интенсивным перемешиванием. Механохимической обработке подвергали смеси магниевого порошка и полиэтилентерефталата.

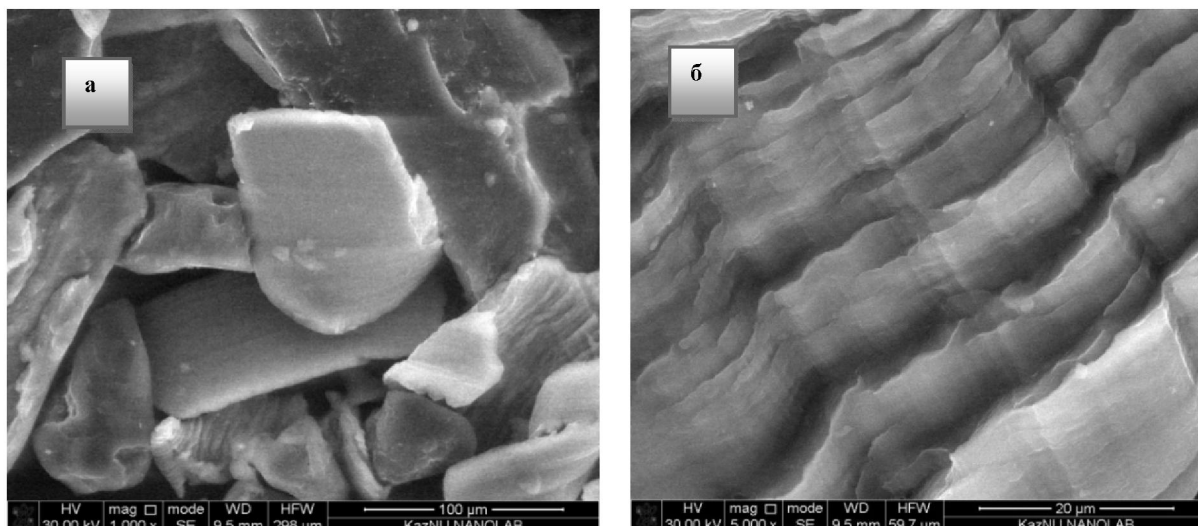


Рисунок 1 – Микрофотография частиц порошка магния, покрытых полимером

Проведенные микроскопические исследования показали, что после активации полимер находится на поверхности металла в виде пленки, как бы оболочивая его (рисунок 1).

Полученные модифицированные порошки уплотнялись до коэффициента уплотнения 0,9 в образцы диаметром 15 мм, у которых затем бронировали боковую и одну торцевую поверхности. Активность металла исследовали газовольметрическим методом, путем измерения объема выделившегося водорода при взаимодействии реагента с активным порошком металла. Содержание полимера определяли весовым методом после растворения модифицированной металлополимерной смеси в горячем растворе соляной кислоты с концентрацией 1:1.

Для сравнения были проведены исследования исходных смесей, то есть без механохимической модификации. В качестве основных критериев для оценки поведения системы были выбраны удельная поверхность и скорость горения, как характеристика, дающая достаточно объективную информацию о характере протекающих в системе процессов. Скорость горения образцов определяли по результатам фотометрирования. Результаты проведенных исследований приведены на рисунке 2.

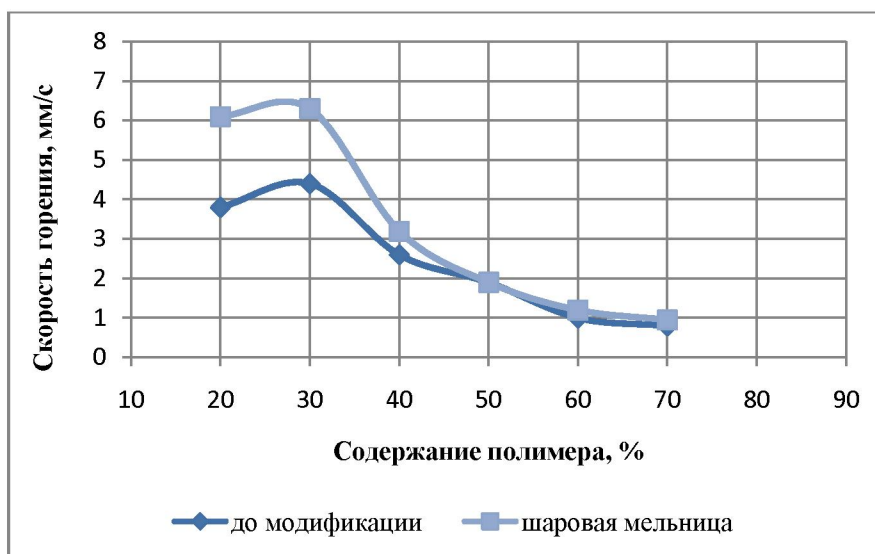


Рисунок 2 – Зависимость скорости горения от содержания полимера смеси магния с ПЭТ

