

выполненный дифференциальный термографический анализ процессов, протекающих в пленке эпоксидного полимера толщиной 0,2 мм при медленном нагреве на воздухе, показал, что интегральный экзотермический эффект в диапазоне температур 298—673 К составил $\sim 8,4 \cdot 10^6$ Дж/кг, т. е. заметную долю полной теплоты сгорания полимера.

Таким образом, в настоящей работе показано, что пламя и сопряженная с ним κ -фаза горящего эпоксидного полимера в целом обладают сложной структурой. Источником топлива для распространения пламени по поверхности эпоксидного полимера служит предпламенная зона, в которую тепло от пламени поступает преимущественно за счет теплопроводности κ -фазы. В процесс газификации полимера в предпламенной зоне, по-видимому, существенный вклад вносят экзотермические окислительные процессы.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. C. Fernandez-Pello, T. Hirano. *Combust. Sci. and Technology*, 1983, 32, 1—4, 1.
2. В. М. Лалаян, Н. А. Халтуринский, Ал. Ал. Берлин. *Высокомолекулярные соединения*, 1979, А21, 5, 1139.
3. Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. *Горение полимерных материалов*. М.: Наука, 1981.
4. В. Л. Ефремов, Б. Я. Колесников.— В кн.: *Горение конденсированных и гетерогенных систем*. Черногоровка, 1980.
5. В. Ya. Kolesnikov, V. L. Efremov, A. B. Kolesnikov e. a.— In.: *Progress in Astronautics and Aeronautics*. V. 88. N. Y., 1983.
6. S. R. Ray, J. Glassman. *Combust. Sci. and Technology*, 1983, 32, 1—4, 33.

*Поступила в редакцию 21/1 1985,
после доработки — 31/III 1986*

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ НА РАЗЛОЖЕНИЕ ПХА

*Л. А. Ажерман, Э. Д. Кузнец, В. Г. Козлова,
Б. М. Маевская*

(Москва)

В последнее время соли хлорной кислоты нашли новое применение в качестве ростстимулирующих добавок к кормам сельскохозяйственных животных [1]. По своей природе все соли хлорной кислоты — энергичные окислители, и широкое применение их, в частности перхлората аммония (ПХА), в сельском хозяйстве ограничено из-за их пожаро- и взрывоопасности в смеси с органическими веществами. В связи с этим возникла проблема создания на основе солей хлорной кислоты новых пожаро- и взрывобезопасных препаратов для интенсификации откорма сельскохозяйственных животных.

Одно из направлений в решении этой задачи — флегматизация кристаллов ПХА различными добавками. Первоочередное требование, предъявляемое к флегматизирующим добавкам, — их безвредность для внутреннего употребления. Поэтому исследовались хлориды натрия, магния, кальция и некоторые другие, присутствующие в кормах и воде.

В качестве одного из основных критериев безопасности полученной системы принята чувствительность к взрывчатому разложению при механическом (удар, трение) и тепловом (температура вспышки) инициировании. Для моделирования экстремально неблагоприятных условий (системы окислитель — горючее) в смеси вводили легкоокисляемое органическое вещество $C_{12}H_{22}O_{11}$ — сахарная пудра (СП) — в количестве, соответствующем нулевому кислородному балансу. На чувствительность к удару образцы испытывали на приборе К-44-11 по ГОСТу 4545-80,

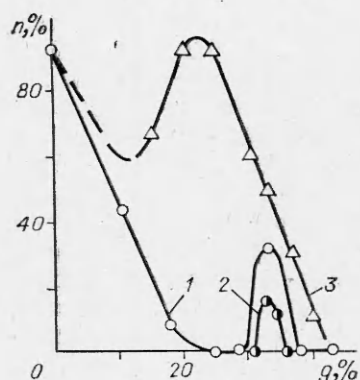


Рис. 1. Зависимость чувствительности к удару систем ПХА + СП + ГХК и ПХА + СП + ХК от количества введенного ХК.

1 — ПХА + СП + ГХК (исх.); 2 — ПХА + СП + ГХК (перекристаллизованный); 3 — ПХА + СП + ХК.

к трению — на приборе К-44-111 по методике КПТИ (ОСТ В-84-900-74). Погрешность используемых методик 2%.

В данной работе рассмотрено влияние добавки хлорида кальция на способность ПХА к взрывчатому разложению.

Изучение зависимости чувствительности системы $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

к удару от количества введенной добавки в присутствии 10% СП выявило неожиданный эффект (рис. 1, 1). При внесении добавки до 40—45% (в пересчете на безводный хлорид кальция $g = 25 \div 30\%$) наблюдалось постепенное снижение частоты взрывов n до нуля. Однако при увеличении количества добавки гексагидрата (ГХК) до 50% ($g = 33\%$) чувствительность системы к удару сначала резко возросла, а затем вновь упала до нуля.

