

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МОДЕЛЬНОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

В. В. Александров, В. М. Гладких, С. С. Хлевной

(Новосибирск)

Реакции в конденсированной фазе смесевых ракетных топлив и вопрос о знаке теплового эффекта в к-фазе недостаточно изучены [1, 2]. Методом беспламенного горения [3] недавно было установлено, что смеси на основе KClO_4 выделяют в к-фазе 80—120 кал/г [4]. Поскольку широко применяемый в ракетных топливах перхлорат аммония (ПА) горит беспламенно лишь в смеси с полисульфидом [5] и маловероятно, чтобы тепловой эффект разложения других смесей с ПА был найден таким методом, в данной работе применен для решения этого вопроса импульсный калориметрический метод [6].

Было изучено термическое разложение в вакууме ($0,05 < p < 0,5$ мм рт. ст.) стехиометрической смеси перхлората аммония и полиметилметакрилата (ПА+ПММ), которая наносилась тонким слоем на внутренние плоскости двух титановых пластинок. Кристаллы ПА высаживались на пластины из раствора в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, после чего на них наносился раствор ПММ в дихлорэтане. Контроль состава смеси осуществлялся взвешиванием на весах ВМ-20. Навеска смеси равнялась 14—17 мг, а толщина слоя не превышала 10 мк.

Опыты в режиме монотонного нагрева позволили установить следующие особенности разложения смеси и ее компонентов (рис. 1): у ПММ наблюдается небольшой эндотермический эффект в интервале температур от комнатной до 200°С, что, очевидно, связано с удалением остатков растворителя, а также с теплоемкостью ПММ [6]. Отсутствие больших тепловых эффектов у ПММ неудивительно, так как его деструкция в вакууме происходит с заметной скоростью лишь при температурах выше 300°С [7].

При $T \sim 250^\circ\text{C}$ в ПА и его смеси с ПММ наблюдается эндотермический эффект, связанный с фазовым переходом ПА из орторомбической модификации в кубическую. В смеси при температурах 220—300°С имеет место экзотермический эффект, разделенный полиморфным превращением ПА на два небольших пика. Величина этого эффекта 40—60 кал на 1 г ПА. По-видимому, он обусловлен гетерогенными реакциями первичных газообразных продуктов разложения ПА. Очевидно, слой ПММ препятствует, с одной стороны, их удалению, а с другой — предоставляет для реагирования свою поверхность. Это объяснение согласуется с результатами опытов по воспламенению различных полимеров парами хлорной кислоты [8], а также с результатами термографирования прессованных таблеток $\text{PA} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50/50) в вакууме ($p \approx 10^{-2}$ мм рт. ст.) [9]. Поскольку таблетки не содержали горючее, а отвод газообразных первичных продуктов был затруднен и присутствовала дополнительная (за счет Al_2O_3) поверхность, но тем не менее при температуре 300°С на термограмме ДТА наблюдался экзотермический пик (как и в смеси ПА и ПММ), то его необходимо связывать прежде всего с гетерогенными реакциями первичных продуктов разложения ПА.

Как в ПА, так и в смеси его с ПММ знак суммарного теплового эффекта отрицателен. При



Рис. 1. Разложение ПА, ПММ и их смеси при монотонном нагреве.

Полезный сигнал (произвольные единицы): 1 — ПА, 2 — смесь, 3 — ПММ; ход температуры: 4 — ПА, 5 — смесь ПММ.

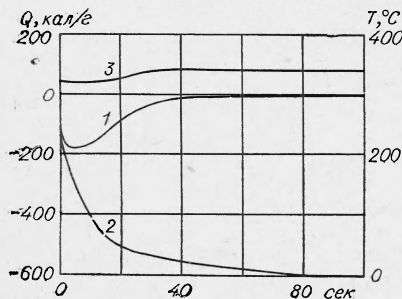


Рис. 2. Разложение смеси ПА+ПММ при импульсном нагреве: 1 — записанный полезный сигнал; 2 — полезный сигнал с поправкой на теплообмен с окружающей средой; 3 — ход температуры.

температурах выше 320°C в смеси наблюдался резкий спад температуры, обязанный эндотермическому эффекту, превышающему эффект всех остальных процессов.

В опытах с импульсным нагревом, один из которых приведен на рис. 2, нагрев вещества до нужной температуры осуществлялся со скоростью $5 \cdot 10^4$ град/сек. Полное количество тепла, затраченное на разложение смеси, оказалось равным ~ 500 кал/г ПА и совпадает с теплотой диссоциации ПА на газообразные NH_3 и HClO_4 , полученной другими методами [10—12].

