

6. Nakahara, Sedzi, Hikida Pucsi. // Ibid.— 1960.— 21, N 2.— P. 8.
7. Nakahara, Sedzi, Hikida Pucsi. // Ibid.— 1961.— 22, N 5.
8. Мержанов А. Г. Теория базгазового горения/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черно-голова, 1973.— 23 с.
9. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах.— Новосибирск: Наука, 1988.— С. 9.
10. Зельдович Я. Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ // ЖЭТФ.— 1942.— 12, вып. 11—12.— С. 498.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 28/VIII 1990

УДК 536.4 + 541.12; 542.9 + 66.091

Е. Г. Климчук, К. Г. Газарян, А. Г. Мержанов

ПРИМЕНЕНИЕ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Для изучения закономерностей самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в органических системах впервые применен метод ЭПР. Измерен температурный профиль фронта реакции в эквимольной смеси хинолинол — хлорамин, определено распределение радикальных частиц в горящем и закаленном образце. Приведенные данные указывают на возможность изучения динамики радикалов в автоволновых реакциях, установления парамагнитных характеристик СВС-продуктов, определения связи между макропараметрами процесса и происходящими при этом элементарными химическими актами.

Для теории и практики известного способа самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) особый интерес представляют данные о процессах, происходящих в волне химического превращения [1]. Трудности в их получении обусловлены прежде всего высокими температурами (~ 2000 К) и скоростями ($\sim 10^{-2}$ м/с) горения неорганических смесей, существенно усложняющими технику эксперимента и ограничивающими круг применяемых методик. Поэтому большое значение имеют разработка систем, реагирующих при низких температурах, и привлечение новых методов исследования СВС [2, 3].

В связи с этим обращают на себя внимание недавно обнаруженные самораспространяющиеся процессы в твердофазных органических системах [4—6], отличающиеся низкими температурами (~ 400 К) и скоростями горения ($\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ м/с). Их применение позволило впервые для изучения СВС привлечь метод ЭПР, не используемый ранее как вследствие указанных причин, так и полного поглощения СВЧ-излучения металлсодержащими образцами в резонаторе прибора.

Цель настоящей работы — исследование превращения радикальных частиц в волне СВС с помощью ЭПР-спектроскопии. Подготовка исходных веществ, реакционной смеси, образца, измерение скорости горения и температуры во фронте органического синтеза проводились по традиционной термодинамической методике [1, 6].

Схема измерительной ячейки ЭПР приведена на рис. 1. Образец — цилиндр диаметром 9—10 мм и высотой 7—10 см готовился прессованием при давлении $p = 10^5$ кг/м² смеси порошков с размерами частиц $< 0,2$ мм. Он помещался в тонкостенную кварцевую трубку, которую пропускали через резонатор спектрометра. Иницирование осуществляли на воздухе опусканием на верхушку смеси медного цилиндра диаметром 9—10 мм, нагретого печкой до ~ 400 К. Контроль положения фронта в резонаторе и измерение температурного профиля проводили хромель-алюмелевой термопарой, введенной в торец образца снизу.

Для регистрации спектров ЭПР использовали прибор Е-104А (Varian) с рабочей частотой ~ 9 ГГц. Кинетику изменения амплитуды

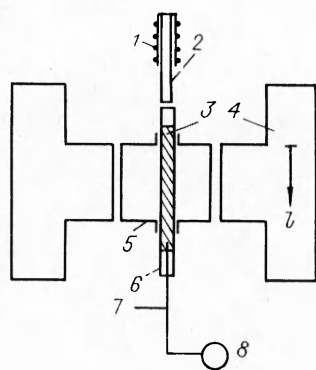


Рис. 1. Схема ячейки ЭПР.

1 — печь; 2 — медный цилиндр; 3 — смесь реагентов; 4 — магнит; 5 — резонатор; 6 — кварцевая трубка; 7 — термонара; 8 — самописец.

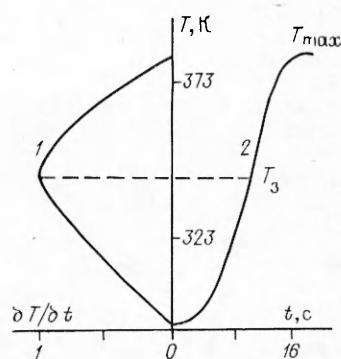


Рис. 2. Динамика изменения температуры в волне синтеза.

сигнала ЭПР записывали при фиксированном значении напряженности магнитного поля H самописцем КСП-4, каретка которого была остановлена на максимуме первой производной сигнала.

В эксперименте применяли вещества: 8-хинолинол C_9H_7NO марки ч. д. а. и тригидрат натриевой соли монохлорамида бензолсульфокислоты $C_6H_5SO_2NaCl \cdot 3H_2O$ (хлорами «Б») технической чистоты, высушенный над ангидроном при 313 К. Мольное соотношение реагентов в смеси равнялось единице. Органическая система хинолинол — хлорами выбрана потому, что она помимо низких температуры и скорости горения имеет малый критический диаметр (~ 6 мм), не требует работы в инертной атмосфере, а реагирование не сопровождается газовой выделением. Это позволило организовать процесс СВС непосредственно в резонаторе.

