

УДК 678.544:66.08

Лукашев В.К., Онда В.И., Шевцова Т.Н.

ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИМ ВЕЩЕСТВОМ

Поверхностная модификация полимерных материалов – широко применяемый технологический прием, позволяющий целенаправленно изменять их свойства. В общем случае он заключается в трансформации структуры или химического строения поверхности и прилегающих к ней слоев материала за счет физического или химического воздействия [1]. В применении к гранулированным нитратам целлюлозы, используемых в качестве пороха, это достигается путем насыщения поверхностных слоев гранул веществами, снижающими скорость горения (флегматизация пороха) [2]. Такая модификация нитратцеллюлозных гранул позволяет задавать необходимый закон горения и тем самым обеспечивать требуемые баллистические характеристики. Вещества, используемые при модификации гранулированных нитратов целлюлозы, наряду со способностью снижать скорость горения, в указанном случае для создания устойчивой зоны насыщения должны обладать также способностью образовывать межмолекулярные связи с функциональными группами макромолекул полимера, то есть являться пластификаторами [3].

Несмотря на практическое применение модификации поверхности гранул нитратов целлюлозы пластификаторами, в технологическом аспекте этот процесс недостаточно изучен, что затрудняет обоснование режимов его проведения.

Цель данной работы – на основании экспериментальных исследований установить закономерности насыщения поверхностных слоев гранулированных нитратов целлюлозы пластифицирующим веществом.

В качестве пластифицирующего вещества в данных исследованиях использовали дибутилфталат. Он представляет собой хороший пластификатор нитратов целлюлозы и обладает достаточной способностью снижать скорость горения, что дает возможность применять его в качестве флегматизатора порохов [2]. Особенностью дибутилфталата является также его хорошая растворимость в органических растворителях и плохое смешивание с водой. Это позволяет модификацию гранулированных нитратов целлюлозы проводить двумя способами: водной эмульсией (эмульсионный способ) или раствором (жидкостный способ), которые применяются в производстве.

В обоих случаях процесс насыщения поверхностных слоев нитратцеллюлозных гранул таким пластификатором как дибутилфталат представляет собой суперпозицию капиллярного и сорбционного механизмов взаимодействия жидкой фазы с поверхностью гранулы. При капиллярном механизме происходит заполнение капилляров (пор, трещин и т.д.), выходящих на поверхность гранулы, с последующим отложением в них пластификатора. Очевидно, что при развитой капиллярно-пористой системе поверхностных слоев гранулы это отложение будет определять содержание пластификатора в них после насыщения.

Сорбционный механизм включает адсорбцию пластификатора поверхностью гранулы из контактирующей с ней жидкой фазы и его проникновение (диффузию) в полимерную (нитратцеллюлозную) матрицу гранулы. При наличии в поверхностном слое капиллярно-пористой системы сорбционная поверхность включает также поверхность капилляров и пор, сообщающихся с геометрической поверхностью гранулы. При

этом в формировании насыщенной зоны определенную роль играет растворитель, входящий в модифицирующий состав, если он взаимодействует с нитратом целлюлозы, но имеет меньшую с ним совместимость, чем основное пластифицирующее вещество. Его предварительное взаимодействие с нитратом целлюлозы способствует набуханию поверхностного слоя гранулы, что облегчает диффузию основного вещества. После завершения насыщения растворитель, как правило, удаляется [2].

Экспериментальное исследование модификации гранулированных нитратов целлюлозы дибутилфталатом проводили в лабораторном смесителе с рубашкой, через которую циркулировала вода, нагреваемая в жидкостном термостате. В этом смесителе готовили модифицирующие составы в виде раствора или водной эмульсии и обрабатывали ими гранулы.

