

Naučni savetnik
dr Miloš Filipović,
dipl. inž.
Vojnotehnički institut,
Beograd

KINETIČKI MODEL HEMIJSKIH TRANSFORMACIJA STABILIZATORA U JEDNOBAZNYM BARUTIMA

UDC: 662.312.1

Rezime:

U članku je prikazano istraživanje i uspešno verifikovanje kinetičkog modela hemijskih transformacija stabilizatora (difenilamina, DFA) u jednobaznim barutima. Ovaj model pretpostavlja da do hemijske transformacije stabilizatora u barutu dolazi na tri uporedna načina, od kojih svaki predstavlja složenu reakciju, čija se kinetika može opisati reakcijama promenljivog reda. Nađeno je da se eksperimentalni podaci veoma dobro procenjuju reakcijom prvog reda pri velikim koncentracijama difenilamina u barutu i reakcijom nultog reda pri malim koncentracijama tokom završnog perioda upotrebljivosti baruta. Određeni su kinetički parametri ovog modela, koji omogućava da se predvidi kinetika hemijskih transformacija stabilizatora u jednobaznim barutima na temperaturama uskladištenja, i tako bolje proceni stanje baruta u skladištima i/ili u municiji. Razmatran je mehanizam hemijskih transformacija difenilamina u odnosu na model i proces starenja baruta.

Ključne reči: jednobazni baruti, hemijske transformacije stabilizatora (difenilamina), hemijska stabilnost, kinetički model, kinetički parametri.

KINETIC MODEL OF STABILIZER CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN SINGLE BASE GUN PROPELLANTS

Summary:

A suitable kinetic model for the chemical transformations of stabilizer (diphenylamine, DPA) in single base gun propellants was investigated and successfully verified. This model assumes that the chemical transformations of stabilizer in single base gun propellants occur in three concurrent steps – each represents a complex reaction, whose kinetics can be described by reactions of shifting order. It was found that the experimental data were well evaluated by a first-order reaction at high concentrations of diphenylamine in the propellant, but by a zero-order reaction at low concentrations during the final phase of the propellant life cycle. The kinetic parameters of this model permitting prediction of chemical transformations of stabilizer in single base gun propellants at storage temperatures, were determined. The mechanism of diphenylamine chemical transformations was discussed with relation to the model and the ageing behavior of these propellants.

Key words: single base gun propellants, stabilizer (diphenylamine) chemical transformation, chemical stability, kinetic model, kinetic parameters.

Uvod

Jednoobrazni baruti sadrže jednu energetsku komponentu, nitrat celuloze (nitrocelulozu, NC), želatinisanu isparljivim rastvaračem, koji se, posle oblikovanja barutnih zrna, uklanja iz baruta. S ob-

zirom na spontano hemijsko razlaganje ovih baruta tokom vremena, kao i na autokatalitički karakter degradacije nitroceluloze, stabilizator difenilamin (DFA) obavezan je sastojak, a često i jedini aditiv, svih kompozicija jednobaznih baruta. Pored difenilamina, jednobazni baruti

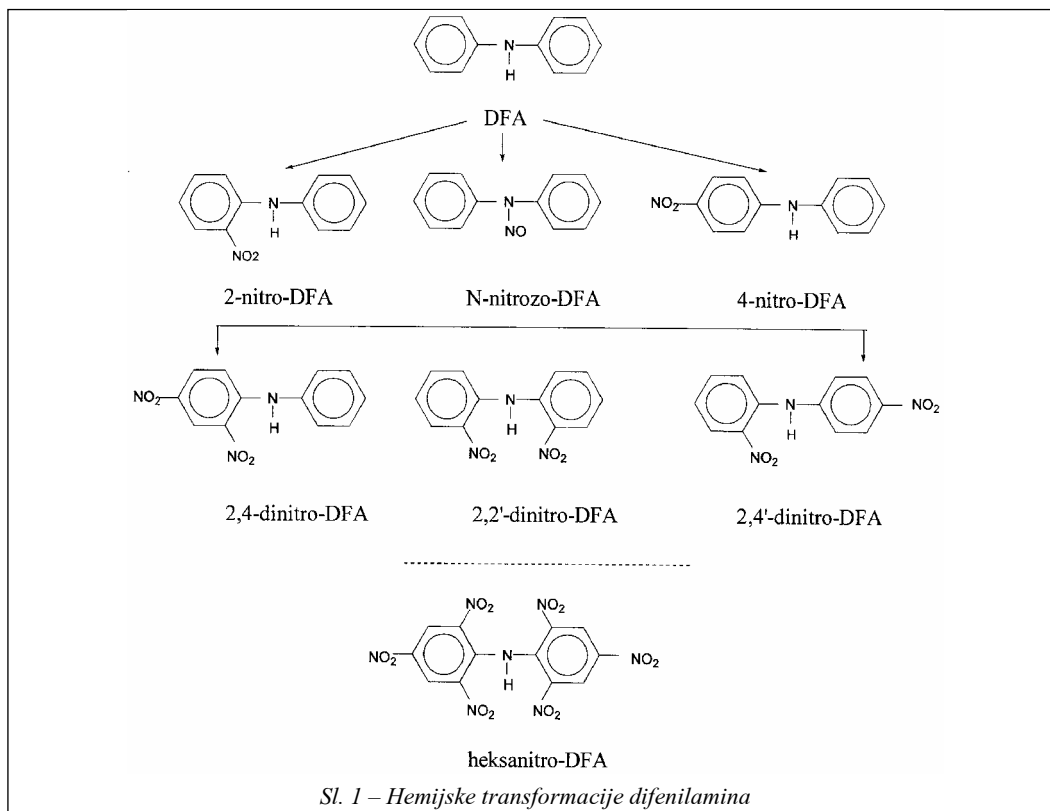
moгу da sadrže i druge aditive, koji utiču na karakteristike krajnjeg proizvoda ili na proces njegove proizvodnje [1, 2, 3].