В продукте реакции СВС, протекающей практически на 100 %, мегодами ИКС, ЯМР, РФА обнаруживаются $NaCl$ бензолсульфамид $C_6H_5SO_2NH_2$, моногидрат 8-оксихинолин-N-оксида $H_2O \cdot C_9H_7NO_2$, вода. Поэтому основной процесс окисления хинолинола можно записать следующим образом: $C_9H_7NO + C_6H_5SO_2NNaCl \cdot 3H_2O = C_9H_7NO_2 \cdot H_2O + C_6H_5SO_2NH_2 + NaCl + H_2O$.

На рис. 2, 2 показан типичный температурный профиль волны синтеза. Дифференцирование термограммы и представление ее в координатах $\partial T/\partial t - T$ (рис. 2, 1) позволяет оценить температуру зажигания [1] смеси $T_3 = (341 + 4)$ К, значение которой близко к температуре плавления хинолинола (349 К). Визуальные наблюдения горения и разрезанных закаленных образцов показывают, что выполняется приближение плоского фронта волны: темно-желтый продукт синтеза отделяется от исходной смеси светло-серого цвета резко очерченной прямой линией. Это, а также превышение протяженности зоны прогрева над зоной реакции, отсутствие изотермических площадок и зоны догорания позволяет предположить, что процесс в исследуемой системе близок к классической модели горения первого рода [1].

Вычисленная ширина зоны горения [1] (~ 2 мм) много меньше известной протяженности области чувствительности резонатора прибора (~ 7 см), поэтому сигнал ЭПР от образца с бегущей или остановленной волной будет нести усредненную информацию из области, в которой находятся радикальные частицы. Низкая измеренная постоянная скорость волны синтеза ($0,22 \pm 0,01$ мм/с) обуславливает удерживание реакции в зоне чувствительности резонатора в течение ~ 250 с, что значительно превышает постоянную времени прибора. Максимальная температура процесса ($T_{max} \sim 380$ К) находится в интервале рабочих температур прибора. Эти сведения указывают на возможность корректно изучать методом ЭПР радикальные процессы в органическом СВС.

Сгоревший образец не поддается изучению непосредственно после реакции, поскольку содержит значительные количества конденсированной воды (см. схему реакции). После высушивания в эксикаторе при 313 К в нем обнаруживается интенсивный синглет ($\Delta H = 10,6$ Гс, $g = 2,0043 \pm 0,0009$ (рис. 3, I), не меняющий своих параметров после перекристаллизации из этанола. Необычайно высокие концентрации спинов ($\sim 10^{19} - 10^{20}$ спин/г) и их устойчивость позволяют предположить, что парамагнетизм СВС-продукта в основном обусловлен «стабильными» радикалами — молекулами 8-оксихинолин-N-оксида [7].

Наблюдение за ними, как за спиновой меткой, позволяет получить интересные данные о закономерностях горения в изучаемой системе.

В спектрах хинолинола, снятых на воздухе при 300 К, также присутствует сигнал N-оксида (см. рис. 3, I), но значительно меньшей интенсивности ($\sim 10^{14}$ спин/г), практически не изменяющий своей формы и интенсивности при вакуумировании навески, ее охлаждении до 77 и нагревании до 335 К. В свежеприготовленной смеси реагентов регистрируемый сигнал возрастает в ~ 2 раза, вследствие, скорее всего, образования N-оксида в точках контакта частиц смеси.

Анализ образца, в котором горение было остановлено быстрым охлаждением до 77 К, позволил определить распределение N-оксида в образце в направлении движения волны горения L . Для этого его разделили на поперечные срезы заданной толщины, в которых измерялась относительная концентрация ε радикалов. Как видно из рис. 3, ε плавно возрастает от минимального до максимального значения на участке, ширина которого (~ 3 мм) близка к ширине фронта реакции, определяемой по термограмме рис. 2, 2. Это свидетельствует о незначительном возмущении картины процесса процедурой закалки и его соответствии теории СВС [1].

Малая величина T_{\max} позволила изучать горение в динамическом режиме по изменению относительной амплитуды J сигнала ЭПР, регистрируемого при движении фронта реакции внутрь резонатора на расстояние l (см. рис. 1). Пока волна синтеза находится вне зоны чувствительности R (см. рис. 3), определенной при опускании парамагнитного образца внутрь резонатора, уровень сигнала остается неизменным (область I, $l < 0$). По мере вхождения фронта в резонатор спектрометра, наблюдается многократный рост интенсивности сигнала (область II на рис. 3). При этом нет изменения его формы и g -фактора, контролируемых по осциллографу. Начальный участок кривой J несет информацию о структуре фронта горения, процессах генерации и гибели парамагнитных частиц.