В работе [2] указывается, что добавка небольших количеств оксида кальция (ОК) к ПХА оказывает каталитическое действие на его термический распад. Чтобы разобраться в природе наблюдаемого эффекта, проведены специальные опыты с добавками к ПХА гексагидрата хлорида кальция, перекристаллизованного из насыщенного и отфильтрованного раствора, с целью удаления возможной в нем примеси ОК. Испытания на чувствительность к взрывчатому разложению при ударе показали аналогичный эффект, т. е. увеличение чувствительности при содержании 50% ГХК в смеси (рис. 1, 2). Опыты с безводным хлоридом кальция (рис. 1, 3) показали, что наблюдаемая аномалия в случае добавки безводной соли существенно усиливается. Это свидетельствует, по-видимому, о специфическом влиянии самого ХК на разложение ПХА.

При изучении чувствительности к трению системы ПХА + ГХК + СП получены результаты, представленные в табл. 1, показывающие уменьшение частоты взрывов с увеличением количества введенной добавки. Чувствительность исследуемых веществ к тепловому импульсу характеризовалась по температуре вспышки $T_{\text{всп}}$, которую определяли нагревом от 20 до 360°C навески 0,2 г в пробирке диаметром 7 мм. Скорость нагрева 10 град/мин.

Из результатов, представленных в табл. 1, видно резкое понижение $T_{\text{всп}}$ при введении 15% CaCl_2 . При увеличении содержания ХК $T_{\text{всп}}$ несколько возрастает, оставаясь почти без изменений во всех остальных исследуемых смесях. Это также свидетельствует о каталитическом влиянии CaCl_2 на разложение ПХА.

Т а б л и ц а 1

Состав образца	Чувствительность, %		$T_{\text{всп}}$, °C
	к удару ($p=10$ кг, $H=2,5$ м)	к трению ($p_{\text{уд}}=$ $=0,45$ кг/м ²)	
ПХА	72	80	350
90% ПХА + 10% СП	100	100	324
90% (15% ХК + 85% ПХА) + 10% СП	68	80	287
90% (20% ХК + 80% ПХА) + 10% СП	92	52	303
90% (25% ХК + 75% ПХА) + 10% СП	92	44	305
90% (30% ХК + 70% ПХА) + 10% СП	60	20	293
90% (33% ХК + 67% ПХА) + 10% СП	52	24	302
90% (37% ХК + 63% ПХА) + 10% СП	32	0	300
90% (40% ХК + 60% ПХА) + 10% СП	28	0	295

Таблица 2

Состав образца	Эндотермические эффекты (дегидратация)				Экзотермические эффекты (разложение)					
	T ₁	T ₂	T ₃	Температура полиморфного превращения* T _{max}	Низкотемпературное		Высокотемпературное			
					T _{нач}	T _{max}	T' _{нач}	T' _{max}	T _{1,нач}	T _{1,max}
ПХА	—	—	—	240	260	300	—	—	345	410
90% ПХА + 10% СП	—	—	—	240	260	290	—	—	325	380
90% $\left[\begin{array}{l} 5\% \text{ ХК} + 95\% \text{ ПХА} \\ 25\% \text{ ХК} + 75\% \text{ ПХА} \\ 39\% \text{ ХК} + 67\% \text{ ПХА} \\ 40\% \text{ ХК} + 60\% \text{ ПХА} \end{array} \right] + 10\% \text{ СП}$	80	110	140	240	260	285	310	320	322	340
	80	120	140	240	265	290	300	320	325	340
	80	120	140	240	270	290	300	320	325	340
	80	120	175	—	—	—	—	—	—	—
ХК (частично обводненный) ГХК	80	120	175	—	—	—	—	—	—	—
70	120	180	—	—	—	—	—	—	—	—
1% ОК + 99% ПХА	—	—	—	240	290	310	—	—	320	350
3% ОК + 97% ПХА	—	—	—	240	300	310	—	—	320	330
5% ОК + 95% ПХА	—	—	—	240	—	—	—	—	320	330
15% ОК + 85% ПХА	—	—	—	240	315	330	—	—	400	410
25% ОК + 75% ПХА	—	—	—	240	315	320	—	—	380	390
40% ОК + 60% ПХА	—	—	—	240	300	305	—	—	380	390

* T_{нач} = 230°C (размерность температур — °C).

Для выяснения причин выявленной аномальной зависимости чувствительности к удару системы $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{CaCl}_2$ от количества введенной добавки исследовано влияние хлорида и оксида кальция на разложение ПХА в политермическом режиме.

