

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ТЕРМОРАСПАДА СМЕСЕВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПХА

В. Н. Орлов, О. П. Коробейничев, Н. Н. Максимов
(Чебоксары, Новосибирск)

Для понимания механизма процессов, протекающих при горении конденсированных систем, и математического описания кинетики реагирования в поверхностном слое конденсированной фазы (к-фазы) важная роль принадлежит работам по изучению термораспада этих систем. Знание кинетических параметров термораспада к-систем позволяет перейти к расчету скоростей горения. Так, в [1] для этого для смесевых систем использованы лишь кинетические параметры твердофазных процессов, однако расчетные значения скоростей горения хорошо согласуются с экспериментально измеренными величинами.

В то же время экспериментальные данные по термораспаду не всегда коррелируют с результатами, получаемыми при горении [2]. По мнению авторов [2], отсутствие корреляции в опытах по горению и термическому разложению соответствующих систем связано с тем, что в экспериментах по термораспаду не удается создать условия по давлению и температуре, близкие к тем, которые реализуются в волне горения. Измерение скорости термораспада при столь высоких температурах требует применения малоинерционных методов регистрации параметров, описывающих скорость процесса. Однако применение быстродействующих методов лишь частично снимает трудности изучения высокотемпературной кинетики термораспада конденсированных систем, так как тепловая инерционность нагревателя и образца приводит к существенному превращению вещества еще до выхода на стационарный температурный режим при проведении изотермических измерений.

Указанные соображения объясняют тот факт, что экспериментальные данные по термораспаду смесевых систем на основе перхлората аммония (ПХА) и самого ПХА получены при температурах, меньших характерных температур реакционного слоя к-фазы. Верхние границы температурных интервалов, в которых изучался термораспад ПХА и его смеси с полимером, составляют соответственно 450 [3] и 400 °С [4]. Экспериментальные данные [1,4—7] по термораспаду смесевых систем на основе ПХА противоречивы и характеризуются разбросом значений эффективной энергии активации от 21 до 65 ккал/моль. Эти результаты можно подвергнуть дифференциации, отнеся меньшие значения к низкотемпературным условиям термораспада, а большие — к высокотемпературным. Если закономерности низкотемпературного распада смесевых систем связывают с кинетическими особенностями термического разложения ПХА, то высокотемпературная кинетика должна учитывать сублимацию, возрастающую с температурой.

Исходя из того, что окислительная способность паров хлорной кислоты (продукта диссоциативной сублимации ПХА) намного выше, чем у продуктов термического разложения ПХА, в работе [6] делается вывод о том, что скорость термораспада смеси будет определяться скоростью образования паров HClO_4 . Построенная на этих особенностях модель объясняет изменение эффективной энергии активации в широком интервале температур, хотя не позволяет определять скорость термораспада конкретных смесевых систем, поскольку не учитывает специфику реагирования паров хлорной кислоты с полимером. В [4] указывается на то, что рассмотрение кинетики реагирования системы полимер — ПХА должно учитывать реакции паров хлорной кислоты при их диффузии через пленку полимера, окружающую зерна ПХА, с полимером и промежуточными конденсированными продуктами этих реакций. Однако в литерату-

ре практически отсутствуют экспериментальные данные по кинетике реагирования паров хлорной кислоты с полимерами. Лишь в работе [8] приведены результаты экспериментального исследования термоокислительной деструкции полибутадиена с карбоксильными концевыми группами (ПБККГ) в парах хлорной кислоты и установлены закономерности этого процесса в зависимости от давления паров HClO_4 , толщины пленки ПБККГ и температуры.

Учитывая то, что экспериментальные данные по кинетике термораспада ПХА и смесевых систем получены при температурах, меньших температур реакционного слоя κ -фазы, необходимо ответить на вопрос о корректности экстраполяции этих результатов в область высоких T . Отсюда цель настоящей работы состояла в экспериментальном исследовании термораспада ПХА и модельной смеси ПХА — ПБККГ в широком интервале T , включающем область температур поверхностного слоя κ -фазы, сопоставлении высокотемпературных данных, а также в количественной проверке модели термораспада смесевых систем, учитывающей термическое разложение, сублимацию ПХА и реакции продуктов диссоциативной сублимации с полимером. Изучался термораспад ПХА в виде пластинок размером 2×3 мм и толщиной 10—30 мкм, полученных пресованием порошка с размером частиц 3 мкм, и таких же по размерам образцов модельной смеси 80 % ПХА (3 мкм) + 20 % неотвержденного ПБККГ.