При жидкостном способе модификации навеску гранул фракционного состава 0,315–0,4 мм – 25 %; 0,4–0,63 мм – 75 % и плотность $\rho_r=1300$ кг/м³ помещали в предварительно приготовленный раствор дибутилфталата в этиловом спирте с массовой долей – C_n и соотношении массы раствора к массе гранул 1:2. В проводимых опытах кроме начальной массовой доли дибутилфталата в растворе также варьировали такими параметрами процесса, как время насыщения – τ и температура – t . Диапазон изменения температуры ограничивался температурным режимом, применяемым на практике. После выдержки в растворе при заданных параметрах процесса насыщения в условиях периодического перемешивания гранулы отделяли от раствора и сушили. Высушенные гранулы использовали для микроскопического анализа, а отделенный раствор – для измерения концентрации оставшегося в нем дибутилфталата.

Модификация эмульсионным способом включала приготовления водной эмульсии дибутилфталата или его раствора в этилацетате и обработку нитратцеллюлозных гранул этой эмульсией. При приготовлении эмульсии в смеситель заливали воду с растворенным в ней эмульгатором – мездровым клеем (для повышения устойчивости эмульсии), содержание которого составляло 1 % (масс.) по отношению к воде. Затем добавляли дибутилфталат или его раствор, содержимое смесителя нагревали до заданной температуры и диспергировали в течение 30 мин при частоте вращения мешалки 400 об/мин. В образовавшуюся водную эмульсию загружали гранулы и перемешивали в условиях заданного температурно-временного режима. При использовании одного (100%-ного) дибутилфталата для повышения эффективности его проникновения в гранулы в дисперсионную среду эмульсии вводили определенное количество растворителя (этилацетата). По окончании процесса насыщения гранулы отделяли от эмульсии, промывали и сушили. В опытах варьировали те же параметры, что и в жидкостном способе, а также модуль эмульсии – μ_e (отношение массы эмульсии к массе дибутилфталата или его раствора), массовую долю этилацетата в воде – k (при использовании 100%-ного дибутилфталата).

Количество дибутилфталата в гранулах при жидкостном способе модификации рассчитывали по разности концентраций исходного раствора и раствора, полученного после отделения гранул, которые определяли газохроматографическим методом [4]. При эмульсионном способе насыщения содержание дибутилфталата в гранулах определяли путем омыления нитратцеллюлозной основы раствором щелочи. Щелочной раствор после разложения экстрагировали циклогексаном и с помощью газового хроматографа определяли концентрацию дибутилфталата. Затем рассчитывали его массу в растворе и соответственно в гранулах как

$$G = Vc ,$$

где V – объем раствора; c – концентрация дибутилфталата в растворе.

Результаты исследований представляли в виде зависимостей изменения относительного содержания дибутилфталата в гранулах

$$\bar{G} = G/M,$$

где G – масса дибутилфталата в гранулах, г; M – масса образца гранул (кинетические кривые насыщения), г.

На рисунке 1 представлены такие зависимости, полученные при жидкостном способе модификации при $t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ с использованием растворов разной начальной концентрации.

