

ВЪРХУ БЕЗОПАСНАТА ГОРИМОСТ НА ВЗРИВНИ СМЕСИ ОТ БАРУТИ И ПОЛИМЕРИ ЗА РУДНИЦИ И КАРИЕРИ

Ради Ганев

Министерство на отбраната
Дирекция "Политика
въоръженията"
София 1606, България
бул. "Тотлебен" №34
E-mail: ciomo@md.government.bg

Михаил Михайлов

Минно-геоложки университет
по "Св. Иван Рилски"
София 1700, България
E-mail: mihailov@staff.mgu.bg

РЕЗЮМЕ

Изследвани са смеси на едноосновни барути с хлор и бромсъдържащи полимери в различно съотношение, които намират приложение в рудници и кариери в чужбина. След стандартно стареене с продължителност 120 и 240 часа в условия имитиращи слънчева светлина, с диференциална сканираща калориметрия бяха определени екзоефектите: максимална температура на пика, количество отделена топлина и загубата на маса. За горимостта на смесите се съди по стандартизиран показател на горимост (К), по стойностите на който се категоризират в четири групи: лесногорими, горими, самозагасващи и негорими. Ефективното действие на избраните съединения се определя от скоростта на образуване на инхибиторите на горене, която зависи от температурата на термичното им разлагане. Затова барутите бяха смесвани с полимери с начална температура на разлагане по-ниска от тази на самостоятелно горене на барутите. Така се създават ефективни инхибитори на горене още в началния стадий на нагряване на смесите. Управляемите горивни характеристики на рецептурите повишават безопасността на транспорта, съхранението и употребата на предлаганите материали.

ВЪВЕДЕНИЕ

Взривното превръщане на барутите представлява горене с максимално количество отделяне на газове и минимално - на твърди отпадъци. Те все повече намират приложение в смеси с други взривни вещества (ВВ) или добавки като нови високоенергийни източници за рудниците и кариерите. Не е за пренебрегване и достъпната суровинна база, поради освобождаването им по различни причини от основното им предназначение в армейското въоръжение и техника.

Добавяне на полимери за регулиране на горимостта на ВВ се прилага в различни области: рекетостроене Kitano Y. (1997), пиротехника Fire Retardant system (1996), преработка на полимери Wang Xu (1996).

Целта на доклада, който е продължение на изследвания Ganev R., Glavchev I. (2002), е да се характеризира безопасната горимост на взривни смеси от барути и халогенсъдържащи полимери, съполимери и олигомери за рудници и кариери.

Обект на изследване са смеси от едноосновни барути (ЕБ) на Арсенал, България с хлор и бромсъдържащи полимери:

- бромепоксиден олигомер (БЕО),
- винилхлорид/винилацетат (ВХ/ВА),
- епоксиден олигомер от бисфенол А (ДЕ600),
- хлоркаучук (ХК),
- перхлорвинил (ПХВ),
- хлорпренов каучук (ХК),
- в смес от разтворители ацетон и циклохексанон (ЦХ) съотношение 1:1

Смесите се нанасят върху пластини от двойнодекапирана стомана с размери 120x90mm във вид на филми с дебелина 20µm.

Показателя на горимост (К) се определи като отношение на времето за самостоятелно горене на опитните образци към времето за придвижване на фронта на горене върху определен участък от пробното тяло БДС 10457-(1998).

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Предварителните експерименти показват, че не всички халоген - съдържащи полимери имат качества на ефективни съставки, гарантиращи безопасната горимост на смесите. Необходимо условие е те да притежават доста-

МЕТОДИКА НА ИЗСЛЕДВАНЕТО

тъчно количество хлор или бром. Бромсъдържащите епоксидни съединения са по-ефективни, затова количеството Br в смесите може да бъде по-малко за достигане на желаната категория на горимост. Хлорсъдържащите полимери са по-малко ефективни, но са по-евтини и намират по-широко приложение.

Изискването за по-ефективно действие на Cl или Br съдържащи полимери се определя от скоростта на образуване на инхибиторите на горене, които зависят от температурата на разлагане на полимерите. По тази причина, в смесите с ЕБ бяха използвани полимери с

начална температура на разлагане по-ниска от тази на ЕБ. Така се създават ефективни инхибитори на горене още в началото на нагряването на смесите.