Кинетическая установка для масс-спектрометрического термического анализа (МТА), на которой проводилось экспериментальное исследование при $p = 0,1$ МПа и $T = 240 \div 600$ °С, подробно описана в [9]. Она состояла из проточного реактора, время-пролетного масс-спектрометра, систем нагрева, подачи газа-носителя ($\text{He} + 0,25$ % Ar), регистрации масс-спектров и температуры, синхронизации масс-спектров. Образец нагревался при протекании электрического тока по титановым пластинам, между которыми помещали его и плоскую термопару. Величина и характер изменения электрического тока со временем обеспечивали либо линейный нагрев образца со скоростями $100 \div 300$ К/с, либо изотермические условия со временем выхода температуры на стационарный режим, уменьшавшемся от 250 мс при 440 °С до 90 мс при 600 °С. Размеры и толщина образцов подбирались таким образом, чтобы соблюдались условия дифференциальности проточного реактора и малости температурного перепада по толщине образца, не превышающего 1,5 К. Это позволяло использовать при расчетах уравнения макрокинетики, неучитывающие распределение температуры в образце. При обработке масс-спектров определяли текущие значения скорости образования i -го газообразного продукта термического разложения ПХА:

$$\dot{m} = \frac{1}{k_i} \frac{\mu_i p_0 Q \gamma}{T_0 I_0 R} I_i,$$

где k_i — коэффициент чувствительности компонента i , определявшийся экспериментально; I_i — интенсивность характеристического пика компонента i ; I_0 — интенсивность характеристического пика аргона; μ_i — молярная масса; p_0 — давление в реакторе; T_0 — температура газа-носителя; γ — объемная доля аргона в газе-носителе; R — универсальная газовая постоянная; Q — объемный расход газа-носителя.

Если доля компонента i в составе продуктов термораспада постоянна, то величина I_i пропорциональна скорости изменения массы образца:

$$\dot{m} = BI_i,$$

где B — постоянная для данного опыта величина. Это уравнение применялось при обработке результатов экспериментов по термораспаду ПХА в изотермических условиях, а также смесей ПХА — ПБККГ в условиях линейного нагрева. Скорость термического разложения ПХА в изотермических условиях определялась по скорости образования HCl (массовое

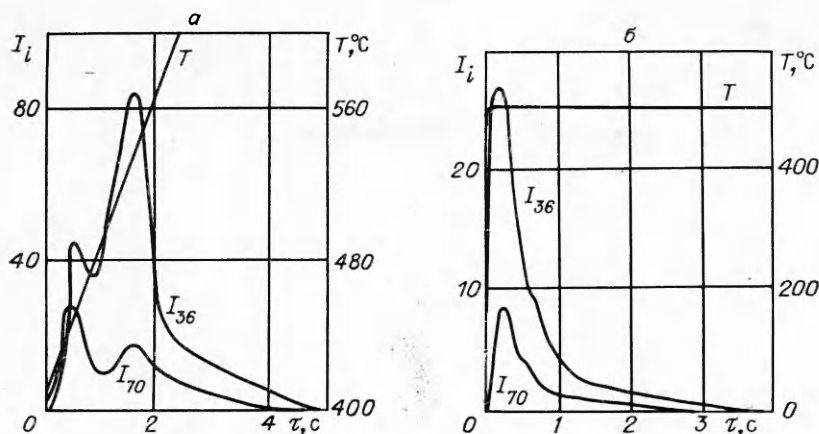


Рис. 1. Временные зависимости интенсивностей пиков масс-спектра (в относительных единицах) и температуры при термораспаде ПХА при линейном нагреве (а) и в изотермических условиях (б).

число характеристического пика $m/e = 36$), а скорость термораспада смеси ПХА — ПБККГ — по интенсивности пика с $m/e = 44$, соответствующего CO_2 и N_2O .

