

баний и скорость установления режима больше соответствуют процессам, происходящим в газах, чем в зоне горения конденсированного вещества.

Расчеты, проведенные для различных режимов с различным временным шагом, показали, что колебательный характер установления скорости и высокая частота колебаний присущи самой рассматриваемой модели горения конденсированного вещества, а не выбранному методу вычислений.

*Поступила в редакцию
27/VIII 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Вилунов. Докл. АН СССР, 1961, 136, 1.
2. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 3, 1.
3. В. С. Берман, С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1972, 1.
4. А. А. Зенин. ФГВ, 1966, 3, 2.
5. А. А. Зенин. ФГВ, 1966, 3, 3.
6. Процессы горения. Под ред. Б. Льюиса, О. Н. Пиза, Х. С. Тейлора. М., Физматгиз, 1961.
7. Д. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. Молекулярная теория жидкостей и газов. М., ИЛ, 1961.
8. Г. Шлихтинг. Теория пограничного слоя. М., «Наука», 1969.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКИСНЫХ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ГОРЕНИЕ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ПЕРХЛОРАТ АММОНИЯ — ПОЛИМЕР

О. П. Коробейничев, К. К. Коваленко, А. И. Лесникович

Несмотря на многочисленные исследования влияния катализаторов на горение перхлората аммония (ПХА) и смесевых систем на его основе [1—11], в настоящее время отсутствует единое мнение о механизме их действия. Например, авторы [2, 4, 5] считают местом действия катализатора газовую фазу, а в работах [1, 6] утверждается, что катализатор более эффективно работает в к-фазе.

В качестве катализаторов горения указанных выше смесевых систем уже давно используются окислы металлов, а в последнее время нашли применение более эффективные металлоорганические соединения. Механизм действия и тех, и других изучен недостаточно. Большую помощь в решении этого вопроса должны оказать исследования влияния катализаторов на кинетику термического разложения (процесса, составляющего одну из важнейших стадий горения конденсированных систем) и скорость горения указанных выше смесевых систем. Ранее [8—11] предпринимались попытки установить связь между влиянием катализаторов на процессы низкотемпературного термического разложения ПХА и горения смесевых систем на его основе. В большинстве работ корреляции между процессами разложения и горения не найдено. Причины этого, на наш взгляд, кроются в следующем. Во-первых, необходимо было исследовать влияние катализаторов на термическое разложение и горение одних и тех же объектов — смесевых систем.

Во-вторых, необходимо в опытах по термическому разложению максимально приблизиться к условиям при горении (по давлению и температуре).

Настоящая работа посвящена исследованию влияния окисных и ряда металлоорганических катализаторов на процессы горения и высокотемпературного термического разложения модельных смесевых систем на основе перхлората аммония и полимеров (полистирол, полиметилметакрилат).

Методика эксперимента

Для изучения кинетики термического разложения смесевых систем была использована масс-спектрометрическая кинетическая установка, описанная в [12, 13]. Применение масс-спектрометрической методики позволяет получить большую информацию (по сравнению с калориметрической и весовой методиками) о кинетике разложения таких сложных систем, какими являются смеси ПХА с полимерами и катализаторами, где возможно протекание целого ряда последовательно-параллельных процессов.

В экспериментах были использованы две конструкции систем нагрева образцов, отличающиеся своей инерционностью. При использовании системы I образцы весом 5—10 мг помещались между двумя металлическими пластинами, через которые пропускаться электрический ток. Между пластинами помещалась тонкая термопара, служившая также датчиком терморегулятора. Время нагрева до постоянной температуры составляло несколько секунд. Эта система использовалась при изучении кинетики разложения в изотермических условиях при атмосферном давлении; время реакций составляло несколько минут. В варианте II образцы весом 0,1—0,2 мг также помещались между металлическими пластинами, нагреваемыми электрическим током. Термопара помещалась в образец. Особые зажимы обеспечивали хороший тепловой контакт термопары, образца и пластин. С помощью этой системы изучались реакции в неизотермических условиях при скоростях нагрева 100—300 К/с, реализующихся в волне горения смесевых систем при субатмосферных давлениях. Время реакции составляло 0,3÷1 с. В этом случае масс-спектр регистрировался с экрана осциллографа кинокамерой «Конвас», показания термопары записывались на шлейфовом осциллографе Н700. Система измерения скорости реакции описана в [12, 13].