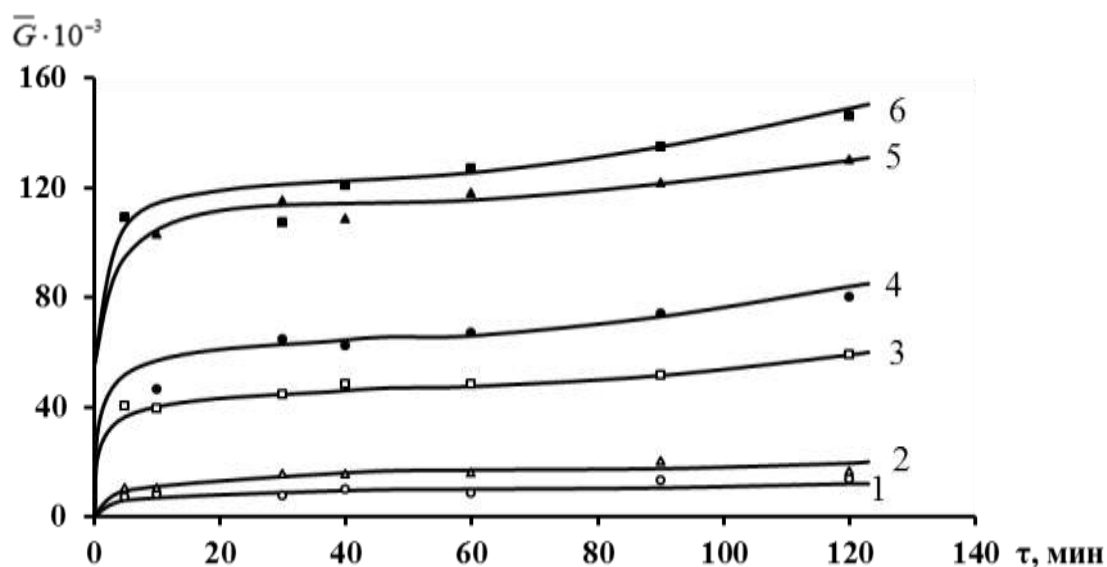


Рисунок 1 – Кинетические кривые насыщения нитратцеллюлозных гранул при разной массовой доле (C_n) дибутилфталата в растворе:
1 – 0%; 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 15%; 5 – 20%; 6 – 25%

Представленные зависимости характеризуются быстрым подъемом на начальном этапе насыщения с выходом на практически установившееся состояние и, при дальнейшем насыщении, вторым подъемом, который в большей степени проявляется при большом содержании дибутилфталата в растворе. Такой характер кинетических кривых позволяет предположить об аномальности (отклонений от закона Фика) взаимодействия дибутилфталата с нитратами целлюлозы, которую можно отнести к аномальности двустадийного типа [5].

На рисунке 2 показано влияние температуры процесса на кинетику насыщения гранулированных нитратов целлюлозы 100 %-ным дибутилфталатом, из которого следует, что на начальной стадии интенсивность насыщения возрастает с повышением температуры, но процесс устанавливается при дальнейшем насыщении примерно на одном равновесном значении содержания дибутилфталата в гранулах.

Микроскопический анализ гранул, обработанных раствором или эмульсией дибутилфталата, проводили с целью определения их физического состояния при модификации. Экспериментально была установлена возможность визуализации зоны насыщения за счет изменения ее оптических свойств при переходе нитратов целлюлозы из исходного стеклообразного в

высокоэластическое состояние в этой зоне. Такой переход фиксировали на срезах гранул с помощью оптического микроскопа. В данных исследованиях использовали микроскоп XSP-146TP (Китай) с цифровой видеокамерой DSM130.

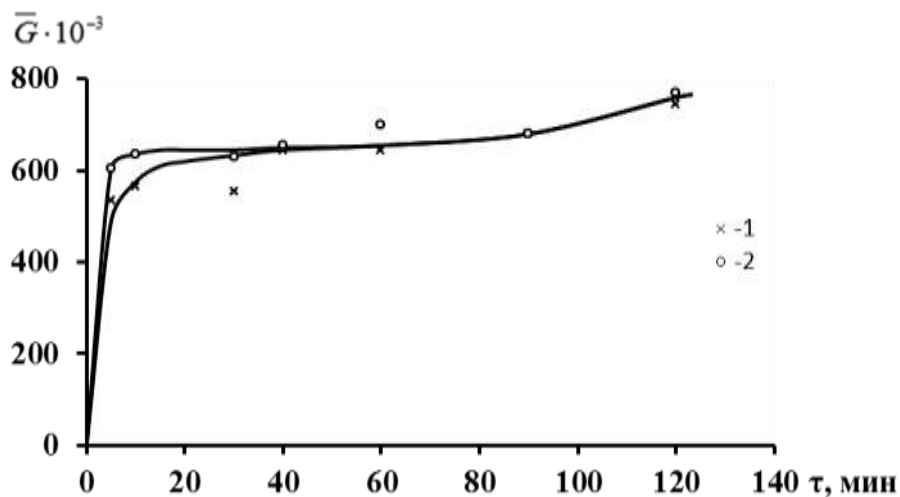


Рисунок 2 – Кинетические кривые насыщения нитратцеллюлозных гранул дибутилфталатом при разных температурах: 1 – $t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 – $70\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рисунке 3 приведены микрофотографии срезов гранул, насыщенных дибутилфталатом жидкостным способом.