При термораспаде ПХА в неизотермических условиях наблюдалось, подобно [10], увеличение доли HCl и соответствующее уменьшение доли Cl_2 при повышении температуры. Поскольку единственными хлорсодержащими продуктами разложения были HCl и Cl_2 , то \dot{m} рассчитывалась по скорости образования хлора, входящего в состав HCl и Cl_2 ($m/e = 70$):

$$\dot{m} = B_1 \left(\frac{\mu_{\text{HCl}} k_{\text{Cl}_2}}{\mu_{\text{Cl}_2} k_{\text{HCl}}} I_{36} + I_{70} \right),$$

$$B_1 = \frac{2\mu_{\text{ПХА}} Q p_0 \gamma}{RT_0 I_0 k_{\text{Cl}_2}}.$$

Экспериментальные данные по термораспаду ПХА при $T = 440 \div 600^\circ\text{C}$ получены в изотермических условиях и дополнены измерениями в режиме линейного нагрева со скоростями нагрева $100\text{--}300\text{ K/c}$ и $T = 416 \div 540^\circ\text{C}$. При $T = 240 \div 320^\circ\text{C}$ параметры термораспада определяли в изотермических условиях на автоматических термовесах или на дериватографе Q-1500D, а при $T = 240 \div 380^\circ\text{C}$ измерены константы скорости термораспада при линейном нагреве с темпом $\omega = 2,5\text{ K/мин}$.

Зависимости интенсивностей пиков I_{36} и I_{70} от времени τ при термораспаде ПХА в условиях линейного нагрева с $\omega = 115\text{ K/c}$ представлены на рис. 1, а. Величины $I_{36}(\tau)$ и $I_{70}(\tau)$ позволяют отметить двухстадийность термораспада и увеличение доли HCl по сравнению с Cl_2 при росте T . В условиях двухстадийности термического разложения ПХА определялись степени превращения η_i и ее скорости η_i , соответствующих быстрой ($i = 1$) и медленной ($i = 2$) стадиям, по уравнениям

$$\eta_i = \frac{\frac{k_{\text{Cl}_2}}{2k_{\text{HCl}}} I_{36} + I_{70}}{\beta \left(\frac{k_{\text{Cl}_2}}{2k_{\text{HCl}}} S_{36}^0 + S_{70}^0 \right)}, \quad 1 - \eta_i = \frac{\frac{k_{\text{Cl}_2}}{2k_{\text{HCl}}} S_{36} + S_{70}}{\frac{k_{\text{Cl}_2}}{2k_{\text{HCl}}} S_{36}^0 + S_{70}^0},$$

где S_{36} и S_{70} — площади фигур под кривыми I_{36} и I_{70} , которые относятся к непрореагировавшей части ПХА в течение i -й стадии; S_{36}^0 и S_{70}^0 — площади фигур под кривыми I_{36} и I_{70} ; β — временной масштаб по оси абсцисс.

Двухстадийность термораспада ПХА проявляется и в изотермических условиях, о чем свидетельствуют временные зависимости интенсив-

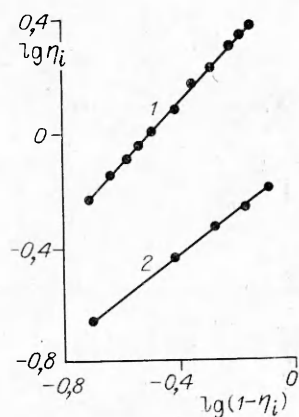


Рис. 2. Зависимости $\lg \eta_i$ от $\lg(1-\eta_i)$ для термического разложения ПХА при температуре 502 °С.
1 — быстрая стадия; 2 — медленная.

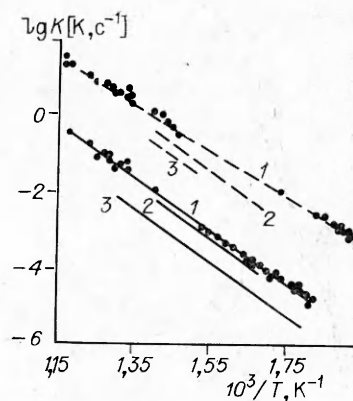


Рис. 3. Зависимость констант скорости термического разложения ПХА.
1 — настоящая работа; 2 — из [12]; 3 — из [3]; — — — быстрая стадия; — медленная стадия.

ностей пиков I_{36} и I_{70} на рис. 1, б. Математическая обработка этих зависимостей позволила получить связь между η_i и η_i , графически представленную на рис. 2. Пересечение прямых с осью ординат на рис. 2 определяет значение логарифма константы при соответствующей температуре, а тангенс угла наклона этих прямых равняется порядку реакции.

