

Hemijske transformacije difenilamina tokom ubrzanе degradacije jednobaznih baruta

Dr Miloš Filipović, dipl. inž.¹⁾
Ljiljana Jelisavac, dipl. inž.¹⁾

Definisani su postupak ispitivanja i optimalni hromatografski uslovi metode reverzno-fazne tečne hromatografije pod visokim pritiskom (RP-HPLC metoda) koji omogućavaju određivanje sadržaja difenilamina (DFA) i njegovih mono-derivata do granica detekcije svakog od njih u barutu. Određeni su intervali pouzdanosti merenja za svaku od analiziranih komponenata i zaključeno, da je metoda precizna a rezultati reproduktivni. Primenom RP-HPLC metode ispitane su i analizirane hemijske transformacije difenilamina u toku procesa ubrzanе hemijske degradacije (tokom ubrzanog starenja) jednobaznog baruta NC-27, S-9595 na temperaturama 100°C, 90°C, 80°C i 60°C. Zaključeno je da se koncentracije mono-derivata DFA približavaju maksimalnim vrednostima kada se sadržaj DFA u barutu približava nuli.

Ključne reči: reverzno-fazna tečna hromatografija pod visokim pritiskom, jednobazni baruti, hemijska stabilnost, difenilamin, hemijske transformacije difenilamina, derivati difenilamina.

Uvod

STABILIZATOR-difenilamin reaguje s autokatalitički delujućim produktima razlaganja nitroceluloze (oksidni azota), pri čemu nastaju nitrirani konsektivni derivati difenilamina s rastućim stepenom nitriranja [1,2,3]. Dakle, tokom procesa starenja u barutu nastaje više derivata DFA, počev od N-nitrozo-DFA, zatim mono-nitro-derivata DFA, i heksa-nitro-derivata DFA. Neki od ovih derivata takođe imaju stabilizujuće dejstvo [4].

Podaci o promeni sadržaja DFA tokom ubrzanog starenja baruta koriste se za izračunavanje vremena bezbednog skladištenja baruta. Pored toga, s obzirom da nitrozo- i mono-nitro- derivati DFA takođe imaju stabilizujuće dejstvo, u svetu postoje pokušaji [4] da se u proračun vremena bezbednog skladištenja baruta uključe i ovi derivati DFA, što zahteva brzu, tačnu i preciznu metodu za određivanje njihovog sadržaja u barutu.

Nakon višegodišnje primene raznih instrumentalnih metoda za određivanje sadržaja DFA i njegovih derivata u barutima, prednost je data hromatografskim metodama [5] kao što su: tankoslojna, gasna i tečna hromatografija. Danas tankoslojnu 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 [6] što onemogućava određivanje sadržaja DFA i njegovog glavnog derivata N-nitrozo-DFA u barutima.

Problem se rešava primenom RP-HPLC metode koja, zbog mogućnosti rada na nižim temperaturama, nema nedostatak ove vrste i stoga se danas koristi kao vodeća metoda određivanja sadržaja DFA, N-nitrozo-difenilamina i drugih derivata DFA u jednobaznim barutima.

Međutim, poseban problem pri ovakvim određivanjima predstavlja optimizovanje hromatografskih uslova, koji treba da omoguće potpuno razdvajanje pikova nitrozo- i mono-nitro- derivata DFA u veoma starim barutima u kojima su prisutni i viši nitro-derivati DFA.

Sušтина ovoga rada definiše optimalne radne uslove reverzno-fazne tečno-hromatografske metode, koji treba da omoguće identifikaciju, razdvajanje i kvantitativno određivanje DFA, N-nitrozo-DFA, 2-nitro-DFA i 4-nitro-DFA u jednobaznim barutima tokom njihovog veka upotrebe, odnosno sve do trenutka kada, usled starenja baruta, sadržaj svake od pomenutih komponenata opadne ispod granica detekcije, kao i ispitivanje hemijske transformacije difenilamina tokom ubrzanе degradacije jednobaznih baruta na različitim povišenim temperaturama.

