

УДК 662.215

**ПРЕДСПИНОДАЛЬНОЕ ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЕ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ***О. Ф. Шлёнский**Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125190 Москва*

Предложено использовать контактные методы термического анализа (метод отпечатка, аппликации и напыления) для исследования процессов терморазложения и определения температур достижимых перегревов ВВ. Приведены экспериментальные данные по достижимым перегревам некоторых ВВ.

Процесс спонтанного флуктуационного вскипания сильно перегретых метастабильных жидкостей и полимерных систем, получивший название предспинодального взрыва, достаточно подробно изучен для невзрывчатых веществ экспериментальными методами [1–3]. В частности, методом теплового зонда определены температуры достижимых перегревов (ТДП) химически нестабильных соединений, у которых терморазложение происходит при температурах, меньших чем температуры фазовых переходов, или фазовый переход вообще не наблюдается (полимеры) [4, 5]. В то же время экспериментальные методы, описанные в указанных работах, оказываются неприменимыми для изучения свойств ВВ, так как рабочие ячейки соответствующих приборов представляют собой замкнутые объемы, повышение давления в которых может привести к их разрушению и выходу из строя самого прибора. Кроме того, повышение температуры при возбуждении теплового взрыва не позволяет регистрировать с достаточной точностью ТДП и проводить испытания при постоянном давлении.

В данной работе показана возможность получения значительных перегревов ВВ выше температуры начала терморазложения на образцах в виде тонких пленок и определения их ТДП. В таких испытаниях значительная часть поверхности образца остается открытой, что не препятствует свободному выходу из образца газообразных продуктов терморазложения без существенного повышения давления в образце. Контактные методы термического анализа позволяют проводить испытания в изобарических условиях [3].

Эксперимент

Сущность контактных методов термического анализа заключается в нанесении на предварительно нагретую, тщательно отполированную металлическую пластину (подложку) тонкого слоя исследуемого вещества, находящегося с ней в плотном механическом и тепловом контакте. Для каждого вещества подбирается такая толщина слоя, при которой образующиеся газы в процессе активированной диффузии удаляются из образца и между подложкой и образцом не возникает газовой прослойки.

Толщина нанесенного слоя вещества определяет время его прогрева до постоянной температуры, равной температуре подложки. Время прогрева вещества, нанесенного на подложку, определяемое расчетным и экспериментальными способами [6, 7], может быть снижено путем уменьшения толщины слоя и составить величину, заведомо меньшую характерного времени реакции терморазложения (или времени релаксации другого

процесса) в исследуемом веществе. Последнее условие необходимо для корректного описания результатов проведенных экспериментов.

Наиболее простой способ помещения слоя вещества на подложку — нанесение пленки его расплава, если температура плавления вещества ниже температуры испытания и расплав смачивает поверхность подложки. Для такой процедуры использовано специальное приспособление, с помощью которого образец в держателе (цанговом зажиме) перемещали вдоль поверхности подложки. В результате плавления вещества в месте контакта с нагретой подложкой на ее поверхности формируется пленка расплава — отпечаток. Толщину δ образовавшегося слоя определяли путем взвешивания первичного образца (стержень диаметром 1–2 мм) до и после нанесения отпечатка: $\delta = \Delta M / S\rho$, где ΔM — убыль массы первичного образца, S — площадь отпечатка, ρ — плотность исследуемого вещества.

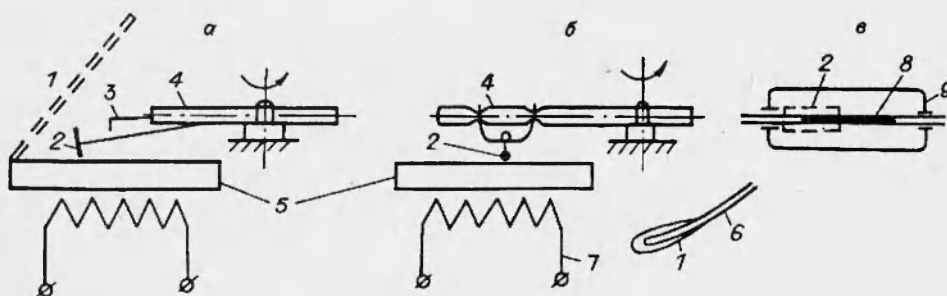


Рис. 1. Устройства для размещения пленки расплава:

а — вариант конструкции, в котором усилие прижима создается с помощью гибкой пружины; б — усилие прижима создается весом образца и оправки, на которую он наплавлен; в — пленка образца заранее нанесена на филамент. 1 — пластина из латуни; 2 — первичный образец; 3 — ограничитель перемещений; 4 — поворотный рычаг; 5 — нагреваемая металлическая пластина (подложка); 6 — нить (оправка); 7 — электрический нагреватель; 8 — филамент; 9 — корпус.