При расчете констант скоростей обеих стадий термического разложения ПХА учитывалась сублимация как конкурирующий с термическим разложением процесс. С помощью масс-спектрометрической методики в сочетании с предварительным взвешиванием образца определена степень сублимации $T = 440 \div 600$ °С; $\eta_c = 0,8 \pm 0,1$.

Быстрая стадия термического разложения ПХА при $T = 240 \div 600$ °С описывается константой скорости K_1 и имеет порядок реакции $n_1 = 1$ (рис. 3):

$$K_1(T) = 10^{8,2 \pm 0,2} \exp\left(-\frac{27000 \pm 2000}{RT}\right), \quad (1)$$

а скорость медленной стадии с $n_2 = 0,67$ и $T = 280 \div 577$ °С имеет

$$K_2(T) = 10^{7,2 \pm 0,2} \exp\left(-\frac{32000 \pm 2000}{RT}\right). \quad (2)$$

Некоторое количественное отличие K_1 от результатов [11] объясняется более точным учетом в настоящей работе количества ПХА, претерпевшего термораспад в ходе термического разложения и сублимации. Сравнение результатов настоящей работы с данными [3, 12], полученными для ПХА с размером частиц $d = 10 \div 100$ мкм, указывает на то, что при уменьшении d увеличиваются абсолютные значения скорости термического разложения. Дисперсность ПХА в меньшей мере сказывается на константах скорости медленной стадии. Характер температурной зависимости K_1 и K_2 позволяет отметить, что закономерности термического разложения ПХА не изменяются, если $T = 240 \div 600$ °С, хотя имеются особенности, присущие высоким температурам. Если при $T \leq 400$ °С соотношение между количеством ПХА, разложившимся в течение быстрой и медленной стадий, составляет 0,4, то при более высоких температурах эта величина увеличивается до 1,5, что связано с конкурирующей ролью сублимации, снижающей долю вещества, претерпевающего распад в ходе медленной стадии.

Термораспад модельной смеси ПХА — ПБККГ при $T = 427 \div 554$ °С изучался в условиях линейного нагрева с $\omega = 100 \div 300$ К/с, а при $T = 270 \div 350$ °С — на дериватографе Q-1500D $\omega = 15 \div 30$ К/мин. Времен-

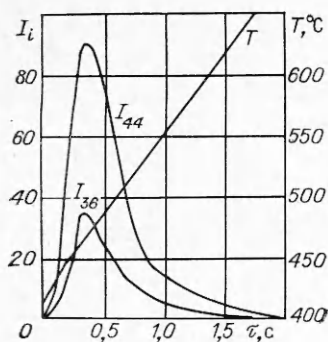


Рис. 4. Зависимость от времени интенсивностей пиков масс-спектра и температуры при термораспаде модельной смеси ПХА—ПБККГ.

Таблица 1
Характеристика термораспада модельной смеси ПХА — ПБККГ

Определяемые параметры	Метод	
	МТА	дериwаtографический
ω , К/с	155	0,24
η	0,01—0,91	0,03—0,63
T , °С	427—554	270—350
E , ккал/моль	70+3	36+2
$\lg K_0$ [К, с ⁻¹]	21,4—1,0	10,8—0,6
n	3	2

ные зависимости температуры и интенсивностей пиков с массовыми числами $m/e = 44$ ($\text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O}$) и $m/e = 36$ (HCl) представлены на рис. 4. Процесс протекает одностадийно как при низких температурах, так и при $T = 427 \div 554$ °С. Временные зависимости интенсивностей пиков масс-спектра продуктов термораспада смеси подобны, причем в масс-спектре не обнаружено пиков, соответствующих NO , NO_2 и Cl_2 .

Обработка экспериментальных данных показывает, что закономерности этого процесса зависят от T (табл. 1). Для объяснения различия в температурной зависимости скорости термораспада следует учесть изменение состава продуктов распада ПХА при увеличении температуры. Если при низких температурах основной механизм превращения ПХА — термическое разложение, то при повышении T возрастает роль диссоциативной сублимации, при которой образуются аммиак и хлорная кислота, окислительная способность которой намного выше, чем у продуктов термического разложения ПХА. Отсюда при описании термораспада смеси ПХА — полимер необходимо учитывать протекание трех основных стадий:

- 1) неравновесного термического разложения ПХА;
- 2) равновесной диссоциации ПХА на аммиак и хлорную кислоту;
- 3) диффузию газообразных продуктов термораспада от поверхности зерен ПХА через слой полимера с одновременно протекающим реакированием паров HClO_4 со связующим.