Съдържанието на сухо вещество в смесите влияе, както върху механизма и скоростта на изпарение на разтворителите, така и върху кинетиката на взривното превръщане. Изчислено бе процентното съдържание на халоген и сухия остатък на смесите от ЕБ с бром и хлорсъдържащи полимери. Съставите бяха от два или три компонента, а в една двойка бе използван и втвърдител полиизоцианат (табл. 1).

Таблица 1. Определяне показателя горимост К на покрития от ЕБ с полимери, съполимери и олигомери

опит №	Състав на покритие	Съотношение [%]	Сухо съдържание [%]	Съдържание на халоген [%]	Показател на горимост К
1.1	ЕБ + БЕО	80 : 20	13	Br 1,08	г о р и м самозагасващ трудногорим
1.2		60 : 40	13	Br 2,16	
1.3		40 : 60	13	Br 3,24	
2.1	ЕБ + БЕО + втвърдител	80 : 20	13	Br 1,06	г о р и м самозагасващ самозагасващ трудногорим
2.2		60 : 40	13	Br 2,10	
2.3		40 : 60	13	Br 3,12	
2.4		20 : 80	13	Br 4,25	
3.1	ЕБ + БЕО + ЕДО	20 : 40 : 40	25	Br 4,16	самозагасващ
4.1	ЕБ + ЕДО + ХП	20 : 80 : 10	25	Cl 1,71	самозагасващ самозагасващ трудногорим
4.2		20 : 80 : 20	25	Cl 3,20	
4.3		20 : 80 : 30	25	Cl 4,33	
5.1	ЕБ + ЕДО + ПХВ	20 : 80 : 12	25	Cl 1,96	самозагасващ трудногорим
5.2		20 : 80 : 18	25	Cl 2,78	
6.1	ЕБ + ЕДО + ХК	20:80:20	25	Cl 1,67	самозагасващ трудногорим
6.2		20 : 80 : 40	25	Cl 2,87	

От данните в таблицата се вижда, как с нарастване на концентрацията на халоген расте и устойчивостта срещу горене. Халогенсъдържащите полимери се разлагат, като образуват халогени, халогеноводород или халогенирани въглеводороди, които проявяват своя огнезащитен ефект главно в газова фаза.

Поради по-голямата атомна маса на Вг, броят на молекулите НВг е по-малък от този на НСl при едно и също процентно съдържание на халогена. С това се обяснява факта, че със сравнително ниски съдържания на халоген, се постига определен добър ефект, което е особено силно изразено при съставите 1.2, 6.1 и 2.2, 5.1 в таблицата.

Другото обяснение се базира на структурата на самите халогенсъдържащи полимери или олигомери. В използвания полимер Сl е свързан с въглероден атом на алифатни молекули, докато Вг е свързан с въглероден атом от ароматно ядро. Известно е, че дължината на връзката С-Х в първия случай е по-дълга, следователно атом Сl полесно ще се отдели и образува НСl. Обратно - връзката С-Вг в БЕО е по-къса и Вг атом ще се отделя по-трудно, като НВг, при едни и същи условия.

Изпарението на разтворителя също влияе върху самозагасващите свойства – виж състави 5.1 и 6.1 в таблицата. Очевидно е, че отделеното количество разтворители при тези състави е по-голямо. Данните показват, че горимостта на покритие с по-ниско съдържание на халоген има аналогична стойност с показателя на горимост К на покритие, получено от състави, които се характеризират с по-малка скорост на изпарение на разтворителите.

Може да се предполага, че вида на горимостта на покритие от ЕБ+полимер зависи от концентрацията, енергията на разкъсване на връзките Х-Х, Н-Х, С-Х, плътност на газовете или парите, температурата на изпарение и други по-малко значими фактори. С намаляване енергията на свързване в халогеноводородите нараства плътността на

парите. Това увеличава концентрацията на негоримите газове върху повърхността на филма, което започва още в началния етап от запалването и води до намаляване вероятността за възпламеняването му.

