

ГОРЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ В СМЕСИ С РАЗЛИЧНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Г. В. Иванов, Г. И. Шибазев, В. Ф. Комаров,
В. В. Болдырев
(Томск)

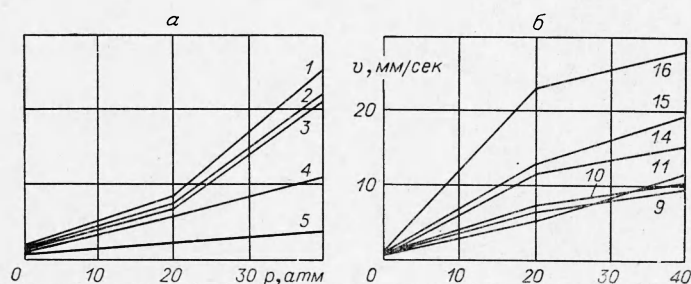
Известно, что закон горения смесового состава сравнительно слабо зависит от размера частиц окислителя и соотношения окислителя и горючего, но существенно зависит от природы горючего [1]. Последнее в первую очередь связывается с теплопроводной способностью горючего, а также его физическими свойствами, такими как температуры плавления и кипения, теплота испарения, температура пиролиза и т. п. [1—3]. Роль химического строения горючего при этом не отрицается, однако прямые указания о связи скорости горения смесового состава с химическим строением горючего отсутствуют.

В настоящей работе излагаются первые результаты поисков связи между скоростью горения смесового состава на основе перхлората аммония и химическим строением горючего.

Эксперимент

Эксперимент проводился на образцах, содержащих 80% перхлората аммония дисперсностью $< 90 \mu$ и 20% горючего, полученных после тщательного перемешивания смеси прессованием в шашки размером $8 \times 4 \times 35 \text{ мм}$ под давлением 1000 кг/см^2 . Боковая поверхность шашек бронировалась полистиролом. Линейная скорость горения определялась при давлениях 1, 20, 40 кг/см^2 в бомбе постоянного давления по перегоранию блокирующих проволочек. Выбраны два рода горючих, близких по химическому строению, но отличающихся по теплоте сгорания, и близких по теплоте сгорания, но существенно отличающихся по химическому строению.

Результаты эксперимента приведены на рисунке и в таблице, где даны характеристики вещества: температура плавления ($t_{\text{пл}}$) и кипения ($t_{\text{к}}$), теплота сгорания (Q), заимствованная из [4, 5], а также величины скорости горения (v) состава с горючим. Наиболее высокие скорости горения наблюдаются для составов на парафине, стеариновой и пальмитиновой кислотах, о-толидине и диаминодиметилметане. Малые



Зависимость скорости горения перхлората аммония в смеси
с органическими веществами от давления.
(Номера кривых соответствуют номерам таблицы.)

скорости горения имеют составы на основе производных бензола (см. табл. № 6—8) и полифенилов (№ 9—11). Скорость горения составов на основе парафинов и карбоновых кислот (№ 1—5) падает по мере уменьшения теплоты сгорания горючего. Для других групп соединений такой закономерности наблюдать не удается. И даже наоборот, для вещества со значением $Q \approx 9500\text{—}9600 \text{ ккал/кг}$ наблюдается изменение скорости от 9,8 для терфенила до 19,6 мм/сек для о-толидина и даже до 28,5 для диаминодифенилметана. Нет взаимосвязи между скоростью горения и такими характеристиками горючего, как $t_{\text{пл}}$ и $t_{\text{к}}$.

Обсуждение результатов

Полученные результаты можно понять, если учесть химическое строение исследованных горючих и особенности механизма их пиролиза. При этом следует учитывать особенности пиролиза в присутствии агрессивных продуктов распада окислителя.

Скорость горения смесевых составов на основе различного горючего

Номер горючего	Горючее	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$Q_{сг}, \text{ккал/кг}$	V (мм/сек) при	
					$p=20 \text{ атм}$	$p=40 \text{ атм}$
1	парафин . . .	7	400	11000	8,1	25,3
2	стеариновая кислота	69	370	9550	7,2	22,5
3	пальмитиновая кислота	64	340	9400	6,2	22,0
4	азелаиновая кислота	106	360	6100	5,8	10,8
5	лимонная кислота			2430	2,2	3,2
6	пирокатехин	105	240	6220	7,65	10,2
7	резорцин . .	110	281	6170	5,42	8,5
8	гидрохинон . .	170	295	6170	6,8	10,4
9	дифенил . . .	69	255	9700	6,7	10,0
10	терфенил . .	213	250	9600	6,5	9,8
11	кватерфенил .	290	370	9800	5,9	12,6
12	фенантрен . .	99	340	9510	6,0	12,0
13	антрацен . . .	210	340	9500	9,7	15,0
14	бензидин . . .	120	401	9200	12,0	15,0
15	о-толидин . .	130	$p\ 400$	9500	13,0	19,6
16	диаминодифенилметан	90	$p\ 400$	9350	23,2	28,5
17	триафлавин .	160	$p\ 380$	7500	9,0	14,3
18	нейтральный красный	250	$p\ 400$	8400	11,0	13,3
19	метиленовый голубой	210	$p\ 300$	7560	10,5	14,1