Процесс термического разложения ПХА посвящено большое число работ. Известно, что оно протекает в две стадии: первая — низкотемпературное разложение при температуре до 300°C, где разлагается около 30% вещества, и вторая — высокотемпературное при температуре ~425°C [3]. В зависимости от условий проведения процесса температуры стадий могут несколько меняться. В литературе сведений о влиянии добавок ХК на термическое разложение ПХА нет.

Термографическое исследование образцов проводили на дериватографе системы Paulik при одновременной записи кривой потери веса — динамическая термография (ТГ), скорости потери веса — ДТГ и кривой показаний дифференциальной термопары — дифференциальный термический анализ (ДТА). Нагрев образцов проводили до 500°C со скоростью подъема температуры 2,5 град/мин. Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой с погрешностью ±0,5%. Навеску образца (~0,2 г) помещали в платиновый тигель. Все измерения проводили при атмосферном давлении на воздухе. Так как при испытаниях на чувствительность к механическим воздействиям смеси $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{CaCl}_2$ добавляли СП, то и термическое разложение этой системы исследовали на образцах аналогичного состава. Несколько характерных термограмм приведено на рис. 2 и 3. Температуры полученных на термограммах эндо- и экзоэффектов сведены в табл. 2. Эндотермические эффекты, характеризующие процесс дегидратации частично обводненного хлорида кальция, отмечались температурой начала процесса. Полиморфное превращение ПХА и экзотермические эффекты, характеризующие стадии его разложения, отмечались по началу и максимумам пиков. Для сравнения и идентификации в тех же случаях сняты термо-

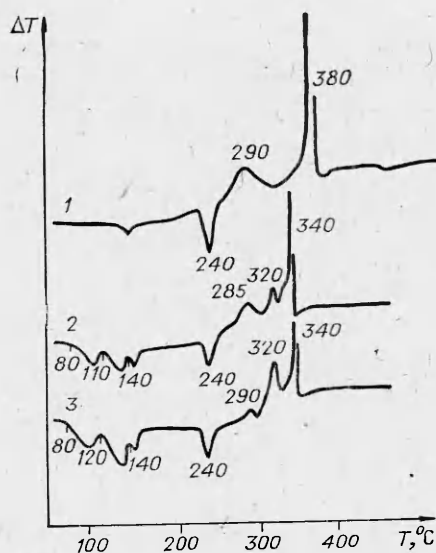


Рис. 2. ДТА-кривые разложения смесей ПХА + ХК + СП.
 1 — 90% ПХА + 10% СП; 2 — 90% ПХА + 10% СП + 25% ХК; 3 — 90% ПХА + 10% СП + 40% ХК.

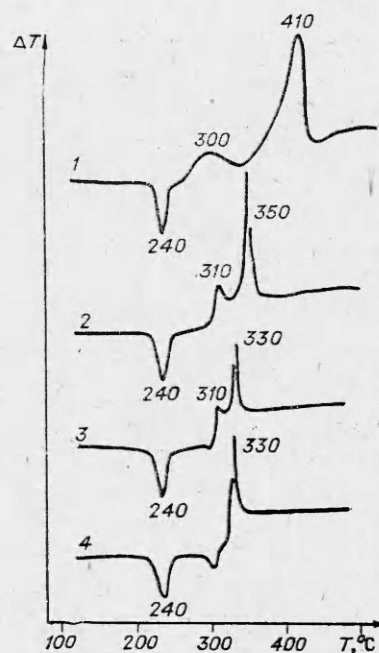


Рис. 3. ДТА-кривые разложения систем ПХА + ОК.
 1 — ПХА; 2 — 1% ОК + 99% ПХА; 3 — 3% ОК + 97% ПХА; 4 — 5% ОК + 95% ПХА.

граммы для чистого хлорида кальция, его гексагидрата, сахарозы, перхлората аммония, а также для смеси ПХА с СП.

Для чистого ПХА, а также для всех смесей на его основе температура начала полиморфного превращения оставалась без изменений (230°C), являясь реперной точкой и тем самым подтверждая идентичность условий (см. табл. 2). Низкотемпературное разложение ПХА в данных условиях нагрева начиналось при 260°C ($T_{\text{max}} = 300^{\circ}\text{C}$), смеси его с 10% СП, а также всех составов с добавкой хлорида кальция, — при $260\text{--}270^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{max}} = 290^{\circ}\text{C}$). Вторая стадия — высокотемпературное разложение — у чистого ПХА протекала при $T_{\text{max}} = 410^{\circ}\text{C}$. Добавка 10% СП сдвигала вторую стадию до 380°C , и высокотемпературное разложение приобретало характер взрыва.

Как указывается в [4], введение высокоактивной горючей добавки к ПХА приводит к взаимодействию этих компонентов на первой стадии разложения. В случае же, если в этой реакции участвуют вещества, химически малоактивные, то возбуждение взрыва при низких температурах затрудняется и основную роль начинает играть высокотемпературная стадия разложения ПХА [4]. В данной работе введение 10% СП приводит к незначительному понижению температуры первой стадии разложения (290 вместо 300°C) и более значительному понижению температуры второй.