На рис. 1—6 приведены полученные для системы I зависимости от времени относительных скоростей образования продуктов разложения $w_i = I_i/I_{40}$; I_{40} — интенсивность пика аргона, использовавшегося в качестве примеси (1%) в газе-носителе (см. [12, 13]). Для получения абсолютных значений скоростей образования продуктов разложения в см³/мин (при нормальных условиях) приведенные значения необходимо умножить на соответствующий для каждого газа коэффициент $K_i \cdot A$. На рис. 7—9 даны полученные для системы II зависимости от времени интенсивностей пиков масс, пропорциональных скоростям образования продуктов разложения. Эти данные получены с помощью методики, описанной в [14]. Для получения скоростей образования продуктов разложения в сопоставимых в пределах одного рисунка относительных единицах приводимые значения I_i необходимо умножить на соответствующий коэффициент K_i . В общем случае масс-спектр продуктов разложения смесевых систем сложен и состоит из ряда линий, соответствующих ионам, которые часто могут быть продуктами ионизации разных молекул (например, ионы ClO^+ и ClO_2^+ — продукты ионизации HClO_4 и ClO_2). В табл. 1 интенсивности пиков масс I_i (по отношению к пику

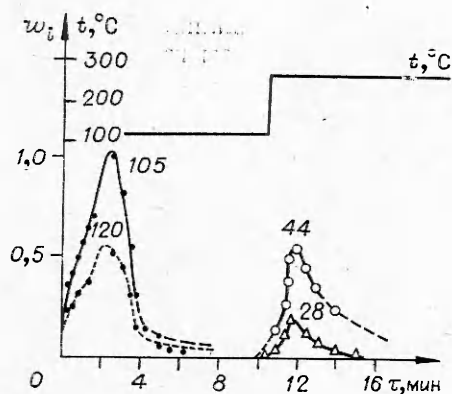


Рис. 1. Зависимость от времени температуры и скоростей образования компонентов при разложении БМХП (номер кривой соответствует массовому числу компонента).

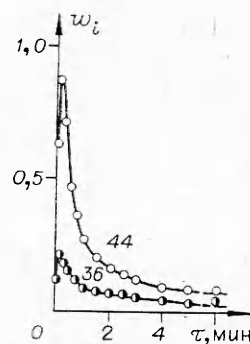


Рис. 2. Зависимость от времени скоростей образования компонентов при термическом разложении смеси ПХА—БМХП при 325°C; $A=0,7$.

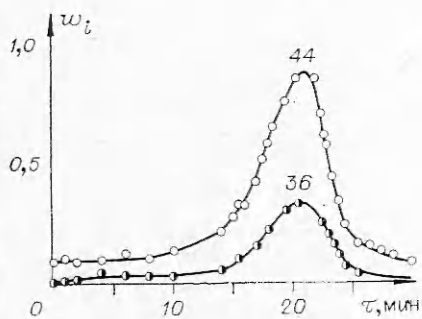


Рис. 3. Кинетические кривые при термическом разложении системы ПХА—ПС—БМХП при 316°C; $A=1,5$.

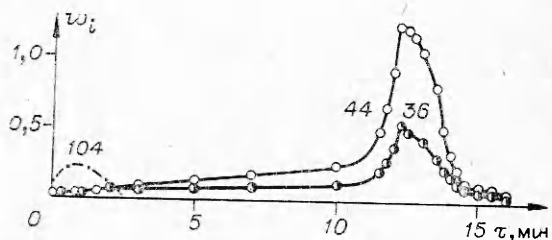


Рис. 4. Система ПХА—ПС—Cu—Cr₂O₄; 35°C, $A=1,5$.

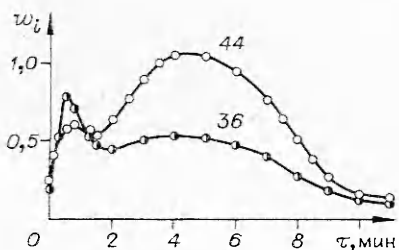


Рис. 5. Система ПХА—ПС—РФ; 325°C, $A=1,65$.

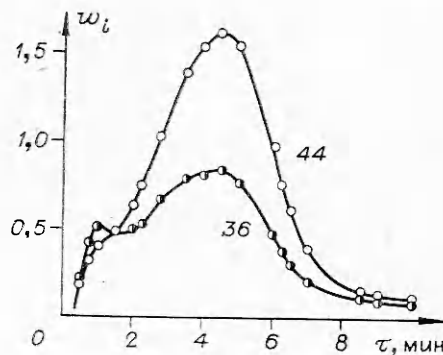


Рис. 6. Система ПХА—ПС—Fe₂O₃; 323°C, $A=1$.