Для поддержания постоянства толщины пленки в течение испытания и от одного опыта к другому усилие прижима образца поддерживали на одном уровне с помощью ограничителя перемещения (рис. 1). Первичный образец устанавливается на конце поворотного стержня. Нижняя точка образца касается пластины (подложки), под которой расположен электронагреватель. Усилие прижима задается пружиной и ограничителем перемещений. В другой модификации приспособления для нанесения отпечатка постоянство усилия прижима обеспечивали за счет веса самого образца, наносимого в виде слоев на металлическую оправку (рис. 1, б). Центральную часть оправки (сферической или цилиндрической формы, тонкой проволоки или нити) погружали в расплав исследуемого вещества и затем остужали на воздухе. Затем процедуру многократно повторяли пока толщина слоя не достигала 0,4–0,6 мм. Таким образом готовили первичные образцы тротила. Затем их перемещали по поверхности подложки.

Важное условие получения корректных испытаний предложенным методом — надежной адгезионный и тепловой контакт пленок с поверхностью. Плотный контакт может быть обеспечен, если исследуемое вещество хорошо смачивает металл. При неудовлетворительной смачиваемости пленки возможен вынос частиц неразложившегося вещества с подложки. Для контроля возможности выноса непрореагировавшего вещества проводили дополнительные испытания, в ходе которых рабочую зону ячейки окружали экраном (стеклянная коническая, расширяющаяся книзу колба с отрезанным дном). Образующиеся продукты разложения и частицы неразложившегося вещества могли конденсироваться и оседать на холодных поверхностях экрана. После испытаний конденсат смывали толу-

олом и проводили химический анализ раствора. Вынос частиц установлен при испытаниях пироксилина, пороха Н и некоторых олигомеров. В то же время исследования состава конденсата, осевшего на стенках колбы в результате терморазложения полистирола, показали, что в конденсате не содержалось исходного вещества (анализ проводили методом гель-хроматографии). Таким образом, при хорошей смачиваемости полистиролом в жидком состоянии материала подложки выноса не наблюдали.

Для контроля возможного выноса в качестве экрана использовали холодную латунную пластину, располагаемую вблизи образца (см. рис. 1).

Несколько сложнее процедура нанесения слоев неплавящихся материалов. Из веществ, позволяющих приготовить тонкие пленки (например, из фенолформальдегидной, эпоксидной и других смол) толщиной 0,01 мм, заранее заготавливали путем отверждения на плоской поверхности пленочные образцы, которые затем специальным игольчатым прижимом закрепляли на поверхности подложки. Игольчатые прижимы обеспечивают свободное удаление образующихся в результате термолитического разложения газообразных продуктов реакции деструкции полимеров из прижатой к подложке пленки-аппликации. Кроме того, игольчатый прижим служил одним из контактов электрической цепи (второй контакт — металлическая подложка). Когда образец-аппликация полностью разлагался, контакты смыкались, и момент замыкания электрической цепи служил сигналом завершения процесса терморазложения вещества. Для нагрева частиц образцов неплавящихся веществ, температура достижимого перегрева которых не превышала 350–400 °С, использовали промежуточный теплоноситель, обеспечивающий тепловой контакт между ними и нагретой подложкой. В качестве такого теплоносителя использовали кремнийорганическую жидкость ПЭС-5 (полиэтилсилоксан). Порошки более термостойких веществ, предварительно мелко измельченные, насыпали на подложку специальным дозатором. Подробнее процедуры нанесения слоев веществ на подложку описаны в [7].