Reakcioni i difuzioni procesi koji uzrokuju hemijske transformacije (utrošak, potrošnju) stabilizatora tokom hemijskog razlaganja (starenja) baruta veoma su složeni. Naime, zbog niskih vrednosti energija veza nitro-estarskih grupa, nitroceluloza je podložna laganom termičkom razlaganju, već na umereno visokim temperaturama ($\geq 30^{\circ}\text{C}$ do 40°C). Reakcija razlaganja NC (nitratnih estara tipa RONO_2) počinje raskidanjem CO-NO_2 veze ($\text{RO-NO}_2 \rightarrow \text{RO}^{\bullet} + \text{NO}_2^{\bullet}$) i formiranjem slobodnih radikala, RO^{\bullet} i NO_2^{\bullet} , koji se odmah zatim rekombinuju i napadaju nerazložene molekulske lance NC, uz odvijanje niza sekundarnih reak-

cija od kojih se svaka odvija sopstvenom brzinom i egzotermna je [4].

Posebno svojstvo NO_2 je njegova sposobnost da katalizuje termijsko razlaganje, što rezultira povećanim generisanjem toplote i višom temperaturom baruta. Ukoliko bi se dopustilo da se ova autokataliza odvija nekontrolisano, brzina generisanja toplote mogla bi postati veća od brzine izdvajanja toplote iz baruta u okolnu sredinu. To bi rezultiralo toplotnom eksplozijom nitratnog estera posle izvesnog indukcionog perioda.

Međutim, kada se razlaganje NC razmatra u okviru baruta, reakciona šema mora se dopuniti kako bi obuhvatila ostale procese koji utiču na razlaganje baruta u datim uslovima, budući da su difuzija gasovitih produkata razlaganja nitratnih



estara u okolnu sredinu, kao i infuzija atmosferskog kiseonika u barutno zrno, značajni faktori koji utiču na proces razlaganja baruta. Prisustvo stabilizatora u barutu posebno je značajan faktor, s obzirom na to da on inhibira neželjeni katalitički efekat NO_2 . Naime, stabilizator reaguje sa NO_2 , pri čemu se stvaraju derivati stabilizatora.

Stabilizator, dakle, reaguje sa auto-katalitički delujućim produktima razlaganja nitroceluloze (oksidi azota), pri čemu nastaju nitrirani konsektivni derivati difenilamina sa rastućim stepenom nitracije [5–8]. Dakle, tokom procesa starenja u barutu nastaje više derivata DFA, počev od N-nitrozo-DFA, preko mono-nitro-derivata DFA, sve do heksa-nitro-derivata DFA, slika 1. Neki od ovih derivata, posebno monoderivati DFA takođe imaju stabilizujuće dejstvo [5–7].

Podaci o promeni sadržaja DFA tokom ubrzanog starenja baruta koriste se za izračunavanje vremena bezbednog uskladištenja baruta. Pored toga, s obzirom na to da nitrozo- i mono-nitro-derivati DFA takođe imaju stabilizujuće dejstvo, u svetu postoje pokušaji da se u proračun vremena bezbednog uskladištenja baruta uključe i ovi derivati DFA, što zahteva brzu, tačnu i preciznu metodu za određivanje njihovog sadržaja u barutu, kao i kinetičko modelovanje hemijskih transformacija DFA i stvaranja monoderivata DFA.

Nakon višegodišnje primene raznih instrumentalnih metoda radi određivanja sadržaja DFA i njegovih derivata u barutima, prednost je data hromatografskim metodama [7], kao što su: tankoslojna, gasna i reverzno-fazna tečna hromatografija pod visokim pritiskom. Danas tanko-

slojnu hromatografiju zamenjuju gasna i tečna hromatografija.

Gasna hromatografija je u mnogim zemljama dugo korišćena kao vodeća metoda za određivanje sadržaja stabilizatora u barutima. Međutim, pored dobrih osobina, ova metoda ima i neke nedostatke. Supstance koje se analiziraju metodom gasne hromatografije, pre uvođenja u kolonu gasnog hromatografa, moraju da se prevedu u gasno stanje, što dovodi do delimičnog ili potpunog razlaganja termički nestabilnih jedinjenja. Iz navedenog razloga, tokom gasno-hromatografske analize termički nestabilan derivat difenilamina, N-nitrozo-DFA, delimično ili potpuno se razlaže do DFA [8] što onemogućava određivanje sadržaja DFA i njegovog glavnog derivata N-nitrozo-DFA u barutima izloženim procesu ubrzanog starenja.

Problem je rešen upotrebom reverzno-fazne tečno hromatografske metode pod visokim pritiskom (HPLC), koja zbog mogućnosti rada na nižim temperaturama nema nedostatak ove vrste. Stoga se danas ona koristi kao vodeća metoda određivanja sadržaja DFA, N-nitrozo-difenilamina i drugih derivata DFA u barutima izloženim procesu ubrzanog starenja [9].