Данные показывают, что скорость горения модифицированных смесей выше скорости горения не модифицированных смесей. Максимальное изменение скорости и концентрационных пределов происходит при обработке смеси магния и ПЭТ. Скорость горения в точке максимума возрастает в 0,8-1,2 раза, концентрационные пределы расширяются с 18-25% до 5-60% ПЭТ после виброобработки. На зависимости также видно, что максимумы скорости горения модифицированных смесей с ПЭТ сдвигаются относительно исходной смеси. Такой сдвиг можно объяснить тем, что в процессе модификации происходит некоторое изменение соотношения компонентов. Анализ показал, что после обработки смеси магния с 10% ПЭТ изменяется количество компонентов относительно исходной смеси.

Изменение содержания магния происходит в результате его окисления кислородом воздуха и продуктами механодеструкции полиэтилентерефталата. Известно, что термодеструкция полиэтилентерефталата [19] имеет место в температурном диапазоне 290 - 310°C. Деструкция происходит статистически вдоль полимерной цепи; основными летучими продуктами являются терефталевая кислота, уксусный альдегид и монооксид углерода. При 900°C генерируется большое число разнообразных углеводородов; в основном летучие продукты состоят из диоксида углерода, монооксида углерода и метана.

Помимо разрыва основной цепи макромолекул при механическом воздействии могут разрываться и химические поперечные связи в сетчатых полимерных структурах. Здесь механодеструкция приводит к образованию обрывков сетчатых структур, которые уже могут растворяться в растворителях полимеров [20].

Учитывая сходство термо и механодеструкции, можно предполагать, что уменьшение скорости горения модифицированных смесей на основе магния и ПЭТ при использовании вибрационной мельницы обусловлено окислением металлического горючего, т.е. продуктами механодеструкции при разрыве боковой цепи полимера. Можно предположить, что общий рост скорости горения является следствием сложных процессов протекающих при ТФМХМ, в частности, таких факторов, как уменьшение размера частиц (при малом содержании полимера), механодеструкцией полимера (уменьшение молекулярной массы), а также образованием «пленки» полимера на поверхности частиц магния (снижение диффузионного барьера при термическом превращении).

Таким образом, механохимическая обработка смесей магния и полиэтилентерефталата приводит в целом к увеличению скорости горения смесей и расширению концентрационных пределов их горючести.

Далее полученную смесь вводили в замедлительный состав на основе аммиачной селитры, эпоксидной смолы, хромата бария. При разработке рецептур состава определялось такое соотношение между окислителем и горючим, при котором достигалось устойчивое горение с малой скоростью и высокой точностью в замкнутом объеме. Соотношение компонентов состава сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Соотношение компонентов состава

Компонент	масс., %
Аммиачная селитра	20
Эпоксидная смола	30
Хромат бария	22
Mg	13
ПЭТ	15

На рисунке 3 приведена фотография процесса горения состава.