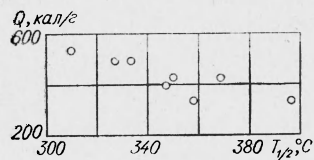


Рис. 3. Тепло, поглощаемое разлагающейся смесью ПА+ПММ при разных температурах.

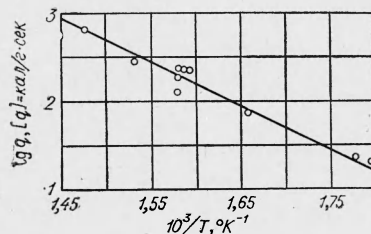


Рис. 4. Зависимость начальной скорости поглощения тепла от температуры.

Согласно [13], тепловой эффект деструкции ПММ равен 100—130 кал/г. В исследуемой смеси, где содержание ПММ было равно 13%, указанный эффект составлял бы 14—18 кал/г ПА при условии полной деструкции полимера. Но поскольку степень разложения не превышала 25%, величина указанного эффекта ($3,5 \div 4,5$ кал/г) пренебрежимо мала по сравнению с эффектом разложения ПА.

При повышении температуры наблюдается уменьшение эндотермического эффекта (рис. 3) от 500 кал/г при $310\text{—}330^{\circ}\text{C}$ до ~ 300 кал/г при 400°C , что связано прежде всего с разбрасыванием смеси газообразными продуктами разложения. Возможно, некоторый вклад вносят также экзотермические реакции между продуктами разложения ПА, либо их взаимодействие с ПММ или продуктами его деструкции.

Энергия активации разложения ПА $E = 21,6 \pm 1,5$ кал/моль (рис. 4) находится в согласии с результатами других измерений ($21,5 \pm 2,8$ [14], 24 ккал/моль [15]).

Таким образом, при температурах $300\text{—}400^{\circ}\text{C}$ химические превращения в κ -фазе смесей ПММ с перхлоратом аммония определяются разложением последнего. Совпадение измеренного теплового эффекта с теплотой диссоциации ПА на газообразные аммиак и хлорную кислоту подтверждают диссоциативный характер начальной стадии разложения ПА. Наблюдавшаяся ранее экзотермичность превращения ПА [16—18] и смеси ПА с полибутадиеном [18] обусловлена, очевидно, гетерогенными реакциями первичных газообразных продуктов разложения ПА при повышенных давлениях, а также наличием пор в веществе.

Поступила в редакцию 13/VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Беляев, Н. Н. Бахман. ФГВ, 1966, 2, 4.
2. С. С. Новиков, П. Ф. Похил, Ю. С. Рязанцев. ФГВ, 1968, 4, 4.
3. П. Ф. Похил. Сб. «Физика взрыва». М., Изд-во АН СССР, 1953, 2, 181.
4. П. Ф. Похил, А. Д. Ромоданова. ЖФХ, 1962, 36, 6.
5. J. Weno grad. Tenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, 1965, p. 1373.
6. В. В. Александров, В. Г. Морозов, С. С. Хлевной. ПМТФ, 1969, 5.
7. P. J. Blatz, W. H. Andersen. 5-th AGARD Colloquium, Macmillan Company N. Y., 1963, p. 317.
8. G. S. Pearson and D. Sutton. AIAA J., 1967, 5, 11.
9. R. L. Stone. Anal. Chem., 1960, 32, 11.
10. S. H. Inami, W. A. Rosser and H. Wise. Phys. Chem., 1963, 67, 5.
11. P. W. M. Jacobs, A. Russell—Jones. Phys. Chem., 1968, 72, 1.
12. G. S. Pearson. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1966, 8, p. 177.
13. Н. Н. Грасси. «Химия процессов деструкции полимеров». М. ИЛ, 1959.
14. I. I. Vircumshaw, T. R. Phillips. Chem. Soc., 1957, 12.
15. О. П. Коробейничев, В. В. Болдырев, Ю. Я. Карпенко. ФГВ, 1968, 4, 1.
16. Г. Б. Манелис, Ю. И. Рубцов. ЖФХ, 1966, 40, 4, 770.
17. S. H. Inami, W. A. Rosser and H. Wise. Trans. Far. Soc., 1966, 62, 3, 519.
18. S. H. Inami, W. A. Rosser and H. Wise. Combustion and Flame, 1968, 12, 1.