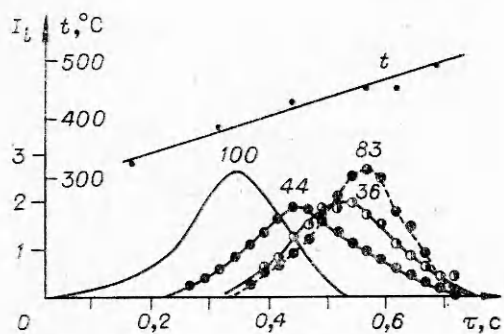


Рис. 7. Зависимость от времени скоростей образования компонентов и температуры при разложении смеси ПХА—ПММА при $3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

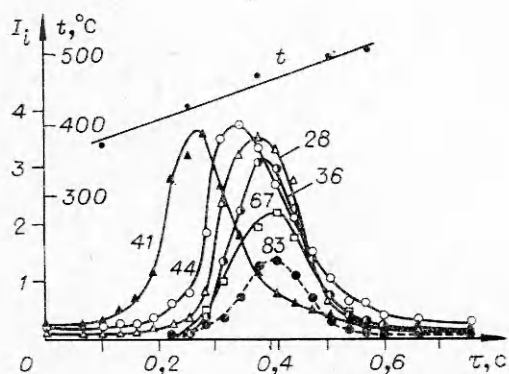


Рис. 8. Система ПХА—ПММА—CuO.

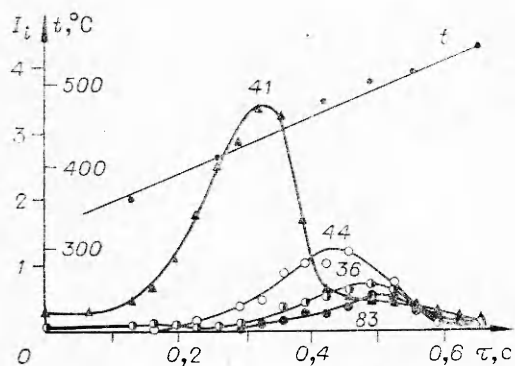


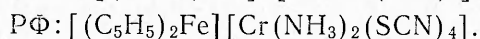
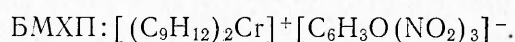
Рис. 9. Система ПХА—ПММА—Fe₂O₃.

Таблица 1

Газ	Интенсивности пиков I_i					$K_i = \frac{I_{10}}{I_i}$
	материнского	основного	следующих			
Ar	100 (40)	—	—	—	—	1 (40)
N ₂	59 (28)	59 (28)	3 (14)	—	—	1,69 (28)
HCl	49 (36)	49 (36)	15 (38)	8,4 (35)	2,6 (37)	2,03 (36)
HClO ₄	29 (100)	58 (83)	43 (67)	15,5 (51)	—	1,71 (83)
CO ₂	69 (44)	69 (44)	4,5 (28)	4,3 (16)	1,7 (12)	1,44 (44)
CO	71 (28)	71 (28)	3,4 (12)	1,2 (16)	—	1,41 (28)
C ₅ H ₈ O ₂	66 (100)	200 (41)	133 (69)	79 (39)	41 (15)	0,5 (41)
ClO ₂	44 (67)	22 (51)	—	—	—	2,3 (67)

аргона, интенсивность которого принята за 100) и коэффициенты чувствительности K_i для наиболее важных компонентов; в скобках указаны значения m/e . Данные табл. 1 частично взяты из [15], частично получены авторами. Скорости горения измерялись по стандартной методике.

В экспериментах использовался перхлорат аммония дисперсностью 4÷5 мкм, полистирол (ПС) и полиметилметакрилат (ПММА) дисперсностью 1÷3 мкм; соотношение между окислителем и полимером по весу 4:1 количество катализатора 2%. В опытах по варианту I использовались смеси насыпной плотности, помещенные в конверт из станиолевой фольги, не оказывающей каталитического влияния на распад ПХА и смесей на его основе. Для опытов в системе II смеси прессовались в виде тонких пластинок толщиной 30÷50 мкм. Использование мелкодисперсных компонентов обеспечивало однородность состава в тонких слоях вещества, которые необходимы для улучшения равномерности нагрева по образцу для быстрых процессов. В опытах использовались следующие окисные катализаторы: Fe₂O₃, CuO, CuCr₂O₄ с удельной поверхностью 14, 10 и 14 м²/г соответственно. В качестве металлоорганических катализаторов использовались пикрат бис-мезитиленхрома (БМХП) и рейнекат феррициния (РФ):



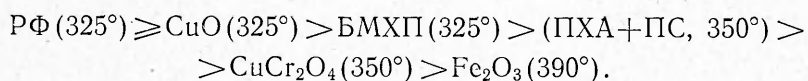
Результаты эксперимента

Для понимания механизма разложения и горения смесевых систем, содержащих металлоорганические катализаторы, представляло интерес изучить прежде всего разложение их самих.