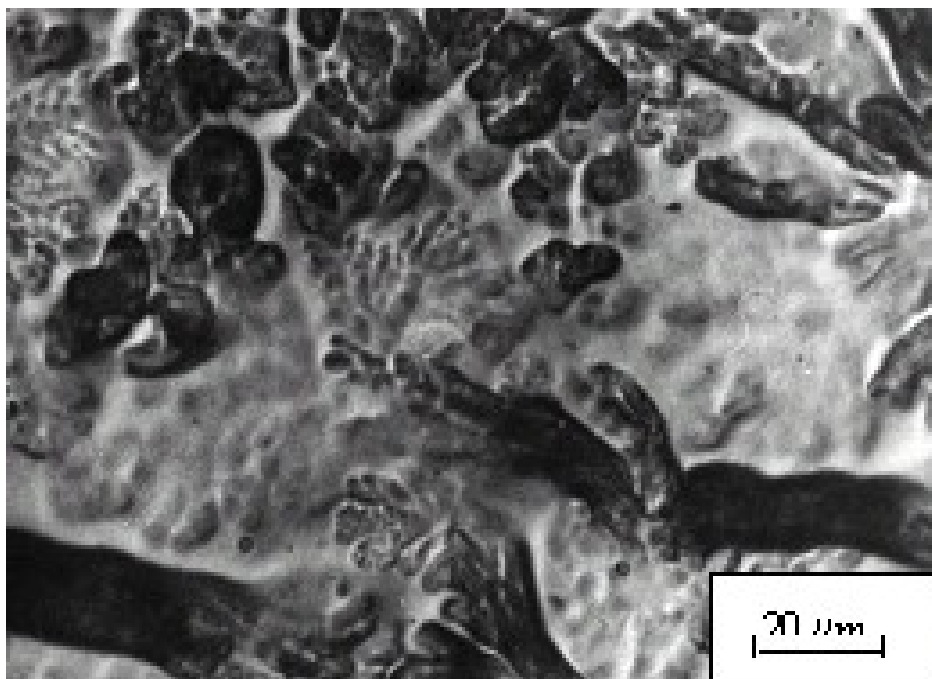
Възможно е в началото деструкцията да се инхибира и от активните центрове, способни да омрежват. Други центрове могат да пречат взаимодействието на активните радикали с макромолекулите на пироксилина или с продуктите от деструкция, като се намалява концентрацията на горящи газове. Омрежването на покритията (състави 1.3 и 2.3) явно затруднява изпарението на разтворителите, а то довежда до намаляване ефективността на избраните полимери. При тези състави съдържанието на Вг е аналогично, но състава с втвърдител е самозагасващ, а без втвърдител е трудногорим.

Получените резултати корелират с данните от Radhakrishnan G. (1992), но там са използвани смеси от нитроцелулоза с други полимери. Горните изследвания са още едно доказателство, че с помощта на полимери може да се регулира желаната безопасна горимост на взривните композиции.

При смесване на ЕБ с некристализиращ полимер при съотношение 1:1 в разтворител ЦХ се наблюдава неравномерна аморфизация на получените от тях филми (фиг. 1).

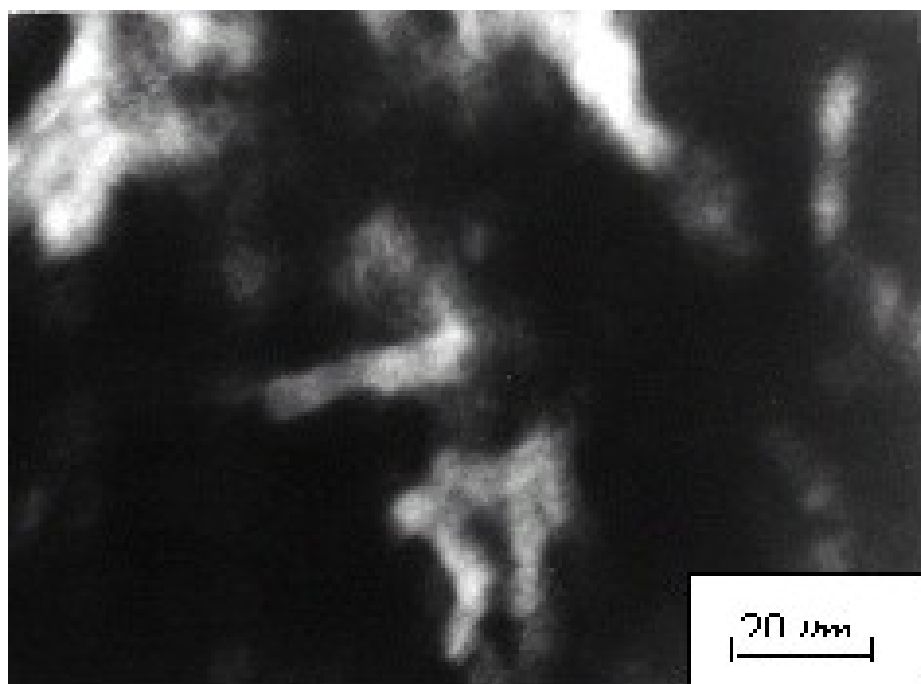
От микроскопските снимки се установява разлика между надмолекулните структури получени от ЕБ+ПХВ (фиг.1а) и ЕБ+ПВХ (фиг.1б).