В опытах регистрировали времена терморазложения слоев вещества на подложке. Время «жизни» образцов на подложке более 1 с определяли секундомером, менее 1 с — кино- и видеосъемкой в видимом и инфракрасном спектрах путем расшифровки кадров [6, 8].

Важно подчеркнуть, что съемки образцов на подложке в инфракрасном спектре с помощью телевизионной (ТВ) техники позволяют не только регистрировать время окончания реакции терморазложения, но и вести запись постепенной убыли вещества образца в ходе превращения в продукты термолитического разложения по мере ослабления интенсивности собственного ИК-излучения пленки и по изменению ее окраски. Для таких измерений в работе [6] предложено использовать систему видеоканала, состоящую из пироэлектрической телевизионной камеры (тепловизора) и системы анализа ИК-изображений: цифровой видеопамяти, видеопрофильного устройства и ТВ-монитора. (Такую технику выпускает фирма THERMOCAM SOFRETEC, например, систему CF-200.)

Для измерений времени окончания реакции терморазложения веществ, реагирующих с выделением большого количества дыма, например материалов на основе сетчатых полимеров, применяют лазерные датчики. Луч лазера проходит на расстоянии 2–5 мм от поверхности нагреваемого образца. Время окончания реакции разложения регистрируют по ослаблению экранировки лазерного луча выделяющимися малопрозрачными газообразными продуктами реакции. Такой способ регистрации использован, в частности, в термоаналитических приборах фирмы Дюпон (General VI. OJ. DuPont 9900).

Следует отметить возможность определения времени протекания про-

цесса терморазложения пленочных образцов на подложке по изменению электрической емкости обкладок конденсатора, встроенных в нагревательную ячейку. Для измерений коротких стадий термолитиза (до 10^{-4} с и менее) разработаны нестационарные частотно-фазовые методы измерения длительности процессов, в основу которых положен нестационарный частотно-фазовый метод [7].

Экспериментальные данные

С помощью описанных контактных нагревателей получены зависимости времени терморазложения тонких пленок различных веществ, включая и ВВ, от температур испытаний. Минимальное время испытаний составляло 0,01 с, максимальное — несколько минут. Некоторые из полученных зависимостей приведены на рис. 2, где по вертикали отложены логарифмы средних скоростей реакции терморазложения $k = 1/t_p$ (t_p — время окончания процесса терморазложения пленок). Для сравнения на том же рисунке приведены данные для невзрывчатых веществ, взятые из [7, 8]. Сопоставление графиков показывает общность их конфигурации, связанную с особенностями протекания гетерогенных реакций.

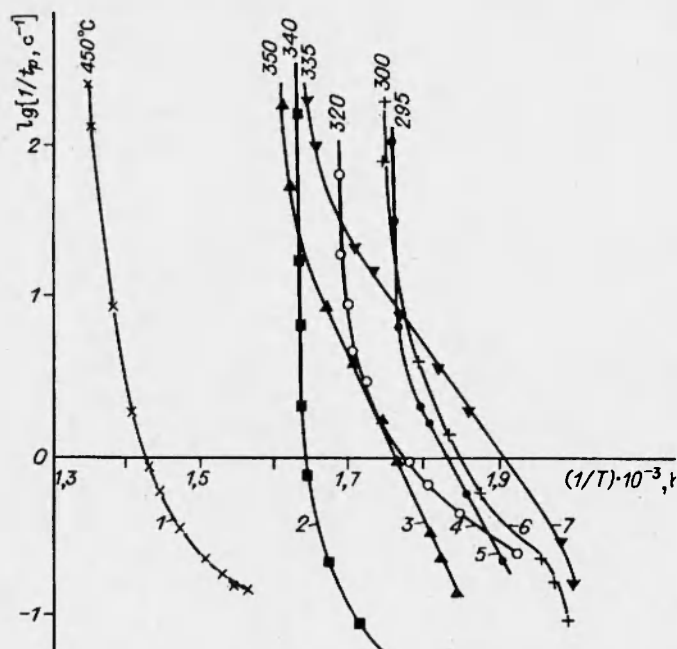


Рис. 2. Температурные зависимости средних скоростей разложения конденсированных веществ:

1 — ТАТБ; 2 — нитрат аммония; 3 — лимонная кислота; 4 — октоген; 5 — бихромат аммония; 6 — азелаиновая кислота; 7 — тротил.

