

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ,  
СОДЕРЖАЩИХ ПЕРХЛОРАТ КАЛИЯ  
И РЕЙНЕКАТ ФЕРРИЦЕНИЯ

В. Г. Гуслев, К. К. Коваленко, А. И. Лесникович,  
В. В. Свиридов

Известно, что скорость горения смесевых составов на основе перхлората калия (ПХК) менее чувствительна к наличию в них катализаторов, чем скорость горения составов, содержащих в качестве окислителя перхлорат аммония [1]. Этот факт находится в соответствии со слабым влиянием каталитических добавок на термолиз ПХК. Вполне возможно, что малая эффективность катализаторов горения составов на основе ПХК обусловлена плохим катализом термолиза окислителя. Однако это предположение требует дополнительного экспериментального подтверждения, основанного на параллельном испытании одних и тех же катализаторов в реакции термолиза и горения.

В данной статье рассмотрены результаты проведенного сопоставления влияния на указанные два процесса металлоорганического соединения бис( $\pi$ -циклопентадиенил)-железо(III)-тетратиоцианато-N-диамминхромииата  $[(\pi-C_5H_5)_2Fe][Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$  иначе рейнеката феррициения (РФ). Целесообразность выбора этого вещества в качестве объекта исследования обусловлена, во-первых, тем что, в процессе его термолиза выделяются газообразные и твердые продукты, которые могут реагировать с ПХК и этим самым активировать его, во-вторых, принадлежностью испытывавшегося катализатора к разряду биметаллических металлоорганических соединений переходных металлов, твердые продукты термолиза которых в окислительных условиях представляют собой высокодисперсные бинарные окислы или смеси окислов.

В работе использовался перхлорат калия марки ч. д. а., рейнекат феррициения, полученный по методике, описанной в работе [2], ферроцен кристаллический (размеры частиц всех порошков  $< 50$  мкм) и полиметилметакрилат (ПММА, размер частиц  $< 100$  мкм). Образцы для сжигания готовились прессованием до плотности  $1,75$  г/см<sup>3</sup> тщательно перемешанных компонентов при соотношении между горючим (ПММА и РФ) и окислителем  $\alpha = 0,7$ . Полученные образцы (высота 12 мм, диаметр 11 мм) бронировались и сжигались в бомбе постоянного давления в атмосфере азота. Скорость горения измерялась с помощью фотодиода в сочетании с измерителем временных параметров Ф-738. Термическое разложение смесей исследовалось методом ДТА в вакууме или на воздухе со скоростью нагрева  $10^\circ$  мин<sup>-1</sup> (навеска 500 мг, сосуды из кварца  $\varnothing 8$  мм). Исследование разложения РФ с использованием время-пролетного масс-спектрометра МСХ-4 проводилось в проточной установке в токе гелия (10 мм рт. ст.) при одновременной регистрации тепловых эффектов с помощью дифференциальной терморпары. Значения  $m/e$  для основных продуктов термолиза РФ уточнялись на масс-спектрометре МАТ-311.

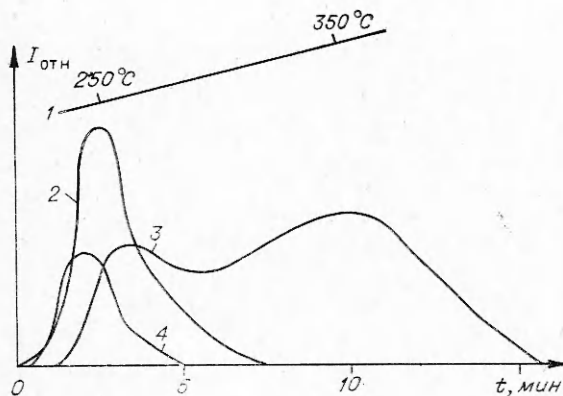


Рис. 1. Изменение интенсивности пиков в масс-спектрах, полученных при линейном росте температуры (1).

Было установлено, что РФ эндотермично разлагается в области 200—400°C в две стадии, причем на первой из них (200—300°C) выделяется ферроцен ( $m/e=186$ ; 121; 96; 56), циклопентадиен ( $m/e=66$ ; 65; 40. 39), аммиак ( $m/e=17$ ; 16) и цианистый водород ( $m/e=27$ ; 26), а на второй (300—400°C) — лишь последний продукт. На рис. 1 приведены данные характеризующие скорость выделения аммиака (2), циклопентадиена (4) и цианистого водорода (3) в условиях подъема температуры с постоянной скоростью. В твердом остатке обнаружены сульфиды железа и роданид хрома, который превращается в сульфид на второй стадии разложения. На воздухе РФ разлагается экзотермично с образованием тех же газообразных продуктов, сульфатов и сульфидов в твердой фазе на первой стадии и окислов — при температурах выше 400°C<sup>1</sup>.