Poznavanje sadržaja stabilizatora i njegove potrošnje tokom vremensko-temperaturnog intervala omogućuje procenu vremena bezbednog uskladištenja i upotrebe baruta. Nekoliko različitih pristupa, koji uključuju veštačko starenje uzoraka baruta na različitim povišenim temperaturama, uz merenje promene sadržaja „slobodnog“ stabilizatora u barutu i nastajanja njegovih nitriranih konsektivnih proizvoda, korišćeni su za dobijanje jednačina za predviđanje vremena potrebnog za potrošnju određene

količine stabilizatora i temperaturnog koeficijenta koji omogućuje procenu ovog vremena i na temperaturi uskladištenja [1–13]. Neke od metoda procene su istraživane za određene probleme i nađeno je da one zavise od tehnike kojom je određivan sadržaj stabilizatora. Druge metode su imale za cilj da budu bazni kinetički pristup koji može, bar u principu, da se primeni na bilo koji problem hemijske stabilnosti baruta.

Kinetičko modelovanje potrošnje DFA u jednobaznim barutima vršeno je primenom različitih modela, po modelu koji potrošnju DFA opisuje reakcijom prvog reda [10–12], zatim po modelu koji formalno kombinuje reakcije prvog i nultog reda [10–12] i po modelu koji pretpostavlja da se za opisivanje potrošnje DFA u barutu može primeniti reakcija promenljivog reda [13].

Cilj ovog istraživanja bio je da se nađe pogodan kinetički model za opisivanje hemijskih transformacija difenilamina u jednobaznim barutima (utrošak DFA i stvaranje monoderivata DFA) i da se odrede kinetički parametri, što omogućava da se predvidi kinetika hemijskih transformacija stabilizatora u jednobaznim barutima na temperaturama uskladištenja i tako bolje proceni stanje baruta u skladištima i/ili u municiji.

Opis modela

S obzirom na to da su reakcioni i difuzioni procesi koji uzrokuju hemijske transformacije stabilizatora u barutu tokom vremena veoma složeni, kinetički pristup zahteva neke pojednostavljujuće pretpostavke.

Pretpostavljeno je da do hemijske transformacije stabilizatora u barutu dolazi na

tri uporedna načina, od kojih svaki predstavlja složenu reakciju, čija se kinetika može opisati reakcijama promenljivog reda [14]. Naime, kada je koncentracija difenilamina u barutima relativno visoka, njegove hemijske transformacije odvijaju se prema kinetici prvog reda, dok za vreme završne faze korišćenja baruta hemijske transformacije stabilizatora ne zavise od njegove koncentracije, pa potrošnja difenilamina teži reakciji nultog reda. To znači da tokom ove faze preovlađuju reakcije do tada stvorenih monoderivata DFA sa produktima razlaganja NC.

Takođe, prihvaćeno je da Arheniusov zakon može da se primeni za opisivanje temperaturne zavisnosti konstanti brzina hemijskih reakcija.

Jednačine brzina koje opisuju hemijsku transformaciju stabilizatora, saglasno prihvaćenom kinetičkom modelu, mogu da se predstavje u sledećem obliku:

$$-\left(\frac{\partial C_0(t,T)}{\partial t}\right)_T = k_{0,0}(T) + k_{1,0}(T)C_0(t,T) = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial C_i(t,T)}{\partial t}\right)_T \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial C_i(t,T)}{\partial t}\right)_T = k_{0,i}(T) + k_{1,i}(T)C_0(t,T) \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^3 k_{0,i}(T) = k_{0,0}(T) \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^3 k_{1,i}(T) = k_{1,0}(T) \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial C_i(t,T)}{\partial C_{i+1}(t,T)}\right)_T = \frac{k_{0,i}(T)}{k_{0,i+1}(T)} = \frac{k_{1,i}(T)}{k_{1,i}(T)} \quad (5)$$

$$k_{0,i}(T) = Z_{0,i} \exp\left(-\frac{E_{a,0,i}}{RT}\right) \quad (6)$$

$$k_{1,i}(T) = Z_{1,i} \exp\left(-\frac{E_{a,1,i}}{RT}\right) \quad (7)$$

gde su: C_0 koncentracija DFA u barutu u funkciji vremena t i temperature T , C_i koncentracije monoderivata DFA u barutu u funkciji vremena i temperature, $K_{0,i}$ i $K_{1,i}$ su konstante brzina reakcija nultog i prvog reda respektivno, $Z_{0,i}$, $Z_{1,i}$, $E_{a,0,i}$ i $E_{a,1,i}$ su odgovarajući predeksponencijalni faktori i energije aktivacije u Arheniusovoj jednačini i R je univerzalna gasna konstanta. Indeks $i=0$ označava DFA, dok se indeksi $i=1, 2, 3$ odnose na monoderivate DFA.

Integracijom jednačina (1) i (2) dobijaju se jednačine:

$$C_0(t, T) = \frac{k_{0,0}(T)}{k_{1,0}(T)} + \left[\frac{k_{0,0}(T)}{k_{1,0}(T)} + C_0(0, T) \right] \exp[-k_{1,0}(T) \cdot t] \quad (8)$$

$$C_i(t, T) = C_i(0, T) + \left[k_{0,i}(T) - k_{1,i}(T) \frac{k_{0,0}(T)}{k_{1,0}(T)} \right] \cdot t + \frac{k_{1,i}(T)}{k_{1,0}(T)} \cdot \left[\frac{k_{0,0}(T)}{k_{1,0}(T)} + C_0(0, T) \right] (1 - \exp[-k_{1,0}(T) \cdot t]) \quad (9)$$

Jednačina (8) opisuje opadanje sadržaja difenilamina, dok jednačina (9) opisuje povećanje koncentracije monoderivata DFA u razmatranom vremensko-temperaturnom opsegu.