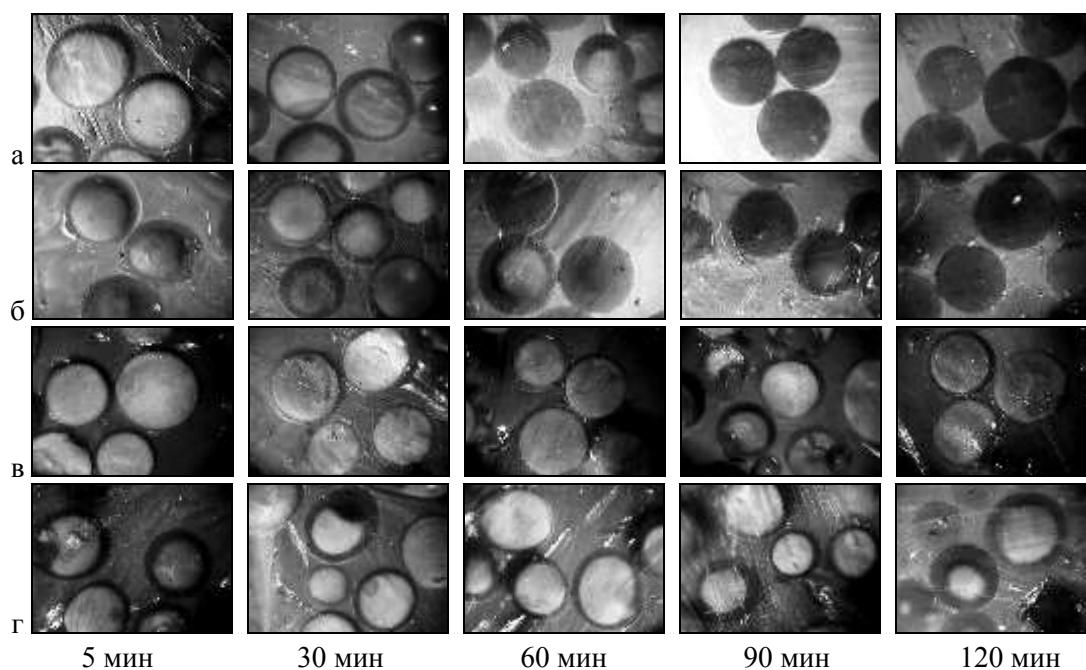


Рисунок 3 – Микрофотографии срезов гранул насыщенных дибутилфталатом жидкостным способом (увелич. $\times 20$):

а – $C_n=1\%$, $t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$; б – 25% , $50\text{ }^{\circ}\text{C}$; в – 100% , $50\text{ }^{\circ}\text{C}$; г – 100% , $70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Анализ физического состояния нитратцеллюлозных гранул при такой модификации по приведенным микрофотографиям показывает, что она происходит достаточно

интенсивно. Даже при использовании 1%-ного раствора дибутилфталата пластифицированная зона в гранулах образуется уже через 5 мин после начала насыщения (рис. 3а). При более длительном насыщении толщина этой зоны увеличивается, а через 60 мин появляются полностью пластифицированные гранулы. С увеличением времени насыщения до 90 мин и более количество таких гранул растет и в дальнейшем все гранулы становятся пластифицированными. Примерно этому времени соответствует подъем кинетических кривых после достижения равновесия, что более явно наблюдается при увеличении начальной массовой доли дибутилфталата в растворе (рис. 3а, 3б соответственно рис. 1).

Следует также отметить, что использование дибутилфталата как индивидуального пластификатора (без растворителя) при температуре $t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ практически не приводит к пластификации полимерной основы гранул (рис. 3в), небольшая пластифицированная зона появляется при температуре $t=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3г). Это свидетельствует о более высоком пластифицирующем действии составов, включающих растворитель как компонент, по сравнению с индивидуальными пластификаторами.