В следствие на аморфизацията на филма от ЕБ, под въздействие на ПХВ се регистрират надмолекулни структури с големина 10 μm . При сместа ЕБ+ПВХ надмолекулните образувания са още по-силно аморфизирани.



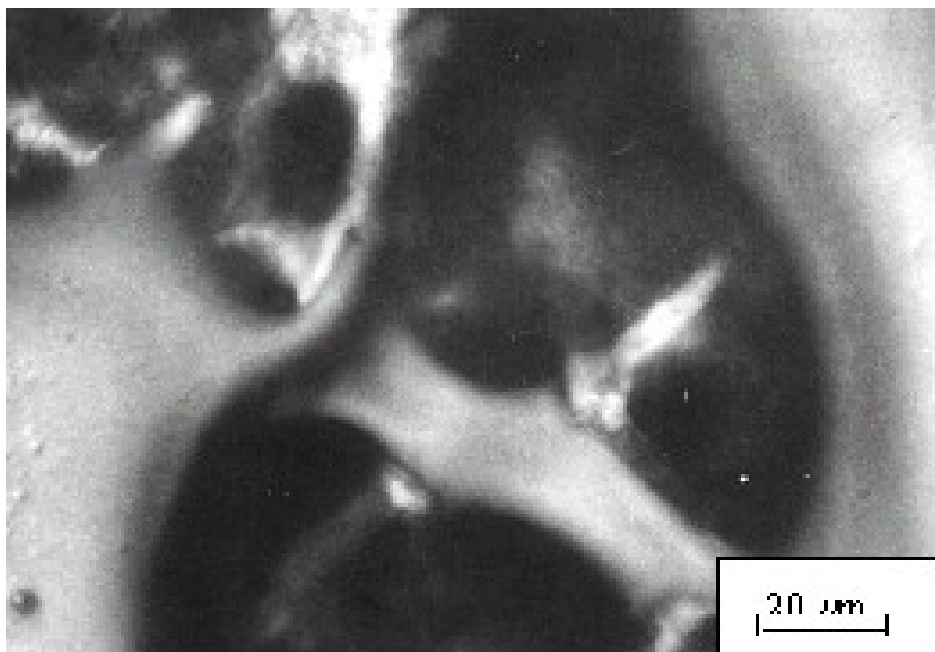
(x 560)

a) смесь EB+ПXB



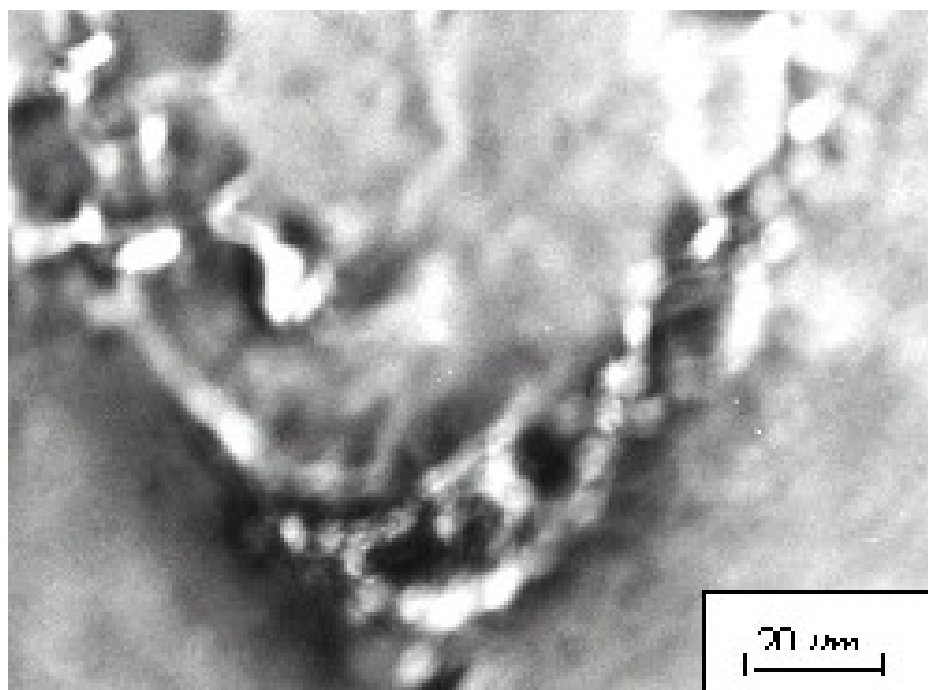
(x 560)