Ekperimentalni deo

Ispitivanja su vršena na LDC/Milton Roy 3000 tečnom hromatografu s termostatom za grejanje kolone SparkHolland SpH 99 i manualnim injektorom Rheodyne, Model 7125. Hromatograf je povezan s ultravioletnim (UV) detektorom promenljive talasne dužine, LDC/Milton Roy 3100 i integratorom, LDC/Milton Roy CI-4100 koji vrši automatsku obradu podataka.

Korišćena je kolona sa stacionarnom fazom Supelcosil

¹⁾ Vojnotehnički institut VJ, 11000 Beograd, Katanićeva 15

LC-18-DB dimenzija 15cm x 4.6mm i česticama prečnika 3 μm . Kao komponente mobilne faze korišćeni su rastvarači HPLC čistoće: acetonitril - destilovana voda u odnosu 40:60 (%v/v) sa protokom od 2 cm^3/min . Talasna dužina UV detektora podešena je na 220 nm, a radna temperatura kolone na 55°C. Injektovana zapremina uzorka iznosila je 5 μl .

Navedeni radni uslovi uređaja izabrani su iz sledećih razloga:

- S obzirom da na izbor kolone i mobilne faze utiču molekulska masa, rastvorljivost u vodi i polarnost uzorka, primenjen je reverzno-fazni postupak tečne hromatografije koji zahteva kolonu nepolarne površine i umereno polarnu mobilnu fazu. Nakon primene i ispitivanja više različitih kolona, prednost je data koloni *Supelcosil LC-18-DB*;
- Zapreminski udeo acetonitrila i vode u mobilnoj fazi menjan je od 60:40 do 40:60 %v/v radi potpunijeg razdvajanja komponenata uzorka. Najbolje razdvajanje u izabranoj koloni postignuto je pri sastavu mobilne faze od 40:60 %v/v. Primenjen je izokratski postupak;
- Protok mobilne faze tokom analize je konstantan i zavisi od odnosa zapreminskih udela acetonitrila i vode u mobilnoj fazi. Mobilna faza s nižim sadržajem acetonitrila zahteva veći protok. Kao optimalan, izabran je protok od 2 cm^3/min ;
- Radi iznalaženja optimalne radne temperature, ona je menjana od sobne do 55°C. Kao optimalna izabrana je temperatura na kojoj se za date uslove postiže najbolje razdvajanje derivata difenilamina i dobijaju oštrij i simetričniji pikovi;
- Izabranom zapreminom injektovanog uzorka obezbeđuje se postizanje dobre reproduktivnosti površina pikova pri ponovljenim injektovanjima istog uzorka;
- Na pomenutoj talasnoj dužini sve komponente uzorka imaju odlične apsorpcije što rezultuje većim brojčanim vrednostima površina pikova, a time i većom reproduktivnošću i tačnošću rezultata.

Mobilna faza je pripremljena tako što su odmereni rastvori acetonitrila i vode hromatografske čistoće filtrirani upotrebom aparature za filtraciju da bi se uklonile zaostale nečistoće. Korišćeni su politetrafluoretilenski (PTFE) filtri, veličine pora 0.45 μm . Zatim je mobilna faza degazirana (uklonjeni su zaostali mehurići gasa) upotrebom ultrazvučnog kupatila.

Kvantitativno određivanje komponenata uzorka izvršeno je primenom metode internog standarda [7]. Rastvor internog standarda je pripremljen rastvaranjem 0.1 g centralita II (CII) odmerenog s tačnošću od $\pm 0.1 \text{ mg}$ u 50 cm^3 acetonitrila.

Kvalitativna analiza uzorka vršena je poređenjem retencionih vremena pikova uzorka s retencionim vremenima pikova komponenata kalibracione smeše koja je pripremljena na sledeći način:

U normalni sud zapremine 50 cm^3 , odmerene su s tačnošću od $\pm 0.1 \text{ mg}$ redom mase DFA, N-nitrozo-DFA, 2--nitro-DFA i 4-nitro-DFA u količini od 0.5 %m/m mase uzorka. Sadržaj suda je zatim dopunjen metilen-hloridom do crte.