Eksperiment

Jednobazni barut NC-27, koji sadrži oko 99% NC i oko 1% DFA, izložen je procesu ubrzanog starenja na temperaturama 100, 90, 80 i 60°C do potpunog utroška stabilizatora. Ova ispitivanja vršena su na uzorcima mase 30 g korišćenjem epruveta Pyrex (150 mm dužine i 25 mm prečnika), zatvorenih fino brušenim staklenim zapušačima. Epruvete sa uzorcima držane su unutar otvora termoblokova da bi se osigurala uniformnost grejanja i izbegla kondenzacija na vrhu epruveta.

Sadržaj stabilizatora i monoderivata stabilizatora u starenim barutima meren je metodom reversno-fazne hromatografije [9].

Metoda internog standarda korišćena je za kvantitativno određivanje komponenata u uzorku. Rastvor internog standarda pripremljen je rastvaranjem 0,1 g dimetildifeniluree, centralita II (C II) u 50 ml acetonitrila.

Uzorci baruta su usitnjeni (veličine oko 2 mm) i 2 g svakog uzorka je ekstrahovano 48 časova u 50 ml metilen-hlorida. U normalni sud zapremine 10 ml pipetom je preneseno 2 ml ovog rastvora. Zatim je otparen rastvarač, dodat je 1 ml rastvora internog standarda (centralit II u acetonitrilu) i sadržaj normalnog suda je zatim dopunjen acetonitrirom do crte.

Koncentracija standardnih komponenata (DFA, N-nitrozo-DFA, 2-nitro-DFA i 4-nitro-DFA) u 50 ml rastvora kalibracione smeše odgovarala je opsegu očekivanih koncentracija u uzorku. U normalni sud od 10 ml pipetom je preneseno 2 ml ovog rastvora i metilen-hlorid je otparen. Dodat je 1 ml rastvora internog standarda i sadržaj suda je razblažen acetonitrirom do crte.

Korišćen je HPLC uređaj LDC/Milton Roy 3000. Talasna dužina varijabilnog UV-detektora podešena je na 220 nm, a podaci su obrađeni upotrebom sistema za njihovu obradu. Korišćena je i kolona Supelcosil LC-18-DB dimenzija 150 mm × 4,6 mm i čestica veličine 3 μm, a radna temperatura podešena je na 55°C. Sastav mobilne faze bio je acetoni-

tril/voda, 40/60 (v/v), a brzina protoka 2 ml/min. Zapremina injektovanog uzorka bila je 5 μl.

Rezultati i diskusija

Rezultati tečno-hromatografske analize ispitivanih uzoraka baruta dati su u tabeli 1. Oni su predstavljali bazu poda-

Tabela 1

Koncentracije DFA i monoderivata DFA u masenim procentima u jednobaznom barutu NC-27 u funkciji vremena i temperature

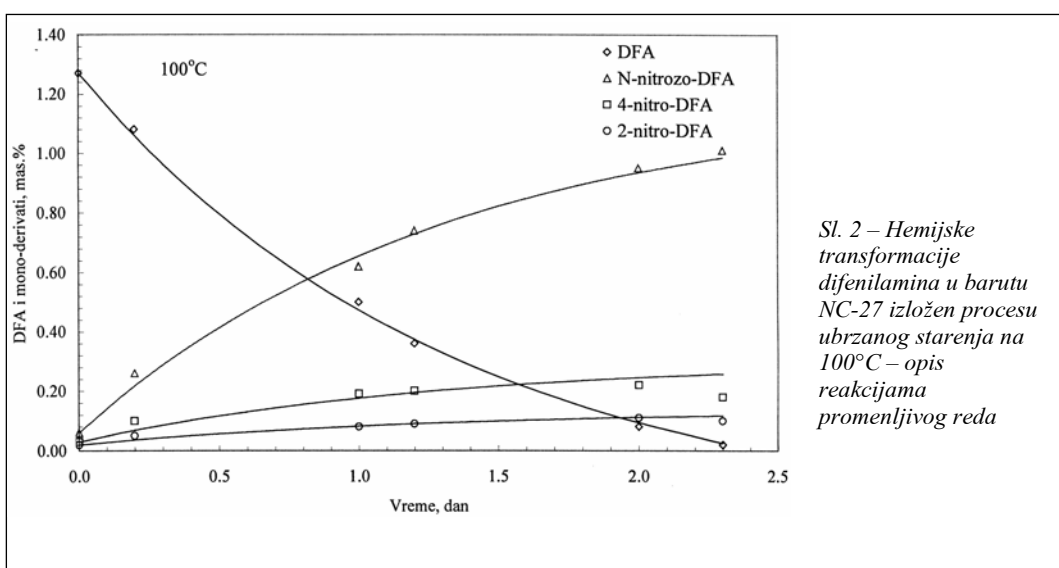
t (dan)	DFA (mas.%)	N-NO-DFA (mas.%)	4-NO ₂ -DFA (mas.%)	2-NO ₂ -DFA (mas.%)	C _{ukupno} (mas.%)
100°C					
0,0	1,27	0,06	0,03	0,02	1,38
0,2	1,08	0,26	0,10	0,05	1,49
1,0	0,50	0,62	0,19	0,08	1,39
1,2	0,36	0,74	0,20	0,09	1,39
2,0	0,08	0,95	0,22	0,11	1,36
2,3	0,02	1,01	0,18	0,10	1,31
	Srednja vrednost, AV				1,39
	Standardna devijacija, SD				0,05
90°C					
0	1,27	0,06	0,03	0,02	1,38
1	0,98	0,27	0,12	0,05	1,42
2	0,79	0,36	0,16	0,06	1,37
3	0,58	0,54	0,20	0,08	1,40
4	0,43	0,70	0,24	0,09	1,46
5	0,27	0,79	0,27	0,11	1,44
6	0,11	0,92	0,29	0,10	1,42
7	0,03	0,99	0,29	0,11	1,42
	Srednja vrednost, AV				1,41
	Standardna devijacija, SD				0,03
80°C					
0	1,27	0,06	0,03	0,02	1,38
4	0,85	0,27	0,15	0,05	1,32
11	0,40	0,46	0,22	0,09	1,17
15	0,25	0,62	0,27	0,08	1,22
20	0,13	0,79	0,27	0,10	1,29
28	0,03	0,84	0,27	0,10	1,24
	Srednja vrednost, AV				1,27
	Standardna devijacija, SD				0,08
60°C					
0	1,27	0,06	0,03	0,02	1,38
35	1,03	0,17	0,13	0,06	1,40
70	0,86	0,23	0,14	0,08	1,30
110	0,70	0,28	0,21	0,12	1,31
140	0,57	0,37	0,23	0,13	1,30
160	0,51	0,40	0,28	0,13	1,32
180	0,46	0,44	0,28	0,14	1,32
200	0,40	0,46	0,31	0,15	1,33
230	0,33	0,51	0,33	0,16	1,33
265	0,23	0,60	0,32	0,18	1,34
	Srednja vrednost, AV				1,33
	Standardna devijacija, SD				0,03