Распад парафинов и карбоновых кислот протекает с разрывом связей между атомами углерода в цепи (энергия связи С—С равна 81 ккал/моль, а связи С—Н—98 ккал/моль) до полного превращения их в газообразные продукты [9]. Выделение углерода в виде сажи возможно только при недостатке кислорода.

Горючие типа производных бензола (см. табл. № 6—8) более термостойки и, вследствие исключительной прочности связей между атомами углерода в бензольном кольце, при пиролизе склонны к реакциям конденсации с выделением большого количества сажи. Плохо пиролизуются должны также полифенильные соединения (№ 9—11), являющиеся продуктами поликонденсации бензола. При переходе в этой группе горючих к фенантрону и антрацену прочность γ -связей углерода в бензольном кольце ослабевает и окислительный пиролиз должен идти значительно легче, что приводит к повышению скорости горения смесевых составов на этих веществах. В веществах № 14—15 водород бензольных колец (энергия связи 104 ккал/моль) замещен более слабо связанными группами $-\text{CH}_3$ (91 ккал/моль) и $-\text{NH}_2$ (73 ккал/моль). Возможно, что наличие таких заместителей облегчает протекание окислительного пиролиза и поэтому скорости горения составов на этих веществах больше по сравнению с № 9—11, хотя последние калорийнее.

Скорость окислительного пиролиза диаминодифенилметана должна быть выше, чем бензидина и о-толидина за счет отсутствия прочной связи между бензольными кольцами (в бензидине ее энергия равна 103 ккал/моль). Энергия связи бензольного кольца с группой $-\text{CH}_2-$ составляет уже 89 ккал/моль [4], что приведет к более быстрому протеканию окислительного пиролиза, а следовательно, и процесса горения.

Вещество № 19 в отличие от остальных горючих, в том числе и от близких по строению № 17, 18, значительно ускоряет разложение перхлората аммония при 250—270° [10]. Этот эффект наблюдается также при пиролизе на нагретой пластине при

800°С. Ускорение распада окислителя в конденсированной фазе должно было бы увеличивать скорость горения, однако она одинакова для состава № 19 и в случае горючих № 17 и 18, которые не дают каталитического эффекта. Взаимодействие окислителя с горючим в более низкотемпературных слоях конденсированной фазы либо не успевает протекать с достаточной полнотой, либо не влияет заметно на скорость горения. Основные реакции окислительного пиролиза горючего протекают, по-видимому, непосредственно в зоне поверхности горения и скорость их протекания, а следовательно, и скорость горения смесового состава определяется строением горючих и их калорийностью.

Выводы

1. Изучена скорость горения смесового состава перхлората аммония с горючими разного химического строения.
2. Установлено, что скорость горения составов зависит от теплотворной способности горючих при их близком строении, а при равной калорийности — от прочности химических связей и строения их молекул.

*Поступила в редакцию
24/V 1966*

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., изд-во «Наука», 1966.
2. Исследование реактивных двигателей на твердом топливе. Под ред. М. Саммерфельда. ИЛ, 1963.
3. E. A. Arden, I. Powling, W. O. Smith. Comb. and Flame, 1962, 6, 21.
4. К. Мортимер. Теплоты реакций и прочность связей. М., «Мир», 1964.
5. М. К. Бандурин, Л. Г. Рукин. Сборник задач по теории ВВ. Оборонгиз, 1959.
6. С. Бон. Химия твердого тела. Под ред. В. Гарнера. ИЛ, 1961.
7. И. Г. Петренко, В. И. Филиппова. Сб. «Термический и окислительный пиролиз топлив и высокополимерных материалов». М., изд-во «Наука», 1966.
8. Г. В. Гребенщиков, И. Л. Фарберов. Сб. «Термический и окислительный пиролиз топлив и высокополимерных материалов». М., изд-во «Наука», 1966.
9. В. Херд. Пиролиз соединений углерода. ГОНТИ — НКТП, 1938.
10. Г. В. Иванов, В. Ф. Комаров, В. В. Болдырев. Изв. СО АН СССР, в печ.