U cilju ocene mogućnosti razdvajanja pikova komponenata čiji sadržaj se određuje, od pikova di-nitro-derivata DFA, u standardnu smešu su odmerene iste količine 2,4'-di-nitro-DFA i 2,4-di-nitro-DFA.

U normalni sud zapremine 10 cm^3 pipetom je preneseno 2 cm^3 rastvora kalibracione smeše koji je zatim uparen do suva na vodenom kupatilu (45°C). U ostatak nakon uparavanja dodato je 1 cm^3 rastvora internog standarda CII

u acetonitrilu. Sadržaj suda dopunjen je acetonitriplom do crte.

Uzorci baruta su pripremani za analizu na sledeći način:

U normalni sud zapremine 50 cm^3 odmereno je s tačnošću od $\pm 0.1 \text{ mg}$, 2g uzorka baruta prethodno usitnjenog na dimenzije $\approx 2 \times 2 \times 2 \text{ mm}$. Sadržaj suda je dopunjen metilen--hloridom do crte i ostavljen 48 časova na tamnom mestu radi ekstrakcije sastojaka baruta. U normalni sud zapremine 10 cm^3 otpipetirano je 2 cm^3 pomenutog rastvora. Rastvor je na vodenom kupatilu uparen do suva, a u ostatak je pipetom dodato 1 cm^3 rastvora internog standarda CII. Sadržaj suda dopunjen je acetonitriplom do crte.

Postupak za pripremu uzorka razvijen je analizom podataka dobijenih pregledom literature iz oblasti analize baruta. Činjenice koje su bitno uticale na razvoj postupka su sledeće:

- Ekstrakcija ne sme da traje duže od 48 časova; ukoliko bi se vreme ekstrakcije produžilo na 72 časa, sadržaj N-nitrozo-DFA naglo bi opao uz istovremeno povećanje sadržaja DFA [6];
- Pošto metilen-hlorid injektovan u aparat u količini većoj od 2 μl teži da interferira s reverzno-faznim separatima, a zapremina injektovanog uzorka iznosi 5 μl , potrebno je izvršiti uklanjanje metilen-hlorida iz ekstrakta otparavanjem na vodenom kupatilu [8,9];
- Otparavanje se vrši na temperaturi 45°C, jer je ta temperatura viša od temperature kjućanja metilen-hlorida (40.1°C), a istovremeno dovoljno niska da se izbegne razlaganje termički nestabilnih nitro-derivata difenilamina [5,6];
- Upareni ekstrakcioni rastvarač može da se zameni metanolom, kome se inače u literaturi daje prednost u odnosu na metilen-hlorid [10]; još bolja zamena za metilen-hlorid je acetonitril, jer se on koristi i kao mobilna faza pri ovoj analizi; stoga se nakon otparavanja metilen-hlorid zamenjuje acetonitriplom.

Jednobazni barut NC-27 S-9595, koji sadrži oko 99 mas.% nitroceluloze (NC) i oko 1%mas% DFA, ubrzano je staren na temperaturama 100°C, 90°C, 80°C i 60°C do potpunog utroška stabilizatora i, osim u slučaju degradacije baruta na 60°C, njegovih mono-derivata. Ova ispitivanja su vršena na uzorcima mase 30 g korišćenjem tzv. Pyrex epruveta (150 mm dužine i 25 mm prečnika), zatvorenih fino brušenim staklenim zapašaćima. Epruvete s uzorcima držane su unutar otvora termo-blokova, da bi se osigurala uniformnost grejanja i izbegla kondenzacija na vrhu epruveta. U skladu s utvrđenom periodikom, uslovljenom temperaturom ubrzanog starenja, određivan je sadržaj DFA i njegovih mono-derivata RP-HPLC metodom, odnosno ispitivana je hemijska transformacija DFA tokom ubrzanog degradacije baruta.