Выделяющаяся в процессе реакции вода вызывает постепенное изменение добротности резонатора, что выражается в частности в отклонении оптимальной частоты настройки ν от первоначального значения (см. рис. 3), установленного в модельных опытах перемещением образца с остановленным фронтом в резонаторе. Это приводит к уменьшению и исчезновению сигнала ЭПР (рис. 3, III), динамика J которого в отсутствие этого эффекта должна была быть по форме подобна кривой ε . Отличия структур фронта, отражаемых кривыми J , ε на рис. 3 и T на рис. 2, I, не находят в настоящее время исчерпывающего объяснения, поскольку необходимы дополнительные данные по влиянию физико-химической неоднородности образцов, их закалки и условий регистрации на сигнал ЭПР. Более подробные данные о роли радикалов в СВС могут быть получены проведением систематических исследований на базе методологии ЭПР, а также изучением других процессов органического

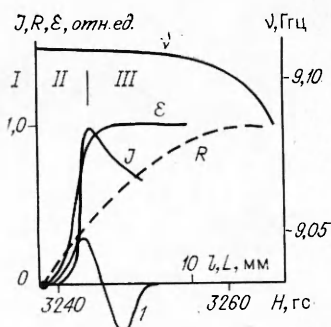


Рис. 3. Данные ЭПР-спектроскопии.

СВС, не оказывающих существенного влияния на работу спектрометра.

Таким образом, приведенные данные, являясь первыми при изучении СВС методом ЭПР в органических системах, указывают на возможность определить роль радикальных частиц в твердофазных реакциях, установить парамагнитные характеристики СВС-продуктов, а также могут оказаться полезными при решении одной из основных задач теории горения — нахождении связи между макропараметрами процесса (T_{\max} , T_z и др.) и происходящими при этом элементарными химическими актами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Физическая химия. Современные проблемы.— М.: Химия, 1990.— С. 8—44.
2. Третьяков В. Д. Твердофазные реакции.— М.: Химия, 1978.— С. 167.
3. Похил П. Ф., Мальцев В. М., Зайцев В. М. Методы исследования процесса горения и детонации.— М.: Наука, 1969.
4. Климчук Е. Г., Аветисян Г. М., Мержанов А. Г. Закономерности самораспространяющихся процессов твердофазного синтеза малоната пиперазина // Докл. АН СССР.— 1990.— 311, № 5.— С. 1161.
5. Климчук Е. Г., Аветисян Г. М., Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез органических соединений // ЖПХ.— 1990.— 63, № 6.
6. Климчук Е. Г., Мержанов А. Г. Особенности взаимодействия малоновой кислоты с пиперазином в режиме горения // ФГВ.— 1990.— 26, № 6.
7. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы.— М.: Химия, 1973.

г. Ереван

Поступила в редакцию 5/X 1990

УДК 533.6.011 + 536.14

*А. С. Борейшо, В. Ф. Лебедев, В. А. Левин, С. Ю. Мигичкин,
Д. В. Степанов, А. Н. Хмелевский, Р. М. Юсупов*

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНВЕРСНЫХ СВОЙСТВ ПОТОКА ЗА БЛОКОМ МАЛОРАЗМЕРНЫХ ОСЕСИММЕТРИЧНЫХ СОПЕЛ В УСЛОВИЯХ ГОМОГЕННОГО ГДЛ

Приводятся результаты расчетно-экспериментального исследования инверсных характеристик потока за сопловым блоком мелкомасштабных осесимметричных сопел в условиях гомогенного ГДЛ на CO_2 . В результате сгорания ацетиленовоздушных смесей разного состава получали рабочую газовую смесь. Параметры торможения варьировались в широких пределах. Анализировалось влияние выбора геометрии сопел и их компоновки на параметры активной среды. Измеренные значения коэффициента усиления в потоке за блоком осесимметричных сопел не уступают полученным ранее с использованием сопловых блоков плоской геометрии.

Для обеспечения большого расхода газа в газодинамических лазерах (ГДЛ) сопла компонуются в сопловые блоки (СБ). Поиск оптимальной формы сопел, их компоновки и условий течения за срезом соплового блока, обеспечивающих быстрое смешение сверхзвуковых струй и высокое оптическое качество потока в зоне высокой инверсии, привели к использованию малоразмерных осесимметричных сопел [1, 2]. По-видимому, они наиболее подходящи [3] и с точки зрения их использования при высоких параметрах и больших тепловых потоках в стенке сопла. Наиболее теплонпряженные участки соплового аппарата любой конструкции — область входа в сопло и критическое сечение. В отличие от осесимметричных сопел сопловые лопатки плоской геометрии нуждаются в охлаждении не только дозвуковой части, но и области критических сечений.

Теплоотвод в критических сечениях блоков осесимметричных сопел (БОС) осуществляется за счет теплопроводности стенок. Кроме того, вызванные нестационарным и неоднородным характером давления вибрации сопловых лопаток, а также их тепловое расширение могут существенно изменять высоту критических сечений [5] и тем самым