taka za kinetičke i statističke analize, kao i za izučavanje mehanizma hemijskih transformacija stabilizatora koje su imale za cilj da verifikuju prihvaćeni kinetički model.

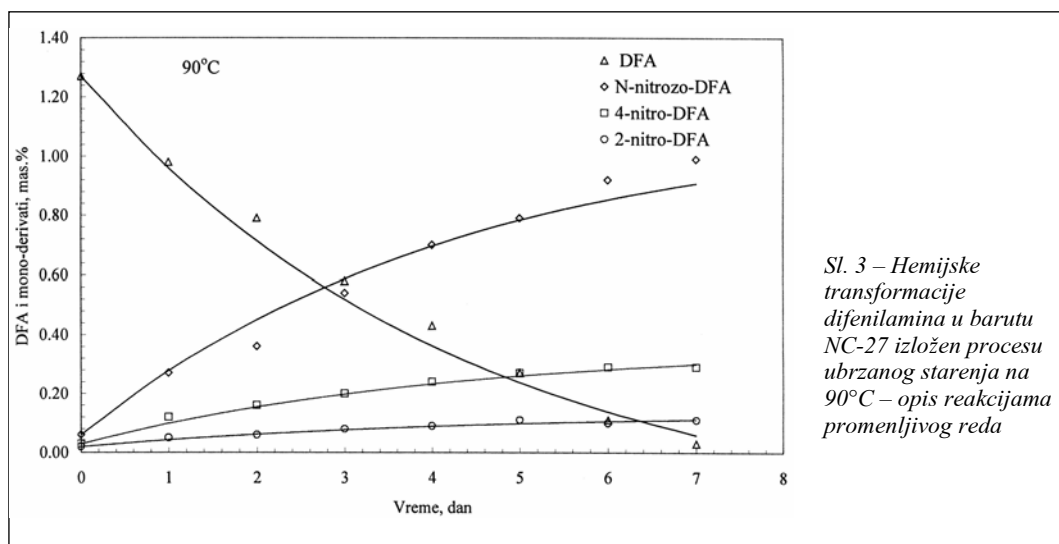
Grafički prikaz rezultata prikazan je na slikama 2 do 5. Pune linije na ovim slikama predstavljaju izračunate vrednosti koncentracija DFA i monoderivata

DFA korišćenjem jednačina (8), (9).

Konstante hemijske transformacije DFA izračunate su regresionom analizom, saglasno jednačini (8), dok su konstante brzina stvaranja monoderivata DFA izračunate regresionom analizom saglasno jednačinama (3), (4) i (5). Rezultati ovih izračunavanja prikazani su u tabeli 2.

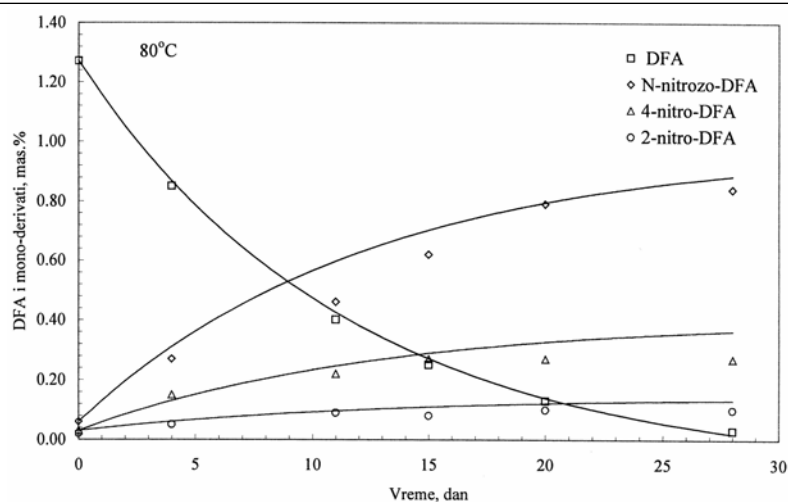


Sl. 2 – Hemijske transformacije difenilamina u barutu NC-27 izložen procesu ubrzanog starenja na 100°C – opis reakcijama promenljivog reda