Прямолинейные участки в предположении, что брутто-процесс является одностадийным, соответствуют уравнению Аррениуса вида

$$k = k_{01} \exp(-E_1/RT). \quad (1)$$

Здесь предэкспоненциальный множитель k_{01} и эффективная энергия активации E_1 включают в себя характеристиками двух процессов: гетерогенного зародышеобразования (с энергией активации $E_{\text{гет}}$) и движения фронта химической реакции на границе раздела двух фаз — начальной и вновь образующейся (с энергией активации $E_{\text{хим}}$). Приближенно считается [9], что $E_1 \cong E_{\text{гет}} + E_{\text{хим}}$.

В области высоких температур наблюдается резкое отклонение графиков в сторону увеличения скорости процесса газификации, соответствующее увеличению на 1–2 порядка по сравнению с аррениусовским приближением. Такое отклонение связано с возбуждением при высоких температурах механизма гомогенного зародышеобразования, имеющего более высокий энергетический барьер $E_{\text{гом}} > E_{\text{гет}}$. Например, для терморазложения перманганата калия $E_{\text{гом}} \approx 2E_{\text{гет}}$ [10]. Поэтому в области высоких температур, где доминирует гомогенное зародышеобразование [10], температурная зависимость средней скорости реакции терморазложения соответствует уравнению Аррениуса с другим, более высоким значением эффективной энергии активации $E_2 \approx E_{\text{гом}} + E_{\text{хим}}$, причем $E_2 > E_1$:

$$k = k_{02} \exp(-E_2/RT). \quad (2)$$

Предэкспоненциальный множитель $k_{02} > k_{01}$ по тем же причинам, причем разница может достигать несколько порядков. Соответственно, в нижней части графиков рис. 2 прямолинейный участок ограничен температурами, определяющими равновесные состояния каждого из химических превращений из условия $\Delta G = 0$ [10], $T_{\infty} = \Delta H/\Delta S$, где ΔH , ΔS — изменения энтальпии и энтропии перехода. Таким образом, область реального изменения функции $k(T)$ лежит в пределах от T_{∞} до температуры достижимого перегрева T_l .

Ввиду крутого подъема верхней части графика $k(T)$ в логарифмической системе координат и некоторого разброса экспериментальных точек его расположение можно принять как асимптотическое приближение к вертикальному положению. Величину T_l определяли по положению такой асимптоты для каждого вещества. Принятый способ определения T_l по положению асимптоты мало чем отличается от способа ее нахождения, описанного в [4, 5] для разлагающихся веществ, как температуры, вызывающей увеличение частоты гомогенного зародышеобразования на несколько порядков, поскольку для химически активных веществ такую частоту трудно рассчитать с достаточной точностью.

Оценить правильность методов экспериментального определения T_l можно, сопоставляя значения T_l некоторых модельных веществ с температурами T_s на линии спинодали, определяемой условием равенства нулю какого-либо термодинамического потенциала, например $\delta^2 G = 0$ [1, 2]. Различие T_l и T_s многих веществ по данным этих работ составляет несколько градусов. Значения T_s твердых веществ, которые разлагаются без плавления, соответствуют критической температуре потери устойчивости колебаний ангармонических осцилляторов, составляющих кристаллическую решетку [11]. Величины T_s линейных, хорошо охарактеризованных полимеров (полистирол, полиметилметакрилат и др.) находили по уравнениям состояния [12].

Сопоставление показало достаточно высокую точность методов контактного термического анализа. Сравнение с экспериментальными данными работы [2] результатов испытаний контактными методами для бензола, толуола, хлороформа показало различие в значениях T_l всего в несколько градусов [8]. По ВВ таких сравнений не сделано ввиду отсутствия измерений T_l методами термического анализа. В то же время значения температур во фронтах терморазложения некоторых веществ, движущихся с высокими скоростями, близки к измеренным контактными методами температурам достижимых перегревов [7]. Например, во фронте реакции термоллиза бихромата аммония температура ≈ 300 °С [13], а $T_l = 295$ °С (см. рис. 2).