Влияние оксида кальция на разложение ПХА носило сложный характер. Как видно из табл. 2, изменение массовой концентрации ОК в смеси с ПХА от 1 до 5% сдвигает температуру второй стадии от 350 до 330°C по сравнению с 410°C для чистого ПХА. При введении 5% СаО разложение происходит в одну стадию при температуре 330°C . Если добавляется 40% ОК, разложение протекает вновь в две стадии, и температура второй стадии возрастает до 400°C . Аналогичное действие ОК на термическое разложение ПХА обнаружено в [2], где замечено, что при добавлении 5% ОК первая экзотермическая реакция полностью отсутствует, а температура вспышки понижается на 124°C , т. е. СаО, как и многие другие оксиды [5], — катализатор разложения NH_4ClO_4 .

Введение добавки хлорида кальция, как видно из кривых ДТА, оказывало влияние не только на температуру второй стадии разложения, но и меняло его характер. Высокотемпературное разложение ПХА в присутствии 5% ХК происходило уже при $T_{\max} = 340^\circ\text{C}$, а при 25—40% оно протекало в 2 этапа с разной скоростью разложения и при более низкой температуре ($T_{\max} = 320^\circ\text{C}$, $T_{\max} = 340^\circ\text{C}$ соответственно). Влияния количества добавки CaCl_2 в диапазоне концентраций 25—40% на разложение ПХА не наблюдалось.

Интересная закономерность обнаружена также при сравнении эндотермических эффектов, характеризующих дегидратацию частично обводненного ХК и его смеси с ПХА. Как видно из табл. 2, первые две молекулы воды у индивидуальных хлоридов и их смесей с NH_4ClO_4 начинают удаляться при 80°C , последующие две молекулы — при 120°C , дегидратация последних двух молекул воды в смесях происходит при 140°C вместо 175 — 180°C , характерных для чистых солей.

Таким образом, проведенные термографические исследования показали, что добавка хлорида кальция также оказывает каталитическое влияние на термическое разложение ПХА, но оно носит иной характер.

Появление пика на кривой, характеризующей чувствительность системы к удару (см. рис. 1), и понижение температуры вспышки (см. табл. 1) подтверждают проявление каталитического действия ХК на разложение ПХА. Ингибирование процесса в присутствии малых количеств CaCl_2 (см. рис. 1, 3) может быть объяснено наличием кристаллогидратной воды в частично обводненном ХК. Так, по данным [6], образование $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит уже при относительной влажности 2%, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — при 10,5%, а $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — при 22,5% относительной влажности. Поэтому первоначально безводный ХК за время приготовления смеси с ПХА (несмотря на то, что она готовилась в боксе с влажностью 20%), а затем во время испытания на копке мог частично гидратироваться. Это подтверждается и наличием эндоэффектов на ДТА кривых (см. рис. 2), характеризующих дегидратацию частично обводненного CaCl_2 .

Аналогично при малом содержании $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (до 20%) в смеси с ПХА наблюдается уменьшение частоты взрывов (см. рис. 1, 1), так как добавки еще мало для катализирующего действия и проявляется эффект подавления взрывчатых свойств за счет увеличения содержания в смеси кристаллизационной воды. В интервале концентраций 20—25% для CaCl_2 (см. рис. 1, 3) и 33—37% для $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 1, 1, 2) добавка действует как катализатор. При большем содержании CaCl_2 или $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ каталитическое действие их подавляется за счет значительного увеличения кристаллизационной воды в системе, а также эффекта разбавления ПХА инертными добавками. Таким образом, влияние хлорида кальция на способность перхлората аммония к взрывчатому разложению при механическом инициировании зависит от взаимодействия двух противоположных эффектов — каталитического действия CaCl_2 и флегматизирующего действия кристаллогидратной воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Якименко, А. В. Архипов, Э. Д. Кузнец и др. Химия в сельском хозяйстве, 1982, 10, 32.
2. А. П. Глазкова, Ю. С. Обухов, Б. С. Самсонова и др. ФГВ, 1974, 10, 5, 710.
3. И. Шумахер. Перхлораты. Свойства, производство и применение. М.: Химия, 1963.
4. В. К. Боболев, И. А. Карпунин, В. А. Теселкин. ФГВ, 1971, 7, 2, 261.
5. Ф. Шольмоши, Л. Ревес. Кинетика и катализ, 1963, 4, 1, 88.
6. Л. А. Акерман, Э. Д. Кузнец, Л. М. Якименко и др. ЖРПХ, 1985, 1, 81.

Поступила в редакцию 4/X 1985,
после доработки — 6/III 1986