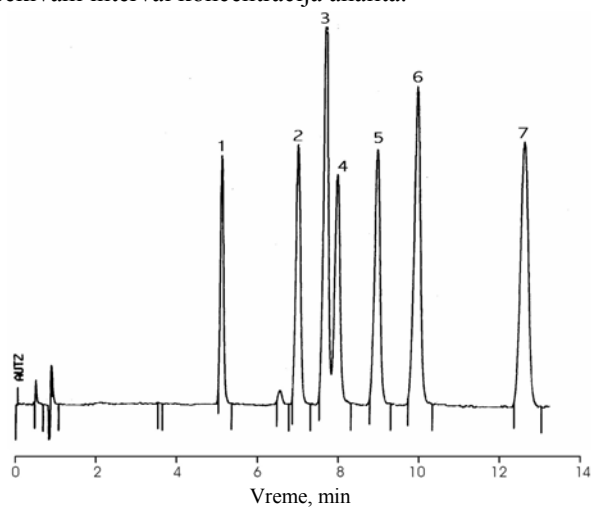
Diskusija dobijenih rezultata

Na sl.1. prikazan je hromatogram kalibracione smeše.

Uočava se da je postignuto razdvajanje svih komponenata prisutnih u smeši što je i preduslov za pouzdano kvantitativno određivanje njihovog sadržaja.

U tabeli 1 prikazane su zadate i izmerene vrednosti sadržaja komponenata kalibracione smeše. Izračunata je relativna greška koja ukazuje na tačnost rezultata dobijenih analizom.

Kalibraciona smeša je pripremana na isti način (izuzev postupka ekstrakcije) kao i analizirani uzorci baruta. Kalibracija je izvršena kroz osam tačaka koje pokrivaju ceo očekivani interval koncentracija analita.



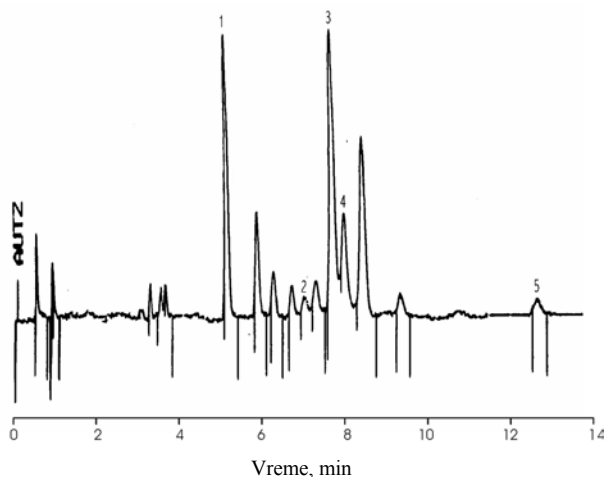
Slika 1. Hromatogram kalibracione smeše. Pikovi (retenciona vremena): **1** = centralit II (5.05 min), **2** = 4-nitro-DFA (6.89 min), **3** = N-nitrozo-DFA (7.55 min), **4** = 2,4'-dinitro-DFA (7.83 min), **5** = DFA (8.81 min), **6** = 2,4-dinitro-DFA (9.77 min), **7** = 2-nitro-DFA (12.35 min)

Tabela 1. Zadate i izmerene vrednosti sadržaja komponenta kalibracione smeše

Komponente	DFA	N-nitrozo-DFA	4-nitro-DFA	2-nitro-DFA
Zadato (mas.%)	0.500	0.500	0.500	0.500
Izmereno (mas.%)	0.503	0.506	0.501	0.503
Relativna greška (%)	0.6	1.2	0.2	0.6

Budući da je ekstrakcija aditiva iz baruta metilen-hloridom dugo korišćeni i uobičajeni postupak u pripremi uzorka baruta za analizu, a dovoljno dugo vreme trajanja obezbeđuje da su iz uzorka u potpunosti ekstrahovane sve analizirane komponente, postupak ekstrakcije neznatno utiče na tačnost rezultata analize ispitivanog uzorka. Stoga prethodna provera tačnosti rezultata ispitivanja kalibracione smeše može da posluži i kao provera tačnosti metode analize uzoraka baruta.