Опыты по сжиганию при давлении 1 атм показали, что таблетки смеси ПХК и ПММА горят значительно быстрее при частичной или полной замене ПММА на РФ. При содержании (по весу) РФ 3% увеличение скорости горения  $z=u/u_0=1, 3$ ; а образцы, содержащие только ПХК и РФ (25%), горят почти в 3,5 раза быстрее, чем ПХК с ПММА. На рис. 2 представлена зависимость скорости горения от содержания в образцах РФ и ферроцена. Сравнение хода кривых показывает, что причиной увеличения скорости горения нельзя считать выделение ферроцена при термораспаде РФ. Характер кривой 1 также нельзя объяснить образованием в процессе горения каталитически действующих на горение окислов железа и хрома, поскольку, по наблюдениям, окисные катализаторы в смесевых системах на основе ПХК при увеличении их концентрации не вызывают прогрессирующего нарастания скорости горения. Рейнекат ферроцена можно было бы рассматривать как горючий компонент смесевой системы, обладающий лучшими свойствами по сравнению с ПММА. Однако в подобном предположении не отражается его роль как катализатора, особенно четко проявляющаяся при термическом разложении ПХК.

Исследование показало, что порошкообразная смесь ПХК с РФ в весовом соотношении 10:1 взрывается при нагревании ее до 200°C в результате интенсивного тепловыделения. При небольшом содержании РФ в смеси вблизи 200°C регистрируется экзотермический эффект (рис. 3, 2). Именно в этой температурной области наблюдается максимальное газовыделение при термораспаде РФ (см. рис. 1), и, таким, образом, эффект

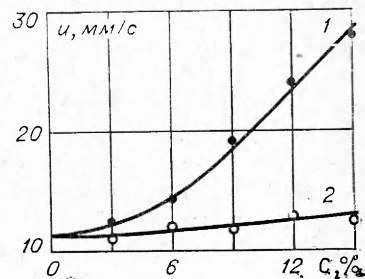


Рис. 2. Зависимость скорости горения смесевых составов от концентрации рейнеката ферроцена (1) и ферроцена (2) при 40 атм.

<sup>1</sup> Подробнее результаты исследования термораспада рейнеката ферроцена будут опубликованы отдельно.

ускорения термораспада ПХК логично приписать действию газообразных продуктов, выделяющихся при разложении РФ. Однако нагревание смеси ПХК с твердыми продуктами термораспада РФ (10%), которые сами по себе не могут выделять активных газообразных продуктов (разложение РФ проводилось в вакууме при нагревании до 400°C), также приводит к взрыву, но уже при температуре 310°C. Этот факт позволяет предположить, что взаимодействие ПХК с твердыми продуктами служит дополнительной причиной увеличения скорости разложения ПХК.

Для получения прямого подтверждения ответственности газообразных продуктов за ускорение термолитиза ПХК исследовалось поведение ПХК при нагревании его в вакууме или инертной атмосфере над РФ (вещества были отделены друг от друга слоем кварцевой ваты; рис. 3, 3). Эффекты в области 200°C и вблизи фазового перехода в ПХК соответствуют выделению газообразных продуктов из РФ, т. е. их экзотермическому взаимодействию с ПХК.

В порошкообразных составах, содержащих ПХК, ПММА и достаточно большое количество РФ (~10%), термолитиз протекает с экзоэффектом в области 220°C и взрывом в области 400°C (рис. 3, 4); смесь же ПХК и ПММА разлагается с экзоэффектом при 350°C (рис. 3, 5). Отсутствие взрыва в области 220°C и экзоэффекта вблизи фазового перехода в ПХК (рис. 3, 4) можно объяснить блокированием поверхности кристаллов ПХК полиметилметакрилатом, находящимся при этих температурах в вязкотекучем состоянии. Взрыв, наблюдаемый при температуре 400°C, происходит только после пиролиза ПММА. Это служит подтверждением существенной роли твердых продуктов распада РФ в ускорении разложения ПХК, поскольку при 400°C процессы газовой выделения из РФ уже незначительны.

В спрессованных образцах в отличие от порошкообразных взрывной процесс развивается при более низкой температуре. Непосредственное измерение термпарой температуры в таблетке смеси, содержащей 75% ПХК, 15% ПММА и 10% РФ, показало, что после нагревания до 200—240°C в ней скачкообразно повышается температура до 320°C и образец взрывается. Такая особенность поведения спрессованной смеси, по-видимому, объясняется затрудненным тепло- и газоотводом из нее.