Сопоставление кинетической кривой насыщения нитратцеллюлозных гранул при использовании его 10%-ного раствора дибутилфталата в этиловом спирте с аналогичной кривой, полученной эмульсионным способом (10%-ный раствор дибутилфталата в этилацетате, эмульгированный в воде при $\mu_3=20$), в одинаковых температурных условиях ($t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$) показало, что эти зависимости качественно имеют одинаковый характер (рис. 4).

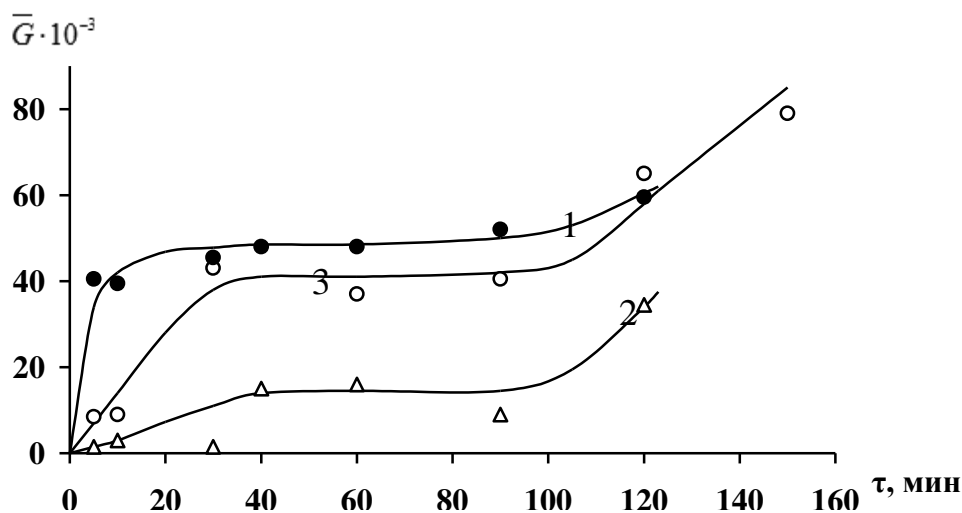


Рисунок 4 – Кинетические кривые насыщения нитратцеллюлозных гранул дибутилфталатом, полученные при жидкостном и эмульсионном способах:

- 1 – обработка гранул 10 %-ным раствором дибутилфталата в этиловом спирте;
- 2 – обработка водной эмульсией 10 %-ного раствора дибутилфталата в этилацетате при $\mu_3=20$;
- 3 – тоже при $\mu_3=40$

Из этого сопоставления следует, что кривые, полученные как жидкостным способом, так и эмульсионным относятся к двухстадийному типу. Отличие заключается в скорости достижения равновесия: для жидкостного способа характерна большая скорость насыщения, чем для эмульсионного. Это можно объяснить тем, что при эмульсионном способе поверхность гранул смочена водой, которая в определенной степени препятствует сорбции дибутилфталата. Следует также учитывать, что при эмульсион-

ном способе модифікації використовується во много раз менше розчину (в даному випадку в 20 раз по масі), ніж при рідкофазному способі, з близьким кількісним результатом. С підвищенням модуля емульсії інтенсивність насичення і рівноважне вміст дібутилфталату в гранулах зменшуються (крива 3 на рис. 4).

Сопоставлення кінетических кривих, отриманих емульсійним насиченням нітратцелюлозних гранул 10 %-ним розчином дібутилфталату в етилацетаті і 100 %-ним дібутилфталатом, при вмісті в дисперсійній середі 10 (мас.%) етилацетату, а також при введенні цього кількості (по абсолютній величині) в дібутилфталат, показано на рисунку 5.