Kao primer, na sl.2. prikazan je hromatogram uzorka baruta oznake NC-27, S-9595 ubrzano starenog 120 časova na temperaturi 100°C.



Slika 2. Hromatogram uzorka baruta NC-27 S-9595 ubrzano starenog 120 časova na 100°C. Pikovi (retenciona vremena): **1** = centralit II (5.07 min), **2** = 4-nitro-DFA (6.92 min), **3** = N-nitrozo-DFA (7.58 min), **4** = 2,4'-dinitro-DFA (7.85 min), **5** = 2-nitro-DFA (12.41 min)

Uočava se da je površina pika DFA jednaka nuli, te da nije došlo do preklapanja pikova N-nitrozo- i mono-nitro-derivata DFA, s pikovima viših nitro-derivata DFA koji nastaju u toku starenja baruta. Dakle, postignuto je dobro razdvajanje komponenta, čija je identifikacija izvršena na osnovu poznatih retencionih vremena istih komponenta u kalibracionoj smeši, i čija je koncentracija određena integracijom površina pikova.

Radi određivanja preciznosti razvijene metode izvršeno je merenje sadržaja DFA i pomenutih derivata DFA u šest na isti način pripremljenih uzoraka baruta NC-27, S-9595 ubrzano starenog na temperaturi 100°C u vremenu od 24 časa.

Rezultati merenja, kao i odgovarajuća statistička analiza rezultata merenja, prikazani su u tabeli 2, u kojoj su: \bar{X}_i - *i*-to merenje, \bar{X} - srednja vrednost, δ - standardna devijacija i $(\bar{X} \pm t \cdot \delta / n^{1/2})$ - interval pouzdanosti merenja za 95 % stepen pouzdanosti i šest ponovljenih merenja *n*, gde je $t=2.571$.

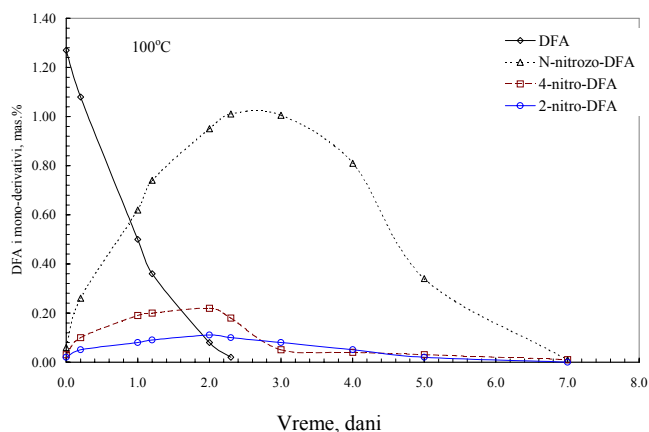
Tabela 2. Statistička analiza rezultata merenja sadržaja DFA, N-nitrozo-DFA i mono-nitro-derivata DFA

	DFA (mas. %)	N-nitrozo-DFA (mas. %)	4-nitro-DFA (mas. %)	2-nitro-DFA (mas. %)
X ₁	0.46	0.61	0.18	0.08
X ₂	0.48	0.62	0.19	0.08
X ₃	0.48	0.62	0.19	0.09
X ₄	0.50	0.63	0.19	0.09
X ₅	0.50	0.62	0.19	0.09
X ₆	0.50	0.62	0.19	0.08
\bar{X}	0.49	0.62	0.19	0.08
δ	0.016	0.006	0.004	0.005
$\bar{X} \pm t \cdot \delta / n^{1/2}$	0.49 ± 0.017	0.62 ± 0.006	0.19 ± 0.004	0.08 ± 0.005