Приведенные результаты свидетельствуют в пользу совместного влияния газообразных и твердых продуктов разложения на термолитиз ПХК и делают вероятным предположение о влиянии этих продуктов на горение смесевых составов. Из газообразных продуктов наибольшее влияние, по-видимому, оказывает цианистый водород, который, экзотермически взаимодействуя с ПХК, инициирует его термораспад. Активированный таким образом ПХК взаимодействует с твердой фазой катализатора и горючим. Аммиак не может играть такой существенной роли в изучавшихся процессах, поскольку, как показано в работе [3], смеси ПХК и веществ, выделяющих аммиак, горят с малой скоростью и лишь при очень высоких давлениях. Характер взаимодействия ПХК с катализатором в конденсированной фазе весьма сложен. Однако вполне очевидно, что на начальной стадии твердые про-

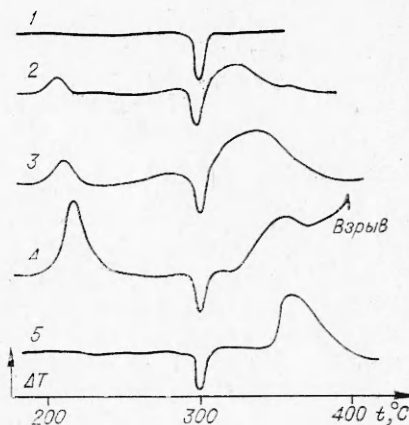


Рис. 3. Кривые ДТА порошкообразных смесей:

1 — ПХК; 2 — ПХК+1% РФ; 3 — ПХК над РФ в вакууме; 4 — 75% ПХК+13% ПММА+12% РФ; 5 — 75% ПХК+25% ПММА.

дукты (сульфиды, роданиды) и полупродукты распада РФ экзотермически реагируют с разлагающимся ПХК, в результате чего образуются окислы железа и хрома — соединения, которые могут играть роль катализаторов разнообразных химических процессов, протекающих в зоне взаимодействия ПХК и горючего. Для понимания химизма ускоряющего действия рейнеката ферроцена, вероятно, существенно, что входящая в его состав сера при горении может принимать участие в химических процессах не только в виде сульфидов, но и в виде  $SO_2$  на стадии окисления углерода по механизму, рассмотренному в работе [4].

Таким образом, полученные результаты дают основание считать, что при горении изучавшейся смесевой системы химическое взаимодействие продуктов распада РФ с ПХК в реакционной зоне конденсированной фазы, протекающее с положительным тепловым эффектом, увеличивает скорость термораспада окислителя. Это сопровождается ростом скорости тепловыделения в к-фазе и, следовательно, скорости горения. Можно ожидать, что в силу способности соединений, подобных РФ, оказывать влияние на скорость различных химических процессов, в которые они вовлекаются при горении смесевых составов, такие вещества могут эффективно использоваться для регулирования скорости горения.

Белорусский государственный университет, Минск

Поступила в редакцию 8/IV 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. U. Pittman. AIAA. J., 1969, 7, 328.
2. I. Pavlik, J. Klicokka. Collect. Czech. Chem. Commun, 1965, 30, 664.
3. А. П. Глазкова, О. К. Андреев. В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972, с. 78.
4. Л. Д. Ромоданова, В. М. Мальцев и др. ФГВ, 1971, 7, 3, 355.

УДК 539.4:623.451.8

### ВОЗДЕЙСТВИЕ СКОЛЬЗЯЩЕЙ ДЕТОНАЦИИ НА СЖИМАЕМУЮ СТЕНКУ

Ю. М. Привалов, В. Р. Солоненко, Б. А. Тарасов

Рассмотрим плоскую детонационную волну, бегущую по слою взрывчатого вещества, который расположен на плоской стенке. Продукты детонации (ПД) разлетаются в вакуум. Допустим, что ширина фронта реакции равна нулю, а инициирование детонации осуществлено бесконечно далеко от рассматриваемой области, тогда давление в точке

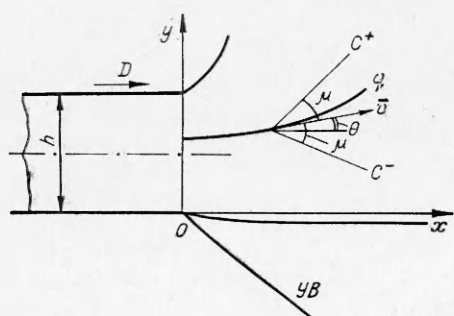


Рис. 1. Схема течения в системе координат, связанной с фронтом.

поверхности будет меняться скачком от нуля до значения в точке Чепмена — Жуге с последующим спадом, который обусловлен только боковыми волнами разрежения. Поскольку по условию Чепмена — Жуге [1] на фронте детонации

$$D = u + c$$

( $D$  — скорость детонации,  $u$  — скорость ПД в лабораторной системе координат,  $c$  — скорость звука), то в системе координат, связанной с фронтом, имеем стационарное истечение ПД из фронта детонации со