Sl. 3 – Hemijske transformacije difenilamina u barutu NC-27 izložen procesu ubrzanog starenja na 90°C – opis reakcijama promenljivog reda

Sl. 4 – Hemijske transformacije difenilamina u barutu NC-27 izložen procesu ubrzanog starenja na 80°C – opis reakcijama promenljivog reda



Sl. 5 – Hemijske transformacije difenilamina u barutu NC-27 izložen procesu ubrzanog starenja na 60°C – opis reakcijama promenljivog reda

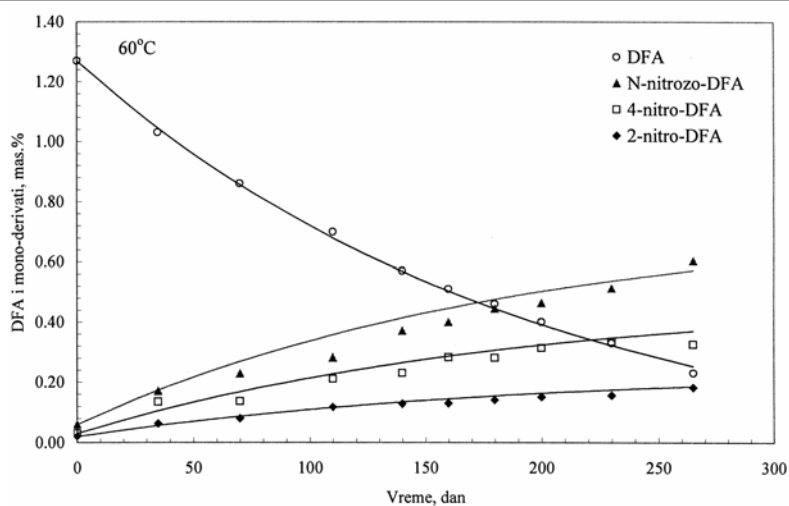


Tabela 2
Konstante brzina hemijskih transformacija DFA i stvaranja monoderivata DFA u barutu NC-27 na povišenim temperaturama

	DFA	N-NO-DFA	4-NO ₂ -DFA	2-NO ₂ -DFA
T (°C)	k_{00} (mas%/d)	k_{01} (mas%/d)	k_{02} (mas%/d)	k_{03} (mas%/d)
100	0,1881	0,1393	0,0343	0,0146
90	0,0569	0,0399	0,0127	0,0043
80	0,0118	0,0077	0,0031	0,0010
60	0,0005	0,0003	0,0002	0,0001
T(°C)	k_{10} (1/d)	k_{11} (1/d)	k_{12} (1/d)	k_{13} (1/d)
100	0,7526	0,55725	0,13705	0,05829
90	0,2275	0,15950	0,05072	0,01728
80	0,0784	0,05127	0,02068	0,00641
60	0,0051	0,00252	0,00171	0,00083

Kao što može da se vidi sa slika 2 do 5, postoji dobro slaganje između odgovarajućih izmerenih i izračunatih koncentracija DFA i monoderivata DFA do trenutka kada je praktično transformisan sav difenilamin. Provera modela izvršena je pomoću standardne devijacije (SD) korišćenog numeričkog postupka:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^R \sum_{j=1}^T [C_{i,j}^{\text{exp}} - C_{i,j}^{\text{calc}}(k_{0,i}, k_{1,i})]^2}{R \cdot T - Nk}} \quad (10)$$

gde je:

$C_{i,j}^{\text{exp}}$ – koncentracija i-te reakcione vrste izmerene u j-vremenu,

$C_{i,j}^{\text{calc}}$ – koncentracija i-te reakcione vrste izračunata u j-vremenu,

R – broj reakcionih vrsta,

T – broj vremena na kojima je izvršeno merenje, odnosno izračunavanje koncentracije reakcionih vrsta,

Nk – broj parametara (konstante brzina reakcije) koje je trebalo odrediti.

Rezultati provere modela omogućavaju da se zaključi da je standardno odstupanje izračunatih od izmerenih koncentracija DFA i monoderivata DFA, saglasno prihvaćenom kinetičkom modelu u intervalu od 0,03 do 0,06 mas.% i da je

taj interval istog reda veličine kao i standardna devijacija bilansa mase od 0,03 do 0,08 mas.%, koja predstavlja grešku eksperimentalna. Ova činjenica potvrđuje ispravnost prihvaćenog kinetičkog modela hemijskih transformacija stabilizatora u jednobaznim barutima.

Kinetički parametri hemijskih transformacija DFA i stvaranja monoderivata DFA, određeni regresionom analizom saglasno jednačinama (6) i (7), prikazani su u tabeli 3.

Arrheniusovi grafici konstanti brzina reakcije hemijskih transformacija DFA u barutu NC-27 predstavljeni su na slikama 6 i 7. Vrednosti leže na pravim linijama, što može da se vidi i iz uskih intervala pouzdanosti energija aktivacije i predeksponencijalnih faktora, tabela 3.