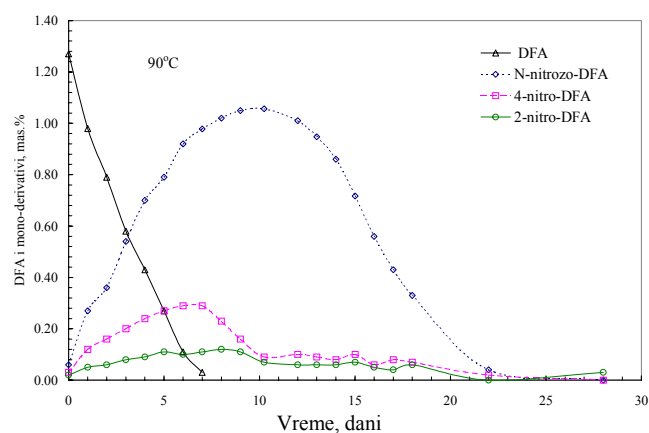
Na osnovu izračunatih vrednosti standardnih devijacija određivanja sadržaja pojedinih komponenta uzorka, može da se zaključi da je metoda precizna, a rezultati reproduktivni.

Rezultati određivanja promena sadržaja DFA i nitrozo- i mono-nitro- derivata DFA u jednobaznom barutu NC-27, S-9595 u toku ubrzanog starenja na temperaturama 100 °C, 90 °C, 80 °C i 60°C dati su na slikama 3-6.

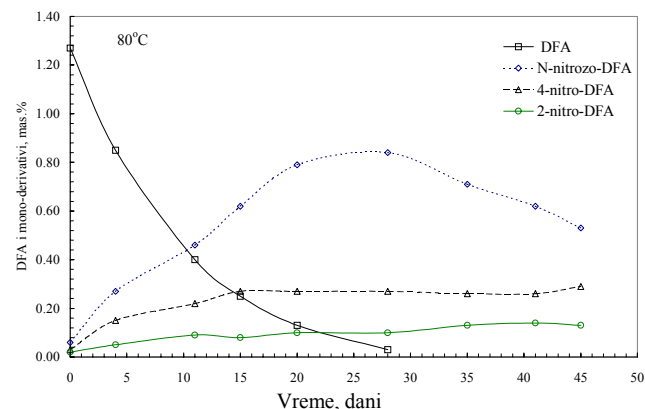
Kada je usled reakcije sa azotnim oksidima praktično utrošena početno prisutna količina DFA (slike 3-6), u barutu postoje maksimalne koncentracije N-nitrozo-DFA i mono-nitro-derivata DFA. Pomenuti derivati preuzimaju ulogu stabilizatora i konsekvativnim reakcijama s oslobođenim azotnim oksidima formiraju više nitro-derivate DFA. Stoga postoji potreba da se i nakon potpunog utroška DFA nastavi praćenje promene sadržaja pomenutih derivata DFA u barutu, do trenutka, kada sadržaj svakog od njih opadne do granica detekcije, kao i da se i njihove koncentracije uključe u procenu vremena bezbednog uskladištenja baruta.



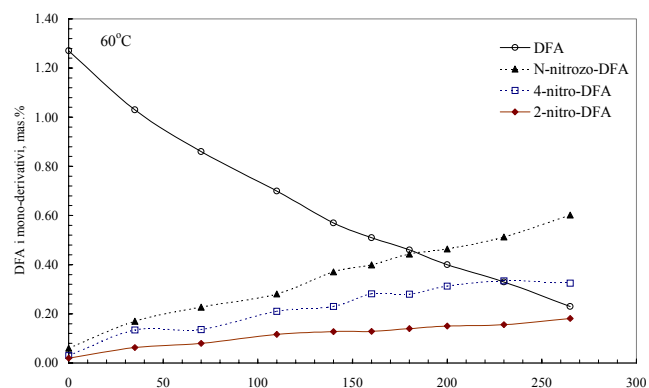
Slika 3. Krive promene sadržaja DFA i njegovih mono-derivata u toku starenja baruta NC-27



Slika 4. Krive promene sadržaja DFA i njegovih mono-derivata u toku starenja baruta NC-27



Slika 5. Krive promene sadržaja DFA i njegovih mono-derivata u toku starenja baruta NC-27



Vreme, dani

Slika 6. Krive promene sadržaja DFA i njegovih mono-derivata u toku starenja baruta NC-27

Zaključak

Definisani su postupak ispitivanja i optimalni hromatografski uslovi metode reverzno-fazne tečne hromatografije pod visokim pritiskom (RP-HPLC metoda) koji omogućavaju određivanje sadržaja difenilamina (DFA) i njegovih mono-derivata do trenutka kada sadržaj svakog od njih u barutu opadne ispod granica detekcije.