Следовательно, скорость термораспада системы ПХА — полимер

$$\dot{\eta} = \frac{1}{m_k} (\dot{m}_p + \dot{m}_c + \dot{m}_{cb}),$$

где m_k — масса смеси; \dot{m}_p — скорость термического разложения ПХА; \dot{m}_c — скорость сублимации ПХА; \dot{m}_{cb} — скорость регрессии связующего.

Полагая аналогично [6], что $\dot{m}_1 \gg \dot{m}_2$ (так как скорость быстрой стадии выше скорости медленной), можно записать

$$\dot{m}_p \cong \dot{m}_1,$$

а следовательно,

$$\dot{\eta} = \frac{1}{m_k} \left[\dot{m}_p \left(1 + \frac{dm_c}{dm_p} \right) + \dot{m}_{cb} \right].$$

Используя далее то, что в соответствии с [5]

$$\frac{dm_c}{dm_p} = \frac{Z p_c}{p_0 - (Z - 1) p_c},$$

где Z — отношение средних молярных масс продуктов сублимации и термического разложения ПХА; p_0 — давление; p_c — давление сублимации,

найдем

$$\dot{\eta} = \varepsilon \alpha \dot{\eta}_1 \frac{p_0 + p_c}{p_0 + (Z-1)p_c} + (1 - \varepsilon) \dot{\eta}_{св}.$$

Здесь ε — массовая доля ПХА в смесевой системе; α — доля ПХА, разлагающегося в течение быстрой стадии.

Поскольку $\dot{\eta}_1 = K_1(T)(1 - \eta_1)$, а общий вид скорости термоокислительной деструкции связующего в парах хлорной кислоты имеет вид

$$\dot{\eta}_{св} = K_{св}(T) p_{\text{HClO}_4} f(\eta_{св})$$

($K_{св}(T)$ — константа скорости реакции паров HClO_4 со связующим; $p_{\text{HClO}_4} = p_c/2$ — давление паров HClO_4 ; n — порядок реакции по хлорной кислоте; $f(\eta_{св})$ — функция от степени превращения связующего, в частности, $f(\eta_{св}) = 1$ при $\eta_{св} = 0$), для эффективной константы скорости термораспада смеси получим выражение

$$K_{эфф} = \alpha \varepsilon K_1(T) \frac{p_0 + p_c}{p_0 + (Z-1)p_c} + (1 - \varepsilon) \left(\frac{p_c}{2}\right)^n K_{св}(T). \quad (3)$$

Применение (3) для расчета $K_{эфф}$ конкретной системы требует знания кинетических характеристик термического разложения ПХА, давления сублимации, а также кинетических закономерностей реагирования паров HClO_4 со связующим. Проведем такой расчет для эффективной константы скорости термораспада модельной смеси ПХА — ПВККГ, используя данные настоящей работы по термическому разложению ПХА и результаты исследования термоокислительной деструкции ПВККГ в парах хлорной кислоты [8]. В работе [8] показано, что порядок реакции по хлорной кислоте равен единице, а максимальная скорость образования единственного хлорсодержащего продукта деструкции HCl при $p_{\text{HClO}_4} = 266 \text{ Па}$ и толщине пленки ПВККГ $\delta_0 = 35 \text{ мкм}$ определяется из выражения

$$W_{\text{HCl}} = C \exp(-E_{св}/RT)$$

($C = 3,4 \cdot 10^7 \text{ моль}/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$; $E_{св} = 40800 \text{ кал}/\text{моль}$).

Для учета зависимости скорости термоокислительной деструкции от толщины δ пленки ПВККГ в последнее выражение можно ввести множитель $A(\delta)$, показывающий во сколько раз изменяется скорость реакции при изменении δ , в частности $A(\delta_0) = 1$ (δ_0 — начальная толщина пленки), с учетом чего

$$W_{\text{HCl}}(\delta, T) = \frac{A(\delta)}{\nu_1} C \exp(-E_{св}/RT),$$

где ν_1 — стехиометрический коэффициент реакции паров HClO_4 с мономером ПВККГ.