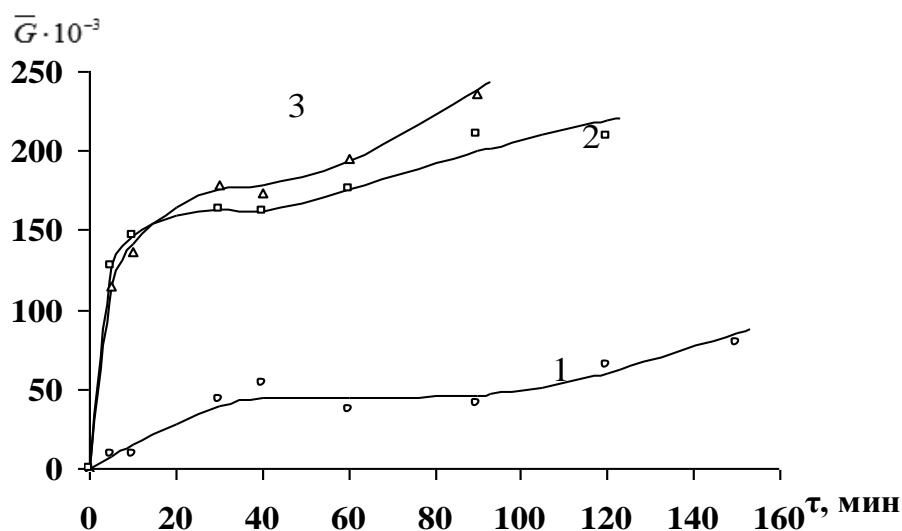


Рисунок 5 – Кінетическі криві, отримані при різних умовах емульсійного насичення нітратцелюлозних гранул дібутилфталатом:

- 1 – емульсія 10 %-ного розчину дібутилфталату в етилацетаті;
- 2 – емульсія 100 %-ного дібутилфталату з 10 мас. % етилацетату в дисперсійній середі;
- 3 – емульсія дібутилфталату, що містить те саме кількість етилацетату, що і в дисперсійній середі, використана при отриманні кривої 2

Із цього сопоставлення випливає, що інтенсивність емульсійного насичення значно зростає з збільшенням вмісту дібутилфталату в розчині (криві 1 і 2).

Кінетическі криві, отримані при введенні одного і того ж кількості розчинника в дисперсійну середу і безпосередньо в дібутилфталат (криві 2 і 3) практично збігаються. Із цього випливає, що в даному випадку етилацетат є компонентом модифікуючого складу, незалежно від того куди він вводиться – в дисперсійну середу або безпосередньо в пластифікуюче речовину.

Результати мікроскопічного аналізу срізів нітратцелюлозних гранул, насичених дібутилфталатом емульсійним способом (при $t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $\mu_3=20$) приведені на рисунку 6.

Представлені мікрофотографії показують, що при емульсійному способі, як і при рідкофазному способі, швидкість насичення достатньо висока, також уже через 5 мин обробки гранул в них з'являється стійка пластифікована зона, яка при подальшому насиченні росте і к 120 мин гранули повністю рідкофазуються (рис. 6а). При використанні тільки одного (100 %-ного) дібутилфталату процес насичення характеризується дуже малою інтенсивністю, о чому свідчить відсутність в цьому випадку пластифіковані зони в гранулах (рис. 6б – 1).

Введение же в дисперсионную среду эмульсии этилацетата резко повышает скорость процесса насыщения, уже при его массовой доле в дисперсионной среде $k=5\%$ (рис. 6б – 3) появляется пластифицированная зона, а при массовой доле $k=10\%$ (рис. 6б – 4) гранулы полностью расстеклованы, т.е. этилацетат в данном случае играет роль компонента модифицирующего состава.