б) EC+ПBX)



(x 560)

а) ЕБ + ЕДО



(x 560)

б) ЕБ + ПВБ

Фигура 1. Микроскопски снимки на филми от изследваните смеси

Филмите от смесите ЕБ+ЕДО (фиг.1в) и ЕБ+ПВБ (фиг.1г) имат изображения с неправилни форми и показват силно неравномерно аморфизиране на изходния ЕБ. Аморфизираните области са обкръжили кристалните структури. В тези области макромолекулите имат повишена подвижност, а кристалните образувания имат по-малък обем.

Върху микроскопските снимки не се забелязва разслояване, което е доказателство за термодинамичната съвместимост на ЕБ с изследваните полимери, съполимери и олигомери.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализът на получените резултати от определяне показателя на горимост К, ДСК и микроскопските наблюдения показват, че безопасната горимост на взривните смеси от барути и полимери може да се управлява ефективно.

Този извод от проведените трасиращи експерименти доказва възможността за промишлено модифициране на горимостта на произвежданите в страната едноосновни барути за успешното им практическо приложение в други невоенни области, включително в мините и кариерите и то при повишена безопасност на транспорта, съхраняването и употребата им. Готовият индустриален продукт може да бъде пластичен или твърд, в зависимост от технологията в която се прилага.

ЛИТЕРАТУРА

- Ganev R., Glavchev I., 2002. Investigation of the stability of a mixture of single-base propellants and resins or polymers, *J. of Hazardous materials*, 16.
- Kitano Y., 1997. The development and application of non-halogen inorganic flame retardant., *New Dev. Future trends Fire Saf. Global Basis, Int. Conf.*, 37-47.
- Radhakrishnan G., Rajalingam P., Natchimuthu N., 1992. Modification of nitrocellulose through interpenetrating polymer networks for coatings, *J. Oil and Color Chem. Assoc.*, , 75, 6, 209-210.
- Wang Xu, Huang Rui, Zhang Peijun, 1996. Study of ABS/PVC flame retardant system., *Suliao Gouguo*, 24, 5, 86-88.
- Fire retardant system, 1996. *Kenneth Mason Publications Ltd.*, Res. Discl., 391.
- БДС 10457 – 98.

ON SAFE COMBUSTIBILITY OF MIXTURES OF PROPELLANTS AND POLYMERS FOR MINES AND QUARRIES

Radi Ganev

Ministry of Defence
Armaments Policy Directorate
Sofia, 1606, Bulgaria
34 Totleben Blvd.,
E-mail:
ciomo@md.government.bg

Michael Michaylov

University of Mining and Geology
"St. Ivan Rilski"
Sofia 1700, Bulgaria
E-mail: mihailov@staff.mgu.bg

ABSTRACT

Mixtures of single-base propellant with chlorine and bromine-containing polymers in different ratios, applied in mines and quarries abroad, were investigated. The exo-effects: maximum temperature of the peak, quantity of released heat and loss of mass were determined by a differential scanning calorimetry, after a standard aging of 120 and 240 hours under conditions imitating the sunshine. Combustibility of mixtures was analyzed according to a standardized factor of combustibility (K). Mixtures were subdivided into four groups depending on their values: easily combustible, combustible, self-extinguishing and non-combustible. Effective action of selected compounds depended on speed of formation of combustion retardants, which depended on temperature of thermal destruction. That was the reason for mixing propellants with polymers, whose initial temperature of destruction had been lower than the temperature individual combustion of propellant. Thus effective combustion retardant was created in the initial stage of mixture heating.

Controllable fuel characteristics of recipes improve the safety of transport, storage and use of offered materials.

INTRODUCTION

Explosion transformation of propellant represents combustion with a maximum liberation of gas and minimum release of solid refuse. Propellant is continuously more often applied into mixtures with other explosives or additive as a new high-power source for mines and quarries. Raw material is easily achieved due to the excess and liberation from its main designation - in military arms and equipment.

Adding of polymers for regulating the combustibility of explosives is applied in different fields as pocket-building Kitano Y. (1997), pyrotechnics - Fire Retardant system(1996), processing of polymers - Wang Xu (1996).

Objective of the report, which is a continuation of the investigation of Ganev R., Glavchev I. (2002), is to characterize the safe combustibility of explosive mixtures of propellant and halogen-containing polymers, co-polymers and oligomers for mines and quarries.