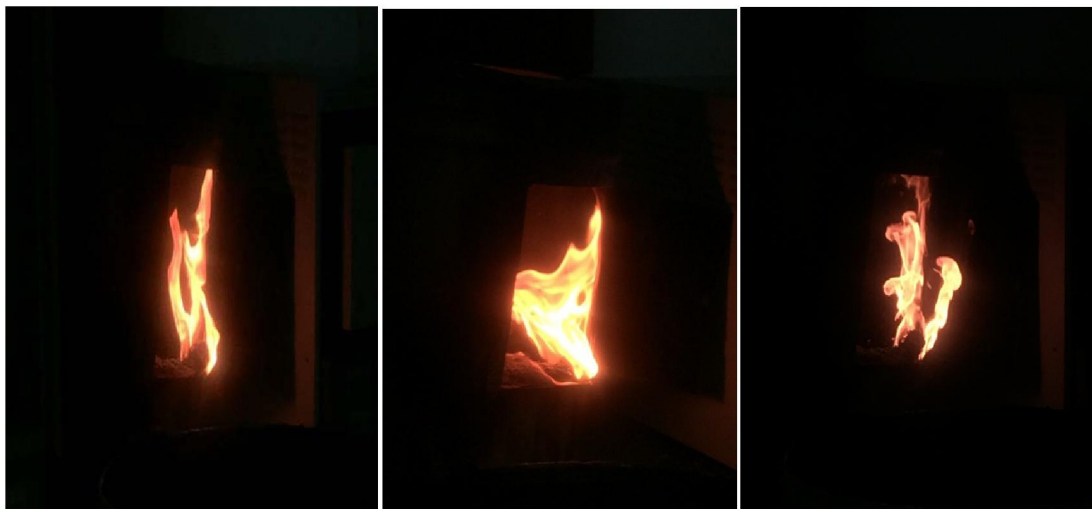


Рисунок 3 – Горение замедлительного состава

Горение состава сопровождалось ярким световым эффектом, реакция прошла энергично. Время горения составило 207 секунд. Температура процесса горения 2200°C.

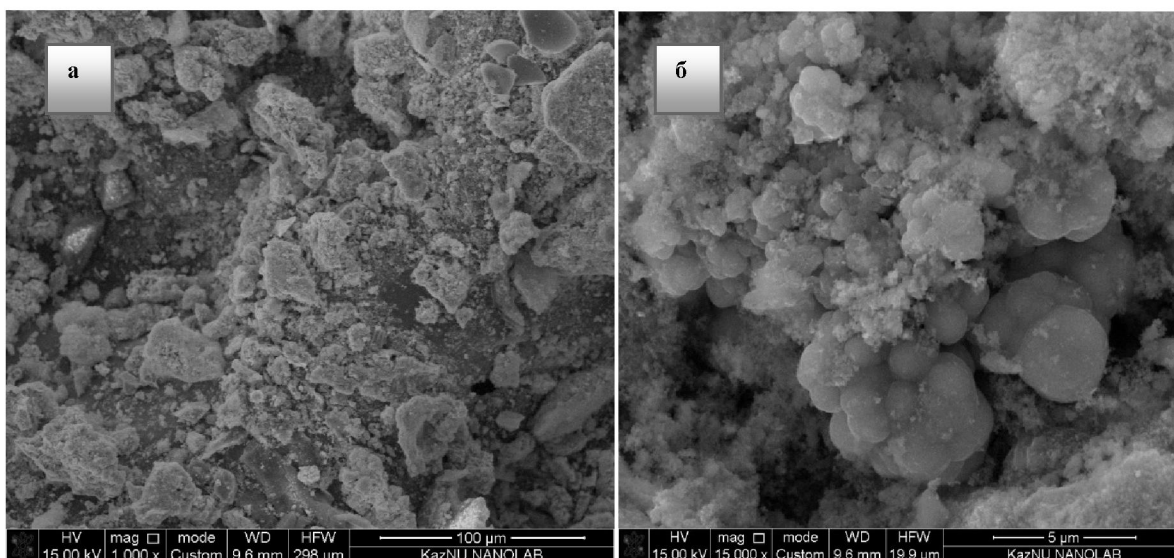


Рисунок 4 – Микрофотография замедлительного состава после горения

На рисунке 4 (а, б) видны поры и выпуклости на поверхности, повышение температуры вызывает термическое разложение органических веществ в смеси и, следовательно, количество пор и выпуклостей увеличивается.

Экспериментальные исследования подтвердили выбор в качестве горючего и одновременно связующего эпоксидную смолу являющегося реактопластом.

Контактным методом определения температуры была выявлена температура вспышки состава, которая равна 320°C.

Закключение

Нами выбран оптимальный состав на основе модифицированной смеси полиэтилен-терефталата и магния, аммиачной селитры, эпоксидной смолы и хромата бария, время горения которого составила 207 секунд на высоту 10 см. Горения состава высотой 1 м составила 2070 секунд. Газогенератор оснащенный этим замедлительным составом наиболее подходит для

применения обработки призабойной зоны нефтяных и урановых скважин. Данный состав обладает низкой чувствительностью к трению и удару, не требует специальных хранилищ и специальных машин для перевозки. Может готовиться на месте введения работ, безопасен в производстве и на всех стадиях обращения, обладает высокой физико-химической стабильностью.