Можно использовать также зависимость W_{HCl} от δ :

$$A(\delta) = \frac{W(\delta, T)}{W(\delta_0, T)} = \frac{W_{\text{HCl}}(\delta, T)}{W_{\text{HCl}}(\delta_0, T)} = \left(\frac{\delta}{\delta_0}\right)^{0,51}.$$

Максимальная скорость реагирования пленки ПВККГ толщиной δ , которая окружает сферическую частицу ПХА радиуса R_0 ,

$$(\dot{\eta}_{св})_{\text{max}} = \frac{\mu}{4\pi R_0^2 \rho \delta} 4\pi R_0^2 W(\delta, T) = \frac{\mu}{\delta \rho} W(\delta, T),$$

где ρ — плотность ПВККГ; μ — молярная масса мономера.

Средняя толщина пленки в смесевой системе

$$\bar{c} = \frac{1 - \varepsilon}{3\varepsilon} \frac{R_0 \rho_{\text{ПХА}}}{\rho}.$$

Т а б л и ц а 2

Значения констант скорости термораспада модельной системы ПХА — ПБККГ, полученные расчетным путем и из экспериментальных данных

$T, ^\circ\text{C}$	$\lg K_{\text{эфф}}$	$\lg K_{\text{эксп}}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\lg K_{\text{эфф}}$	$\lg K_{\text{эксп}}$
270	-3,27	-3,60	430	-0,15	-0,33
290	-2,88	-3,09	460	0,66	0,56
310	-2,52	-2,61	490	1,45	1,38
330	-2,18	-2,17	520	2,20	2,14
350	-1,85	-1,75	540	2,69	2,61

С учетом этого выражения находим

$$(\dot{\eta}_{\text{св}})_{\text{max}} = \frac{3\mu\varepsilon}{(1-\varepsilon)R_0\rho_{\text{ПХА}}} W(\delta, T).$$

В то же время из общих соображений если порядок реакции по хлорной кислоте равен единице, то

$$(\dot{\eta}_{\text{св}})_{\text{max}} = K_{\text{св}}(T) p_{\text{НСлО}_4}.$$

Приравнивая два последних выражения, имеем

$$K_{\text{св}}(T) = \frac{3\mu\varepsilon}{(1-\varepsilon)R_0\rho_{\text{ПХА}}} \left(\frac{\delta}{\delta_0}\right)^{0,51} C \exp(-E_{\text{св}}/RT).$$

Для расчета эффективной константы скорости термораспада смеси ПХА — ПБККГ использовались следующие значения параметров: $p_c = 4,78 \cdot 10^{12} \exp(-28\,800/RT)$ Па [13], $\alpha = 0,3$, $\varepsilon = 0,8$, $Z = 2$, $\mu = 54$ г/моль, $p_0 = 0,1$ МПа, $R_0 = 1,54$ мкм, $\rho_{\text{ПХА}} = 1,71$ г/см³, $\delta_0 = 0,26$ мкм, $\rho = 0,99$ г/см³, $\nu_1 = 5$. С учетом этих параметров выражение для $K_{\text{эфф}}$ приобретает вид:

$$K_{\text{эфф}} = 10^{7,58} \frac{p_0 + p_c}{p_0 - p_c} \exp\left(-\frac{27000}{RT}\right) + 10^{21,34} \exp\left(-\frac{69600}{RT}\right). \quad (3')$$

Анализ последнего соотношения указывает на то, что при низких температурах, когда p_c мало, закономерности термораспада смеси определяются параметрами термического разложения ПХА. При увеличении T существенной становится сублимация и скорость термораспада в целом уже будет определяться скоростью реагирования связующего с парами хлорной кислоты.

В табл. 2 приведены значения констант скорости термораспада модельной смеси ПХА — ПБККГ, полученные расчетным путем по уравнению (3'), а также полученные по экспериментально установленной зависимости (см. табл. 1) при некоторых температурах. Сравнение значений этих величин (см. табл. 2) подтверждает справедливость предположений, лежащих в основе рассмотренной модели термораспада смесевых систем на основе ПХА. Вместе с тем сравнение расчета и эксперимента при низких температурах указывает на то, что в этом случае необходимо учитывать и реагирование продуктов термического разложения со связующим.