EXPERIMENTAL

Subject of investigation are mixtures of single-base propellant (SBP) of Arsenal, Bulgaria with chlorine and bromine-containing polymers:

- Brominated epoxy oligomer (EOB),
- Vinyl chloride/Vinyl acetate (VC/VA),
- Epoxide oligomer of bisphenol (D600),
- Chlorinated rubber (CR),
- perchlorinevinyl (PCV),
- chlorinated paraffin (CP),
- mixed with the diluents of acetone and cyclohexanone in the ratio of 1:1.

Mixture is coated over sheets of twice pickled steel of 120 x 90 mm size as films 20 μ m thick.

The factor of combustibility (K) is specified as a ratio of time for individual combustion of test samples to time for moving front of combustion to certain position of the test body Bulgarian State Standard SS 10457-(1998).

RESULTS AND DISCUSSION

Preliminary experiments revealed that not all the halogen-containing polymers possess the properties of effective additives for quarantining the safe combustibility of mixtures. Availability of enough chlorine and bromine is a required precondition. Bromine-containing epoxide compounds are more effective, and therefore the Br quantity in mixtures may be lower for achieving the required category of combustibility. Chlorine-containing polymers are less effective but cheaper and more widely applied.

The requirement for more effective action of Cl- or Br-containing polymers is determined by the speed of formation of combustion retardants, which depends on the temperature of polymer destruction. That was the reason for mixing single-base propellant SBP with polymers of initial temperature of destruction lower than the destruction temperature of single-base propellant SBP. Thus effective retardants of combustion are created in the beginning of heating.

Content of dry substance in the mixtures affects not only the mechanism and the speed of evaporation of solvents, but also on the kinetics of combustion transformation. Percent content of halogen and dry residue of mixtures of single-base propellant (SBP) with bromine and chlorine-containing polymers is calculated. Mixtures consist of two or three

components, and one of the pairs uses polyisocyanate as a hardening agent. (table 1).

Table 1. Determination of the factor of combustibility K of coatings of coatings of single-base propellant SBP with polymers, copolymers and oligomers

Test №	Composition of mixture	Ratio [%]	Dry substance [%]	Content of halogen [%]	Factor of combustibility K
1.1	SBP + EOB	80 : 20	13	Br 1,08	combustible
1.2		60 : 40	13	Br 2,16	self-extinguishing
1.3		40 : 60	13	Br 3,24	high-flammability point
2.1	SBP + EOB + hardener*	80 : 20	13	Br 1,06	combustible
2.2		60 : 40	13	Br 2,10	self-extinguishing
2.3		40 : 60	13	Br 3,12	self-extinguishing
2.4		20 : 80	13	Br 4,25	high-flammability point
3.1	SBP + EOB + D600	20 : 40 : 40	25	Br 4,16	self-extinguishing
4.1	SBP + D600 + CP	20 : 80 : 10	25	Cl 1,71	self-extinguishing
4.2		20 : 80 : 20	25	Cl 3,20	self-extinguishing
4.3		20 : 80 : 30	25	Cl 4,33	high-flammability point
5.1	SBP + D600 + PCV	20 : 80 : 12	25	Cl 1,96	self-extinguishing
5.2		20 : 80 : 18	25	Cl 2,78	high-flammability point
6.1	SBP + D600 + CR	20:80:20	25	Cl 1,67	self-extinguishing
6.2		20 : 80 : 40	25	Cl 2,87	high-flammability point

* The hardener used was toluene 2,4- diisocyanate (

Data in table 1 show that with the increase of halogen the concentration resistance against combustion rises also. Halogen-containing polymers decompose themselves and form halogens, halogen-hydrogen or halogen carbon-hydrogens, which expose their protecting effect in the gaseous phase mainly.

Due to the higher atomic mass of Br, the number of HBr molecules is lower than the number of HCl molecules for equal percent content of halogen. This explains the fact that comparatively low contents of halogen achieve a certain good effect, which is evidently shown for mixtures 1.2, 6.1 and 2.2, 5.1.

The other explanation is based on the structure of halogen-containing polymers or oligomers. Chlorine in the polymer is bound to a carbon atom of aliphatic molecule, while Bromine is bound to a carbon atom of aromatic core. It is known that the length of C-X bond in the first case is longer, therefore an atom Cl will easily separate and form HCl. On the contrary, the C-Br bond in EOB is shorter and atom of Bromine will separate with more difficulty as HBr, under same conditions.