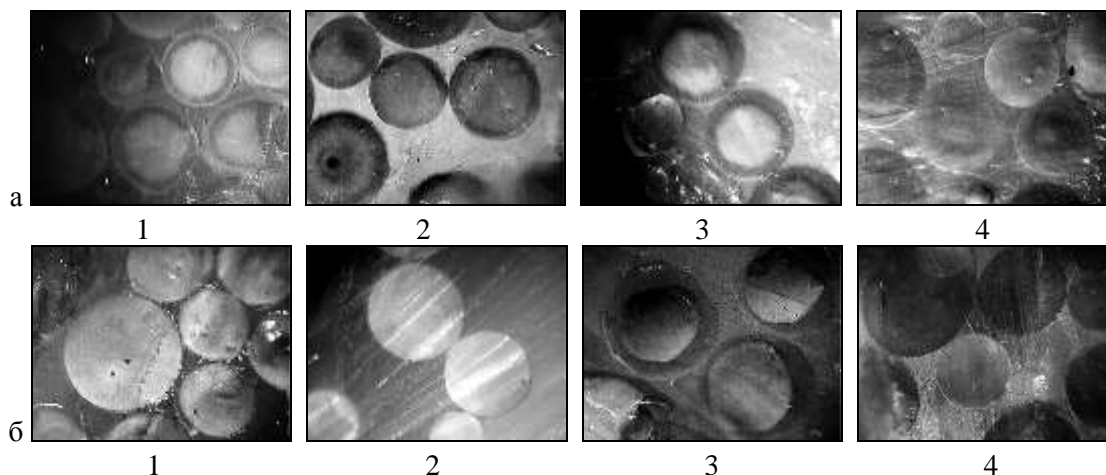


Рисунок 6 – Микрофотографии срезов гранул, насыщенных дибутилфталатом эмульсионным способом:

а – насыщение из эмульсии 10 %-ного раствора при разном времени обработки:

1 – $\tau=5$ мин; 2 – 10 мин; 3 – 40 мин; 4 – 120 мин

б - насыщение из эмульсии 100%-ного дибутилфталата при разном содержании этилацетата в дисперсионной среде:

1 – $k=0\%$; 2 – 1%; 3 – 5%; 4 – 10%

Таким образом, характер взаимодействия нитратцеллюлозных гранул с модифицирующим составом при эмульсионном способе такой же, как и при жидкостном способе. Это указывает на один и тот же механизм процесса насыщения гранул пластифицирующим веществом независимо от способа модификации.

Результаты экспериментальных исследований были обобщены эмпирическим уравнением

$$\bar{G} = B\tau^\gamma,$$

где коэффициент B и показатель степени γ определялись на основании экспериментальных данных.

Установлено, что при жидкостном способе модификации коэффициент B растет с увеличением начальной массовой доли дибутилфталата в растворе и температуры. Показатель степени γ с увеличением начальной массовой доли дибутилфталата растет до значения $C_n=15\%$, после чего остается постоянным. Температура процесса на показатель степени практически не влияет. Обработка экспериментальных данных позволила получить следующие зависимости

$$B = 0,015 \cdot 10^{-3} C_n^{1,07} t^{1,31};$$

Полученные зависимости применимы в пределах изменения начальной концентрации от 1% до 25% и температуры от 50°C до 80°C.

$$\gamma = 0,464e^{-0,116C_n}, \quad \text{при } C_n \leq 15 \%$$

$$\gamma = 0,079. \quad \text{при } 15 < C_n \leq 25 \%$$

В применении к эмульсионному способу рассматривался случай с 100 %-ного дибутилфталата с добавлением этилацетата в дисперсионную среду эмульсии. Экспериментальные данные показали, что коэффициент B в этом случае зависит от модуля эмульсии, содержания этилацетата в дисперсионной среде и температуры процесса. С увеличением массовой доли этилацетата в дисперсионной среде и температуры он растет, модуля эмульсии – уменьшается. Показатель степени γ растет с увеличением модуля эмульсии и уменьшением содержания этилацетата в дисперсионной среде. Влияние температуры на него находится в пределах погрешности опытов.

Для определения этих параметров предложены зависимости:

$$B = 0,144 \cdot k^{1,02} \cdot \mu_3^{-1,25} \cdot t^{0,21};$$

$$\gamma = 0,036 \cdot k^{-0,42} \cdot \mu_3^{0,75},$$

которые применимы в пределах изменения массовой доли этилацетата в дисперсионной среде от 1 % до 10 %, модуля эмульсии от 20 до 40, температуры от 50 °С до 80 °С.