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata može da se zaključi da uslovi rada definisani metodom omogućuju potpuno razdvajanje N-nitro-DFA i mono-nitro-derivata DFA od ostalih viših derivata DFA koji u datom trenutku postoje u barutu. Određeni su intervali pouzdanosti merenja za svaku od analiziranih komponenta i zaključeno je da je metoda precizna, a rezultati reproduktivni.

Primenom RP-HPLC metode ispitane su i analizirane hemijske transformacije difenilamina u toku procesa ubrzane hemijske degradacije (tokom ubrzanog starenja) jednobaznog baruta NC-27, S-9595 na temperaturama 100°C, 90°C, 80°C i 60°C. Zaključeno je da se koncentracije mono-derivata DFA približavaju maksimalnim vrednostima kada se sadržaj DFA u barutu približava nuli.

Rezultati dobijeni ovom tačno-hromatografskom metodom mogu da se koriste za:

- procenu vremena bezbednog skladištenja baruta poznavanjem vrednosti početnog sadržaja difenilamina i praćenjem promene njegovog sadržaja u zavisnosti od vremena grejanja tokom postupka ubrzanog starenja baruta;
- ocenu hemijske stabilnosti baruta na osnovu postojećih kriterijuma hemijske stabilnosti;
- istraživanje postupaka uključivanja i derivata difenilamina s dovoljnim stabilizujućim dejstvom, u jednačine za procenu vremena bezbednog skladištenja baruta;
- istraživanje kinetike reakcije DFA i njegovih konsekvativnih nitro-derivata s azotnim oksidima nastalim tokom reakcije termičke razgradnje nitroceluloze.

Literatura

- [1] DRUET,L., ASSELIN,M.A. Review of Stability test methods for Gun and Mortar Propellants, I : The Chemistry of Propellant Ageing. *Journ. of Energ. Mater.*, 1988, vol.6, pp.27-43.
- [2] CURTIS,N.J. Isomer Distribution of Nitro Derivatives of Diphenylamine in Gun Propellants: Nitrosamine Chemistry. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 1990, vol.15, pp.222-230.
- [3] CURTIS,N.J., ROGASCH,P.E. Determination of Derivatives of Diphenylamine in Australian Gun Propellants. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 1987, vol.12, pp.158-163.
- [4] BOHN,M.A., EISENREICH.N. Kinetic Modelling of the Stabilizer Consumption and of the Consecutive Products of the Stabilizer in a Gun Propellant. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 1997, vol.22, pp.125-136.
- [5] DRUET,L., ASSELIN,M.A. Review of Stability test methods for Gun and Mortar Propellants, II : Stability testing and surveillance. *Journ. of Energ. Mater.*, 1988, vol.6, pp.215-254.
- [6] 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. Chem. Probl. Connected Stabil. Explo.*, Bastad, 1979, no.5, pp.163-177.

- [7] PERKIN ELMER, Instructions Sigma Series Console, October 1981. Propellants, Explos., Pyrotech., 1994, vol.4, pp.171-173.
- [8] DE JONG,A.L., VERWEIJ,A. HPLC Separation of Diphenylamine and its Reaction Products with Nitrogen Oxides. Propellants, Explos., Pyrotech., 1988, vol.13, pp.154-160.
- [9] KANSAS,L., ROBERTSON,D. Analysis of 2-Nitrodiphenylamine and its Major Derivatives in Double and Triple Base Propellants. Propellants, Explos., Pyrotech., 1982, vol.7, pp.53-57.
- [10] VOLK,F., WUNCH,G., MULLER,D. Rapid Methods for Quality Control of Gun Propellants. Propellants, Explos., Pyrotech., 1982, vol.7, pp.53-57.

Rad primljen: 20.3.2002.god.