Evaporation of solvent also effects on properties of spontaneous extinguishing – see mixtures 5.1 and 6.1 in the table. Evidently, the liberated quantity of solvents is higher for these mixtures. Data reveal that the combustibility of coating with lower content of halogen has a value analogous to the factor of combustibility K of coating, obtained from mixtures, characterized with lower speed of evaporation of solvents.

It might be suggested that type of combustibility of coating of single-base propellant SBP+polymer depends on the concentration, energy of tearing of X-X, H-X, C-X bonds,

density of gases or vapours, temperature of evaporation and other less important factors. With the decrease of energy of binding in halogen-hydrogen, the density of vapours increases. This increases the concentration of non-combustible gases of the film surface, which starts in the initial stage of combustion and brings to reduction of the probability of firing.

Inhibiting from active centres, able to form meshes in the beginning of destruction is possible. Other centres may impede the interaction between active radicals and macromolecules of pyroxiline or products of destruction, thus reducing the concentration of combustion gases. Meshing of coatings (mixtures 1.3 and 2.3) evidently makes difficult the evaporation of solvents, and this brings to reduction of the efficiency of selected polymers. For those mixtures, content of bromine is analogous, but mixture with hardening agent is spontaneously extinguishing, and without hardening agent is low combustible.

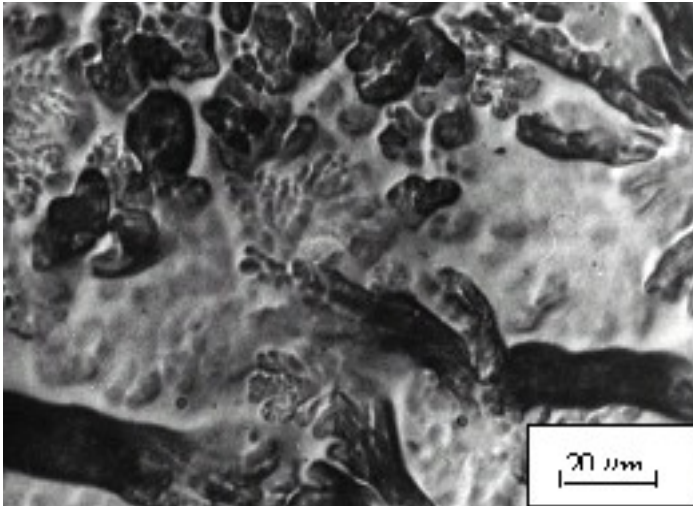
Results correlate to the data of Radhakrishnan G. (1992), but mixture of nitrocellulose with other polymers are used there. The above investigations are one more proof that polymers may be used to regulate the required safe combustibility of explosive compositions.

When single-base propellant SBP is mixed with a non-crystallizing polymer in a 1:1 ratio in CX as a solvent, even an amorphizing of films is not observed. (Fig. 1).

The microscopic photos reveal the difference between over-molecule structures obtained from SBP+PCV (Fig.1a) and SBP+ПВХ (Fig.1б).

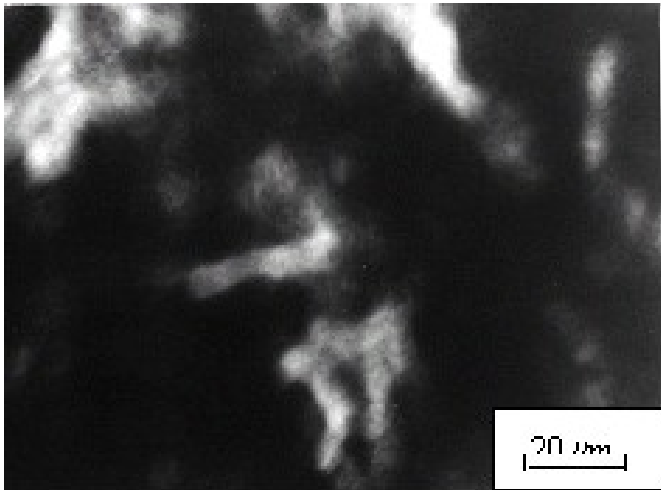
Over-molecule structures of 10 µm size are registered due to the amorphizing of film of single-base propellant under the

action of PCV .For the mixture of SBP+PCB over-molecule formations are even heavily amorphized.