Подробное аналитическое описание зависимости $k(T)$ рассмотрено в теории гетерогенных реакций [9, 10] с учетом механизмов образования за-

родышей — нуклеации (нуклеация по степенному закону, нуклеация по закону случая, одно- и многоступенчатая нуклеация и т. п.). Подробное описание зависимости $k(T)$, учитывая сложную конфигурацию графиков рис. 2, оказывается громоздким и включает много параметров: три значения энергии активации, три значения предэкспонента, другие параметры. Более простой представляется кусочно-линейная аппроксимация системой уравнений (1)–(3), которая не дает, однако, плавных переходов между участками графиков.

Для практических расчетов температурных полей предложено использовать одно модифицированное уравнение Аррениуса с эффективными значениями энергии активации и предэкспонента, которое учитывает T_l и увеличение крутизны графика в окрестности ТДП [7]. Примеры расчетов с учетом T_l приведены в [7, 14].

В расчетах фронтовых процессов, протекающих с выделением тепла, использован другой способ аппроксимации зависимости $k(T)$ (см. [15, 16]). Он основан на введении некоторой эффективной теплоемкости $c_{эф}$, учитывающей «обострение» тепловыделения в окрестности T_l , и ее зависимости от температуры: $c_{эф} = f[c(T), k(T), Q]$, где c — теплоемкость, Q — тепловой эффект реакции. Результаты таких вычислений подтверждены экспериментальными данными работы [13].

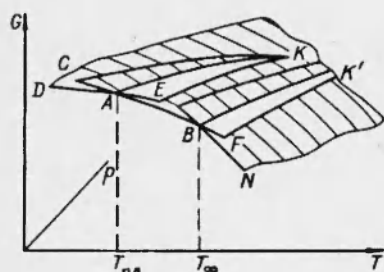


Рис. 3. Потенциальные поверхности в области фазовых и химических превращений.

Важное значение в расчетах фронтовых процессов имеет зависимость $T_l(p)$, описанная в [1–5]. Ее характер определяется законами термодинамики. На рис. 3 приведены участки диаграмм потенциальных поверхностей в области фазовых переходов $G(T)$. Линии пересекаются в точках с температурами равновесного перехода, например для плавления точка пересечения линий DE и CB определяет равновесную температуру плавления $T_{пл}$, точка пересечения линий AF и BN — температуру перехода T_{∞} . Точка E соответствует температуре допустимого перегрева при плавлении вещества, а точка F — при химическом превращении. Аналогичные пересечения характерны для перехода жидкость — пар. Зависимости от давления температур плавления и насыщения определяются из уравнения Клапейрона — Клаузиуса.

На рис. 3 зависимость $T_{пл}(p)$ показана линией AK . Соответственно для химического превращения с образованием газовой фазы связь давления с T_{∞} находится из уравнения Вант — Гоффа. В процессах, происходящих с поглощением тепла (плавление, испарение, терморазложение невзрывчатых веществ), с увеличением давления температуры равновесных переходов возрастают. В то же время для экзотермических превращений зависимость температуры равновесных переходов от давления обратная — с увеличением давления T_{∞} уменьшается.

Экспериментальным путем зависимости $T_l(p)$ определяют методом теплового зонда и другими термоаналитическими методами [1, 4, 5]. Следует отметить, что контактные устройства, представленные на рис. 1, а, б, технически сложно использовать для такой цели. Сложность возникает с размещением движущихся частей приспособления в замкнутом объеме. Поэтому для измерения T_l при повышенных давлениях предложено использовать метод дифференциально-термического анализа (ДТА) с проволочным филаментным нагревателем, состоящим из двух проводников из разнородных металлов (см. рис. 1, в, [7]), который помещается в сосуд

Экспериментальным путем зависимости $T_l(p)$ определяют методом теплового зонда и другими термоаналитическими методами [1, 4, 5]. Следует отметить, что контактные устройства, представленные на рис. 1, а, б, технически сложно использовать для такой цели. Сложность возникает с размещением движущихся частей приспособления в замкнутом объеме. Поэтому для измерения T_l при повышенных давлениях предложено использовать метод дифференциально-термического анализа (ДТА) с проволочным филаментным нагревателем, состоящим из двух проводников из разнородных металлов (см. рис. 1, в, [7]), который помещается в сосуд

повышенного давления. Пленочный образец наносится на один из контактов, служащих источником сигнала (термо-эдс).