Источник финансирования: МОН РК

Названия диссертации: Малогазовые пиротехнические составы для пиротехнических замедлителей и нагревателей

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Барамбойм Н.К. Механохимия полимеров - М.: Ростехиздат, 1961. – 252 с.
- [2] Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров: Учеб. для хим.-технол. вузов. — М.: Высш. шк., 1988. – 312 с.
- [3] Кауш Г. Разрушение полимеров: М.: Мир, 1981. – 440 с.
- [4] Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений — М.: Химия, 1971. — 364 с.
- [5] Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров: Учеб. пособие для вузов. — М.: Химия, 1989. — 432 с.
- [6] Шидловский А.А. Основы пиротехники: учеб. пособие - М.: Машиностроение, 1973. – 321 с.
- [7] Бабкин А.В., Велданов В.А., Грязнов Е.Ф. Средства поражения и боеприпасы: учеб. для вузов. - М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. – 984 с.
- [8] Полард Ф.Б., Арнольд Дж. Б. Вспомогательные системы ракетно-космической техники - М.: Мир, 1970. – 400 с.
- [9] Hardt A.P. Pyrotechnics. Post Falls. Idaho, USA: Pyrotechnica Publications, 2001. – 430 p.
- [10] Жуков Б.П. Энергетические конденсированные системы: Краткий энциклопедический словарь. - М.: Янус-К, 2000. – 596 с.
- [11] Замедлительный малогазовый состав: пат.2256638 Рос. Федерация. №2004105574/02; заявл.24.02.2004; опубл. 20.07.2005.
- [12] Замедлительный малогазовый состав: пат.2237646 Рос. Федерация. № 2003100267/02; заявл.04.01.2003; опубл. 10.10.2004.
- [13] Пиротехнический замедлительный состав: пат.2230725 Рос. Федерация. № 2002130433/02; заявл.12.11.2002; опубл. 20.06.2004.
- [14] Пиротехнический замедлительный состав: пат. 2184105 Рос. Федерация. № 2000120367/02; заявл.03.08.2000; опубл. 27.06.2002.
- [15] Пиротехнический замедлительный состав: пат. 2200141 Рос. Федерация. № 2001115438/02 ;заявл.08.06.2001; опубл. 10.03.2003.
- [16] Состав замедлительный: пат. 2193020 Рос. Федерация. № 2000115064/02; заявл.09.06.2000; опубл. 20.11.2002.
- [17] Типунин И.В. Вспомогательные системы ракетно-космической техники. - М.: Мир, 1970. - 304 с.
- [18] Каргин В. А. Структура и механические свойства полимеров. Избр. труды. - М.: Наука, 1979. - 451 с.
- [19] Гороховский Г.А. Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов - К.:«Наукова думка», 1972. – 152 с.
- [20] Мадякин Ф.П. Компоненты и продукты сгорания пиротехнических составов. Полимеры и олигомеры: учеб. пособие - Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 492 с.

REFERENCES

- [1] Baramboym N.K. Mechanochemistry of polymers. *M.: Rostehizdat, 1961, 252 p. (in Russ.)*.
- [2] Kuleznev V.N., Shershnev V.A. Chemistry and physics of polymers. *M.: Vish. shk, 1988, 312 p. (in Russ.)*.
- [3] Kaush G. The destruction of the polymers. *M.: Mir, 1981, 440 p. (in Russ.)*.
- [4] Baramboym N.K. Mechanochemistry macromolecular compounds *M.: Chemistry, 1971, 364 p. (in Russ.)*.
- [5] Tugov I.I., Kostrykina G.I. Chemistry and physics of polymers. *M.: Chemistry, 1989, 432 p. (in Russ.)*.
- [6] Shidlovskiy A.A. Basics of pyrotechnics *M.: Mashinostroenie, 1973, 321 p. (in Russ.)*.
- [7] Babkin A.V., Veldanov V.A., Gryaznov E.F. Ordnance and munitions. *M.: MGTU imeni N.E. Baumana, 2008, 984 p. (in Russ.)*.
- [8] Polard F.B., Arnol'd J.B. Utilities rocket and space technology *M.: Mir, 1970, 400 p. (in Russ.)*.
- [9] Hardt A.P. Pyrotechnics. Post Falls. Idaho. *USA: Pyrotechnica Publications, 2001, 430 p.*
- [10] Zhukov B.P. Energy condensed systems. *M.: Yanus-K, 2000, 596 p. (in Russ.)*.
- [11] Zamedlitel'nyi malogazovyi sostav. Patent RU2256638. №2004105574/02; 24.02.2004; 20.07.2005.
- [12] Zamedlitel'nyi malogazovyi sostav. Patent RU 2237646. № 2003100267/02; 04.01.2003; 10.10.2004.