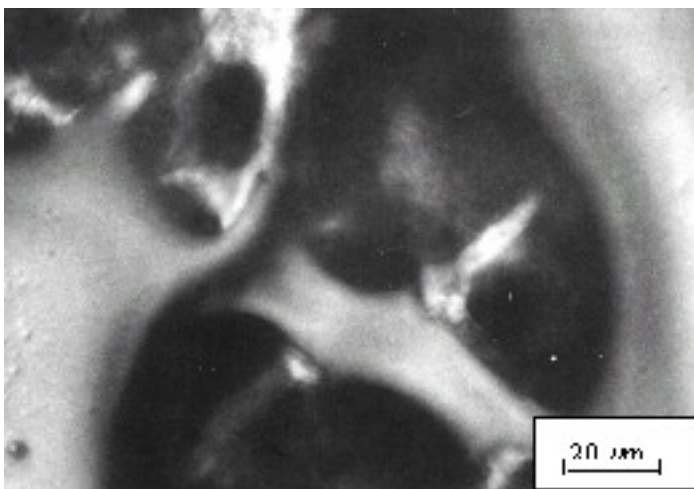
(x 560)

a) SBP+PCV



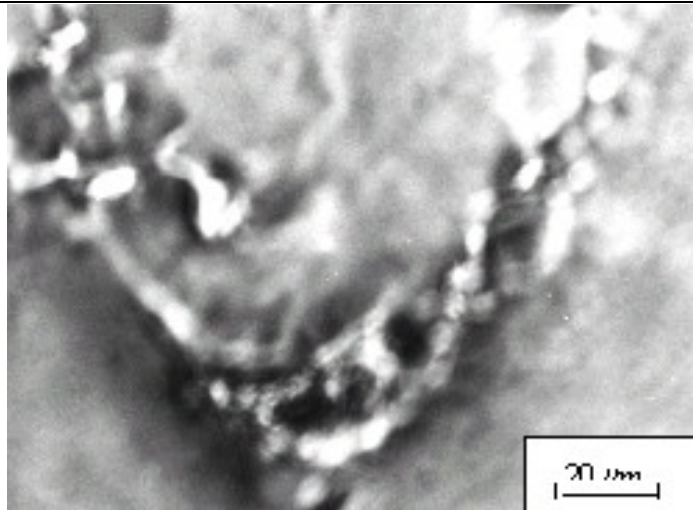
(x 560)

b) (EC + PCV)



(x 560)

c) SBP + D600



(x 560)

d) SBP + PVB

Figure 1. Microscopic photos of films of the analyzed mixtures

Films of mixtures SBP+D600 (fig.1b) and SBP+PVB (fig.1r) have images of irregular shapes and show even an amorphizing of initial SBP. Amorphied fields surround the crystal structures. In those fields the macromolecules show increased movability, and crystal formations show lower volume.

There is no layering in the microscopic photos, which is a proof for the thermodynamic compatibility of SBP with analyzed polymers, co-polymers and oligomers.

CONCLUSION

Analysis of results from determining the factor of combustibility K, from differential-scanning calorimetry and microscopic observations revealed that safe combustibility of explosive mixtures of propellant and polymers may be controlled effectively.

This conclusion proved the possibility for industrial modification of combustibility of produced single-base propellant for successful practical application into other non-military sectors, mine and quarries including. Improved safety

of transport, storage and use will be a fact. The manufactured industrial product plastic or solid, depends on the requirements of technology, where it will be applied.

REFERENCES

- Ganev R., Glavchev I., 2002. Investigation of the stability of a mixture of single-base propellants and resins or polymers, *J. of Hazardous materials*, 1, 16-19.
- Kitano Y., 1997. The development and application of non-halogen inorganic flame retardant., *New Dev. Future trends Fire Saf. Global Basis, Int. Conf.*, 37-47.
- Radhakrishnan G., Rajalingam P., Natchimuthu N., 1992. Modification of nitrocellulose through interpenetrating polymer networks for coatings, *J. Oil and Color Chem. Assoc.*, 75, 6, 209-210.
- Wang Xu, Huang Rui, Zhang Peijun, 1996. Study of ABS/PVC flame retardant system., *Suliao Gougue*, 24, 5, 86-88.
- Fire retardant system, 1996. *Kenneth Mason Publications Ltd.*, Res. Discl., 391.
- Bulgarian State Standard 10457 – 98. Determining the group of combustibility of substances (in Bulgarian).

Recommended for publication by Department of
Mine Ventilation and Occupational Safety, Faculty of Mining Technology

*Препоръчана за публикуване от
катедра "Руднична вентилация и техническа безопасност" на МТФ*