Полученные эмпирические зависимости позволяют рассчитывать количество дибутилфталата, перешедшего в нитратцеллюлозные гранулы в течение заданного времени при обработке их жидкостным и эмульсионным способом в условиях соответствующих данному исследованию.

Литература

1. В.Г. Назаров. Поверхностная модификация полимеров: монография. / В.Г. Назаров. – М.: МГУП, 2008. – 474 с.
2. Михайлов Ю.М. Порох флегматизированный / Михайлов Ю.М. // Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь. – М.: Янус-К, 2000. – С. 435.
3. Козлов П.В. Физико-химические основы пластификации полимеров. / П.В. Козлов, С.П. Папков. – М.: Химия, 1982. – 224 С.
4. Садовников А.М. Хроматографический метод определения динитротолуола, дибутилфталата и централита в баллистических порохах / А.М. Садовников, А.И. Волкова, М.П. Баранова, В.Е. Школьный // Вопросы специального машиностроения, серия II. – 1974. – Вып. 2 (2). – С. 45–49.
5. Малкин А.Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы исследования / А.Я. Малкин, А.Е. Чалых. – М.: Химия, 1979. – 301 с.

Bibliography (transliterated)

1. V.G. Nazarov. Poverhnostnaya modifikatsiya polimerov: monografiya. / V.G. Nazarov. – M.: MGUP, 2008. – 474 p.

2. Mihaylov Yu.M. Poroh flegmatizirovannyj / Mihaylov Yu.M. // Energeticheskie kondensirovannye sistemy. Kratkij entsiklopedicheskij slovar. – M.: Yanus-K, 2000. – P. 435.
3. Kozlov P.V. Fiziko-himicheskie osnovy plastifikatsii polimerov. / P.V. Kozlov, S.P. Papkov. – M.: Himiya, 1982. – 224 p.
4. Sadovnikov A.M. Hromatograficheskij metod opredeleniya dinitrotoluola? Dibutilftalata I tsentralita v ballistitnyh porohah / A.M. Sadovnikov, A.I. Volkova, M.P. Baranova, V.E. Shkolnyy // Voprosy spetsialnogo mashynostroeniya, seriya II. – 1974. – Vyp. 2 (2). – P. 45–49.
5. Malkin A.Ya. Diffuziya i vyazkost polimerov. Metody issledovaniya / A.Ya. Malkin, A.E. Chalyh. – M.: Himiya, 1979. – 301 p.

УДК 678.544:66.08

Лукашев В.К., Онда В.И., Шевцова Т.Н.

ПОВЕРХНЕВА МОДИФІКАЦІЯ ГРАНУЛЬОВАНИХ НІТРАТІВ ЦЕЛЮЛОЗИ ПЛАСТИФІКУЮЧОЮ РЕЧОВИНОЮ

Проведено експериментальні дослідження, в результаті яких встановлено закономірності поверхневої модифікації пластифікуючою речовиною гранул, виготовлених лаковим способом зі складу на основі нітрату целюлози. На підставі одержаних даних запропоновано емпіричні залежності, які дозволяють розраховувати кількість дибутилфталату, що перейшло у нітратцелюлозні гранули протягом заданого часу при обробці їх рідинним і емульсійним способом.

Lukashev V.K., Onda V.I., Shevtsova T.N.

THE SURFACE MODIFICATION OF THE GRANULAR CELLULOSE NITRATE WITH THE PLASTICIZING SUBSTANCE

The experimental studies are conducted, as a result of that the regularities of the surface modification with the plasticizing substance of the granules made with the varnish method from the composition on the basis of cellulose nitrate are set. The empirical dependences for calculating the amount of dibutylphthalate which passed into the cellulose nitrate granules during the set time at treatment of their with liquid and emulsion method are offered based on the obtained data.