- [13] Pyrotechnicheskiy zamedlitel'nyi sostav. Patent RU 2230725. № 2002130433/ 02; 12.11.2002;20.06.2004.
[14] Pyrotechnicheskiy zamedlitel'nyi sostav. Patent RU 2184105. №2000120367/ 02;03.08.2000; 27.06.2002.
[15] Pyrotechnicheskiy zamedlitel'nyi sostav. Patent RU 2200141. № 2001115438/ 02; 08.06.2001;10.03.2003.
[16] Sostav zamedlitel'nyi. Patent RU 2193020. № 2000115064/02; 09.06.2000; 20.11.2002.
[17] Tishunin I.V. Utilities rocket and space technology. *M.: Mir.* **1970**, 304 p. (in Russ.).
[18] Kargin V.A. Structure and mechanical properties of polymers. *M.: Nauka*, **1979**, 451 p. (in Russ.).
[19] Gorohovskiy G.A. The surface dispersion of dynamic contact polymers and metals. *K.: «Naukovadumka»*, **1972**, 152 p. (in Russ.).
[20] Madyakin F.P. The components and products of the combustion pyrotechnic compositions. *Kazan: Izdatel'stvo Kazan gos.tehno. univ-ta*, **2008**, 492 p. (in Russ.).

**З.А. Мансуров¹, М.И. Тулепов¹, Ю.В. Казаков¹, Ш.Е.Габдрашова¹,
Д.А. Байсейтов¹, С.Турсынбек¹, Алан Б.Дальтон²**

¹эл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, 050040, Алматы, Қазақстан;
²Суррей Университеті, Физикалық Факультет, Гилдфорд, СуррейGU27XH, Ұлыбритания

ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН КОМПОНЕНТТЕР НЕГІЗІНДЕГІ ПИРОТЕХНИКАЛЫҚ БАЯУЛАТҚЫШ ҚҰРАМ

Аннотация. Қазіргі уақытта жаңа энергияға қанық материалдарды алу және олардың тиімділігін арттыру тәсілдерін жасау арнайы техниканы жетілдіруде маңызды бағыттардың бірі болып табылады. Гетерогенді металдандырылған конденсирленген жүйелер ғылым мен техникада қолданылатын көптеген пиротехникалық құрамдардың негізі болып есептеледі, сондықтан осындай жүйелердің тиімділігін арттыру өзекті ғылыми-техникалық мәселе. Осындай жүйелерді алудың тиімді жолдарының бірі пиротехникалық құрамдар компоненттерінің қолданылу толықтылығын олардың бетін, соның ішінде металды жанғыш зат бетін түрлендіру арқылы арттыру болып табыла алады. Гетерогенді конденсирленген жүйелер компоненттерін механохимиялық модификация тәсілдерін қолдана отырып, олардың жану процесіне белсенді ықпал етуге және олардың тиімділігін және қолданылу толықтылығын арттыруға болады. Полимер және магний ұнтағынан тұратын түрлендірілген қоспа, аммиак селитрасы, эпоксид шайыры және барий хроматы негізінде пиротехникалық баяулатқыш құрам жасалынды. Құрам рецептурасын жасау барысында төмен жылдамдықта тұрақты жану процесіне алып келетін тотықтырғыш пен жанғыш зат ара қатынасы анықталынды. Баяулатқыш ретінде және жану жылдамдығын төмендету мақсатында құрамға барий хроматы қосылды. Қоспаға форма берілді және 25°C температурада 168 сағат бойы кептірілді. Құрамның жарқылдау температурасы температураны анықтаудың жанасу әдісімен анықталды, ол 320°C тең болды. Жасалынған баяулатқыш құрам қажетті қасиеттерге ие.

Түйін сөздер: жану, түрлендіру, полимер, баяулатқыш құрам.