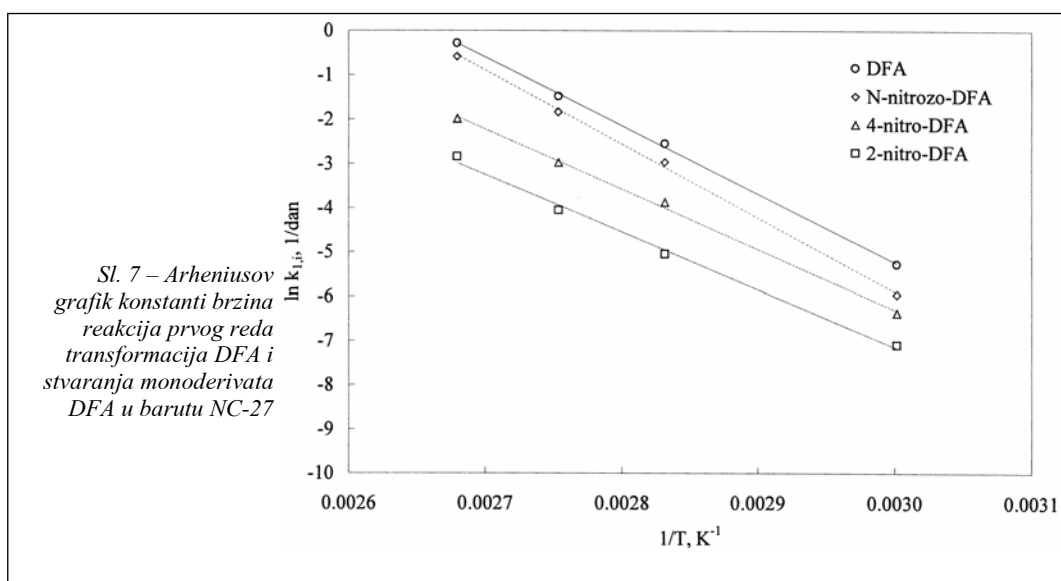
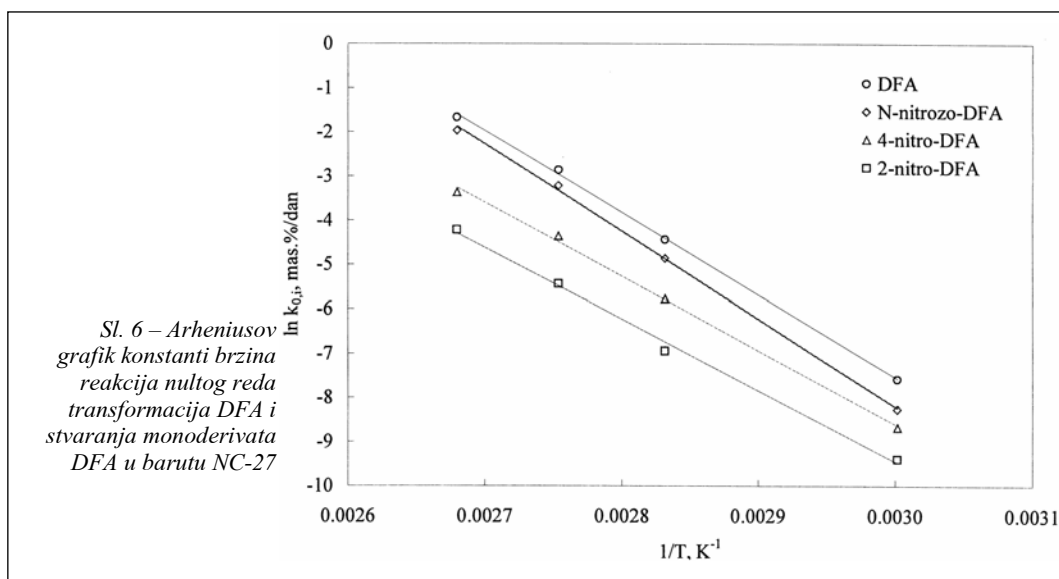
Difenilamin hemijski vezuje razvijene produkte razlaganja nitroceluloze, usled čega nastaju nitrirani konsektivni proizvodi DFA rastućeg stepena nitracije (od N-nitrozo-DFA i mono-nitro-derivata DFA do heksa-nitro-derivata DFA) [15, 16].

Kao što se uočava na slikama 2 do 5, koncentracije N-nitrozo-DFA i mono-nitro-derivata DFA rastu sa vremenom starenja. Pošto ovi monoderivati DFA imaju značajno stabilizujuće dejstvo, oni u sledećem koraku reaguju sa proizvodima razlaganja NC, istovremeno sa preostalim

Tabela 3

Konstante brzina reakcije hemijskih transformacija DFA u jednobaznom barutu NC-27

	DFA	N-NO-DFA	4-NO ₂ -DFA	2-NO ₂ -DFA
	k_{00} (mas%/dan)	k_{01} (mas%/dan)	k_{02} (mas%/dan)	k_{03} (mas%/dan)
E (kJ/mol)	154,0±3,1	164,2±3,6	138,8±4,2	133,8±5,7
ln Z (mass%/s)	36,68±0,79	39,67±0,95	30,09±1,03	27,45±1,36
Z (mass%/s)	$8,48 \times 10^{+15}$	$1,70 \times 10^{+17}$	$1,17 \times 10^{+13}$	$8,38 \times 10^{+11}$
	k_{10} (1/d)	k_{11} (1/d)	k_{12} (1/d)	k_{13} (1/d)
E (kJ/mol)	128,3±2,4	138,4±3,12	113,0±3,6	108,0±5,3
ln Z (1/2)	29,69±0,60	32,68±0,82	23,11±0,82	20,47±1,15
Z (1/s)	$7,82 \times 10^{+12}$	$1,56 \times 10^{+14}$	$1,08 \times 10^{+10}$	$7,73 \times 10^{+08}$