Заключение

Отсутствие надежных экспериментальных методов определения температуры достижимого перегрева сдерживало их использование в теории горения и взрыва. Во многих физических и математических моделях нет температурных ограничений в аналитических зависимостях параметров, скоростей реакций, функций тепловыделения от температуры. Контактные методы термического анализа позволяют определять значения T_i горючих веществ и многих ВВ. Полученные контактными методами значения T_i ряда исследованных веществ подтверждены экспериментальными данными других авторов [4, 6, 7, 12, 13, 17]. Учет температуры достижимого перегрева позволяет внести коррективы в расчеты тепловых процессов и повысить их точность. Особенно это касается расчета фронтových процессов, протекающих с высокими скоростями, интенсивных технологий, например коксования [18], а также плазмохимических процессов [19].

В теории горения и взрыва определение T_i ВВ поможет стимулировать разработку новых и модификацию известных математических моделей начальных стадий детонации, процессов абляции и СВС [7, 14–16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлов П. А. Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей. Свердловск: УрО АН СССР, 1988.
2. Скрипов В. П., Сеницын Е. Н., Павлов П. А. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980.
3. Шлёнский О. Ф. Теплофизика разлагающихся материалов. М.: Энергоатомиздат, 1985.
4. Скрипов П. В., Бегишев В. П., Пучинская С. Э., Болгов С. А. Изучение полимеризующихся систем методом теплового зонда // Высокомолекуляр. соединения. 1992. Т. (А)34, № 1. С. 140–145.
5. Скрипов П. В., Рютин С. Б., Бегишев В. П. и др. Изучение высокоперегретых состояний полимерных систем и полимеризующихся жидкостей // Инж.-физ. журн. 1992. Т. 62, № 2. С. 276–283.
6. Юндев Д. Н., Лаш А. А., Шлёнский О. Ф. и др. Применение тепловизионной техники для изучения кинетики термоллиза // Теплофизика высоких температур. 1989. Т. 27, № 2. С. 369–372.
7. Shlensky O. F., Shashkov A. G., Aksenov L. N. Thermal Decomposition of Materials. Amsterdam a.o.: Elsevier, 1991.
8. Шлёнский О. Ф., Юндев Д. Н. О возможности определения температур достижимых перегревов конденсированных веществ неполимерного строения с помощью контактных нагревателей // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31, № 4. С. 685–686.
9. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1968.
10. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983.
11. Фейнман Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1978.
12. Лясникова Н. Н., Шлёнский О. Ф. Прогнозирование поведения полимеров по уравнениям состояния // Механика в химической технологии: Сб. тр. / МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1991. С. 78–82.
13. Ениколопан Н. С., Александров А. И., Гаспарян Э. Э. и др. Непосредственный переход химической энергии в механическую без термолизации // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319, № 6. С. 1384–1389.
14. Поляков А. А., Цицин А. Г., Ярославцева Т. П. Математическое моделирование нестационарных температурных полей в многослойных конструкциях с учетом уноса и кинетики терморазложения // Теплофизика высоких температур. 1991. Т. 29, № 4. С. 724–729.

15. Шлѐнский О. Ф., Мурашев Г. Г. Математическое моделирование фронтального процесса терморазложения вещества с учетом конечной скорости распространения тепла // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264, № 1. С. 119–122.
16. Шлѐнский О. Ф., Мурашов Г. Г. Математическое моделирование фронтальных процессов терморазложения вещества с учетом конечной скорости распространения тепла // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269, № 6. С. 1406–1409.
17. Фадеев С. С., Богданова В. В., Лесникович А. И., Гуслиев В. Г. Определение температуры поверхности горящих полиолефинов // VII Всесоюз. конф. по термическому анализу. Куйбышев, 1982. С. 179.
18. Поляков А. А., Шлѐнский О. Ф. Математическое моделирование кинетических процессов терморазложения коксующихся углей при высокоинтенсивных тепловых воздействиях // Химия тверд. топлива. 1994. № 1. С. 83–88.
19. Шлѐнский О. Ф., Зыричев Н. А. Экспериментальное определение параметров микрокинетики терморазложения материалов // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28, № 3. С. 280–285.

Поступила в редакцию 14/1 1994 г.