ЛИТЕРАТУРА

1. Waesche R. H. W., Wenograd J. AIAA Pap., 1969, 145.
2. Northam G. B., Pellett G. L., Cofer W. R. III. AIAA J., 1972, 10, 8, 1068.
3. Манелис Г. В., Прошкин А. В., Рубцов Ю. И. и др. ФГВ, 1968, 3, 4, 305.
4. Korobeinichev O. P., Anisiforov G. I., Tereschenko A. G. AIAA J. 1975, 13, 5, 628.
5. Sammons G. D. AIAA Pap., 1969, 504.
6. Мержанов А. Г., Штейнберг А. С., Гончаров Е. П. ФГВ, 1973, 9, 26, 185.
7. Киноре К. и др. РТК, 1976, 14, 7, 163.
8. Дидикин Б. П., Коробейничев О. П., Орлов В. Н. ФГВ, 1983, 19, 3, 88.
9. Орлов В. П., Коробейничев О. П. // Физика горения и методы ее исследования. — Чебоксары: ЧГУ, 1982.
10. Rosser W. A., Inami S. H., Wise H. Comb. Flames, 1968, 12, 5, 427.

11. Орлов В. Н., Коробейничев О. П., Левина Л. М. // Восьмое Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле.— Черноголовка, 1982.
12. Гончаров Е. П., Мержанов А. Г., Штейнберг А. С. // Горение и взрыв.— М.: Наука, 1972.
13. Inami S. H., Rosser W. A., Wise H. J. Phys. Chem., 1963, 67, 5, 1077.

Поступила в редакцию 1/IV 1988,
после доработки — 14/XI 1988

УДК 541.124

О ВЛИЯНИИ ВТОРИЧНЫХ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ НА СКОРОСТЬ ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГЕКСОГЕНА

Б. К. Лаптенков, В. П. Борисов, Ю. М. Григорьев
(Чебоксары)

Большинство реакций высокотемпературного термического разложения конденсированных нитросоединений носят стадийный характер и протекают с участием процессов на границе раздела фаз [1]. Так, в работах [2, 3] показано, что термический распад динитроксидиэтиленнитрамина (дины) в условиях затрудненного газоотвода протекает стадийно, о чем свидетельствовали два четко выраженных максимума на термограммах. Полученные результаты авторы объяснили каталитическим воздействием газообразных продуктов распада на общий процесс разложения расплавленной дины. Аналогичные эффекты обнаружены и в [4]. Очевидно, что такое же воздействие газообразных продуктов распада следует ожидать и для других нитросоединений, у которых обнаруживается зависимость скорости реакции от отношения массы навески к объему реакционного сосуда. С этой точки зрения несомненный интерес представляет исследование термического разложения гексогена в широком диапазоне изменения давления инертного газа.

Опыты проводили на быстродействующем сканирующем электротермографе [5] в диапазоне давлений $p = 0,1 \div 4$ МПа в среде азота при скоростях нагрева $T = 10 \div 120$ К/с. Гексоген наносился тонким слоем на поверхность оксидированной алюминиевой фольги размерами $300 \times 1 \times 0,03$ мм из насыщенного раствора в ацетоне и высушивался при температуре 80°C в течение нескольких часов. Лента с нанесенным гексогеном массой 1—1,5 мг сворачивалась в спиральное кольцо так, чтобы между витками фольги оставался постоянный воздушный зазор в 0,2—0,3 мм. Такая конструкция калориметрической ячейки обеспечивала возможность равномерного разложения вещества по длине ленты и свободного оттока газообразных продуктов разложения от образца. Калориметрическая ячейка помещалась в металлический сосуд постоянного давления, изготовленный на базе самоуплотняющейся калориметрической бомбы типа ЛБС, и подключалась с помощью специальных электрических контактов к блоку управления электротермографа. Методика проведения опытов и расчета скорости тепловыделения описана в работе [5].

Кривые на рис. 1 иллюстрируют изменение скорости тепловыделения гексогена со временем в ходе реакции при различных давлениях газа. Видно, что на начальной стадии нагрева регистрируются два эндоэффекта. Начало первого соответствует $T = 204^\circ\text{C}$, поэтому естественно предположить, что он обусловлен плавлением гексогена. Однако с ростом давления от 0,1 до 0,4 МПа величина этого эндоэффекта снижается от 127 до 37 Дж/г. Как показали специально поставленные опыты, это происходит в результате испарения появляющейся жидкой фазы, скорость которого снижается с увеличением давления, и при $p \geq 0,35 \div 0,4$ МПа, $T > T_{\text{пл}} = 204^\circ\text{C}$ гексоген ведет себя как трудно летучее ВВ. Это обстоя-