DFA. Kada je koncentracija difenilamina u barutima relativno visoka, njegove hemijske transformacije koje se odvijaju prema kinetici prvog reda, tj. reakcije DFA sa oslobođenim oksidima azota, dominantne su. Kada sadržaj difenilamina postane dovoljno mali, reakcije monoderivata DFA preovlađuju, pošto hemijska

pristupačnost preostalog DFA postaje ograničavajući faktor. Zato, u toj fazi, potrošnja difenilamina ne zavisi od njegove koncentracije, tj. potrošnja difenilamina teži reakciji nultog reda. Dakle, za vreme ove faze preovlađuju reakcije stvaranja viših nitro-derivata DFA, kinetika hemijskih transformacija DFA se usložava i za

dalja razmatranja predloženi kinetički model trebalo bi proširiti, kako bi se mogao opisati mehanizam hemijskih transformacija monoderivata DFA.

Zaključak

Uspešno je verifikovan pogodan kinetički model hemijskih transformacija stabilizatora (difenilamina) u jednobaznim barutima koji pretpostavlja da do hemijske transformacije stabilizatora u barutu dolazi na tri uporedna načina, od kojih svaki predstavlja složenu reakciju, čija se kinetika može opisati reakcijama promenljivog reda.

Određeni su kinetički parametri ovog modela koji omogućavaju proračun vremena do potpunog utroška stabilizatora.

Kinetički model omogućava da se predvidi kinetika hemijskih transformacija stabilizatora u jednobaznim barutima na temperaturama uskladištenja i tako bolje proceni stanje baruta u skladištima i/ili u municiji.

Literatura:

- [1] Filipović, M., Perić, Ž.: Uticaj aditiva na brzinu sagorevanja jednobaznih baruta, *Naučno-tehnički pregled*, 1988, Vol. 38, 7, 11–15. (Chemical Abstracts, Vol. 111, 1989., p. 158).
- [2] Filipović, M., Pavlović, V.: Modifikovani jednobazni baruti, *Naučno-tehnički pregled*, 1989, Vol. 39, 9, 3–11. (Chemical Abstracts, Vol. 113, 1990., p. 187).
- [3] Filipović, M., Vujović, B.: Degradacija nitroceluloze u procesu proizvodnje jednobaznih baruta, *Naučno-tehnički pregled*, 1987, Vol. 37, 8, 15–18.
- [4] Druet, L., Asselin, M. A.: Review of Stability test methods for Gun and Mortar Propellants, I: The Chemistry of Propellant Ageing, *Journal of Energetic Materials*, 1988, vol. 6, pp. 27–43.
- [5] Curtis, N. J., Rogasch, P. E.: Determination of Derivatives of Diphenylamine in Australian Gun Propellants, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1987, vol. 12, pp. 158–163.
- [6] Curtis, N. J.: Isomer Distribution of Nitro Derivatives of Diphenylamine in Gun Propellants: Nitrosamine Chemistry, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1990, vol. 15, pp. 222–230.
- [7] Druet, L., Asselin, M. A.: Review of Stability test methods for Gun and Mortar Propellants, II: Stability testing and surveillance, *Journal of Energetic Materials*, 1988, vol. 6, pp. 215–254.
- [8] Sopranetti, A., Reich, H. U.: Possibilities and limitations of HPLC for the characterization of stabilizers and their daughter products in comparison with gas-chromatography. *Proc. Symp. Cmech. Probl. Connected Stabil. Explo.*, Bastad, 1979, no. 5, pp. 163–177.
- [9] Jelisavac, Lj., Filipović, M.: Determination of Diphenylamine and its Mono-Derivatives in Single-Base Gun Propellants During Aging by High Performance Liquid Chromatography, *Chromatographia*, 2002, Vol. 55, 3/4, pp. 239–241.
- [10] Bohn, M. A., Volk, F.: Aging Behavior of Propellants Investigated by Heat Generation, Stabilizer Consumption, and Molar Mass Degradation, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, vol. 17, pp. 171–178.
- [11] Bohn, M. A.: Prediction of Life Times of Propellants – Improved Kinetic Description of the Stabilizer Consumption, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, vol. 19, pp. 266–269.
- [12] Bohn, M. A.: Methods and Kinetic Models for the Lifetime Assessment of Solid Propellants, *AGARD Conf. Proc. 586*, Neuilly-Sur-Seine, 1997, pp. 1–12.
- [13] Jelisavac, Lj., Filipović, M.: A Kinetic Model for the Consumption of Stabilizer in Single-Base Gun Propellants, *J. Serb. Chem. Soc.*, 2002, Vol. 67 (2), pp. 103–109.
- [14] Levenspiel, O, *Chemical Reaction Engineering*, Wiley & Sons, Inc. New York, 2th Ed. 1972.
- [15] Bohn, M. A.: Eisenreich, N. Kinetic Modelling of the Stabilizer Consumption and of the Consecutive Products of the Stabilizer in a Gun Propellant, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, vol. 22, pp. 125–136.
- [16] Filipović, M., Jelisavac, Lj.: Hemijske transformacije difenilamina tokom ubrzane degradacije jednobaznih baruta, *Naučno-tehnički pregled*, 2001, Vol. LI, 6, 5–8.