Термическое разложение металлоорганических катализаторов. Процесс разложения БМХП — двухстадийный (см. рис. 1). В первой стадии при 114°C распад протекает с выделением бис-мезитиленхрома. В масс-спектре наблюдаются массы, соответствующие следующим ионам: C₆H₃(CH₃)₃⁺, C₆H₃(CH₃)₂⁺, C₆H₄CH₃⁺, C₆H₆⁺. Максимальную интенсивность имеет пик с $m/e=105$, затем (в порядке убывания) — 120, 78, 91. При 260°C имеет место дальнейшее разложение БМХП с выделением N₂+CO и CO₂ в результате разложения пикриновой кислоты и окисления органического остатка.

РФ в условиях линейного нагрева со скоростью 20 град/мин разлагается в две стадии. В первой стадии при 220—250°C выделяется ферроцен, во второй при 280—320°C — продукты распада аниона.

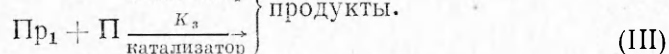
Активности катализаторов в разложении ПХА. Скорость разложения ПХА в присутствии всех катализаторов вначале резко возрастает, а затем падает. В качестве примера на рис. 2 приведены данные для системы ПХА—БМХП при 325°C. Сопоставление активностей катализаторов проводилось по максимуму скорости разложения и по температуре, при которой скорости разложения равны. В результате сопоставления построен ряд активностей катализаторов (в скобках — температуры разложения):



Для сравнения в ряд активностей включена смесь ПХА—ПС.

Влияние катализаторов на разложение системы ПХА—ПС. Скорость разложения смесового состава с катализаторами БМХП и CuCr_2O_4 носит ярко выраженный автокаталитический характер (см. рис. 3, 4) с индукционным периодом. При этом БМХП более активен, чем хромит меди, который на начальном участке даже ингибирует процесс разложения. Для РФ, Fe_2O_3 (см. рис. 5, 6) и CuO процесс распада идет с нарастанием скорости, но без индукционного периода. Второй отличительной чертой влияния этих катализаторов является двухстадийность процесса (наличие двух максимумов скорости). Появление первого максимума скорости может быть обусловлено наложением параллельно идущего процесса низкотемпературного разложения ПХА, ускоряемого в присутствии РФ, Fe_2O_3 , CuO .

Полученные данные по термическому разложению смесей ПХА—ПС, ПХА— Fe_2O_3 , ПХА—ПС— Fe_2O_3 доказывают, что действие ПС и Fe_2O_3 на скорость разложения ПХА в смесевых системах не является аддитивным. Скорость каталитического разложения смесевых систем значительно выше, чем она была бы при простом суммировании процессов в системах ПХА—ПС и ПХА— Fe_2O_3 , т. е. имеет место взаимное влияние Fe_2O_3 и ПС на распад систем в целом. В случае составов с CuCr_2O_4 начальная скорость каталитического разложения ПХА в смеси с CuCr_2O_4 значительно больше начальной скорости каталитического разложения систем и примерно равна максимальной скорости каталитического разложения систем. Сопоставление активностей катализаторов Fe_2O_3 и CuCr_2O_4 в разложении ПХА и смесевой системы позволяет предложить следующую схему каталитических реакций при каталитическом разложении:



Полимер (П) может окисляться как продуктами распада $\text{HClO}_4 \cdot (\text{Pr}_1)$ на катализаторе (стадии (I) и (III)), так и самой хлорной кислотой (стадия (II)). В случае Fe_2O_3 процесс идет по пути (II), так как $K_1 \ll \ll K_2$ (скорость каталитического разложения ПХА много меньше скорости каталитического разложения смесового состава). Fe_2O_3 выступает как хороший катализатор, а CuCr_2O_4 как ингибитор окисления ПС хлорной кислотой. В этом случае реакция идет по первому пути.

Полимер окисляется в результате взаимодействия с продуктами разложения HClO_4 . Процесс каталитического разложения смесевых систем протекает с нарастанием скорости с ростом степени превращения α (при $\alpha \leq 0,5$). Такой характер зависимости скорости, вероятно, связан с ростом доступной для хлорной кислоты поверхности катализатора по мере выгорания связки, первоначально блокирующей поверхность ката-

лизатора. Индукционный период в случае системы с БМХП и CuCr_2O_4 обусловлен, по-видимому, помимо прочего, ростом активности катализатора в процессе реакции, что согласуется с многочисленными литературными данными [16], и ингибированием процесса окисления полимера на ранних стадиях разложения. Так как лимитирующая каталитическая стадия включает в себя диффузию хлорной кислоты от поверхности частицы ПХА к частице катализатора, скорость этой стадии будет в общем случае зависеть как от удельной поверхности катализатора, так и от размеров его частиц.

Поскольку температура разложения БМХП и РФ меньше температуры, при которой они оказывают заметное каталитическое влияние на разложение ПХА и смесевых систем, катализаторами разложения последних являются остатки разложения БМХП и РФ. Высокая каталитическая активность этих добавок объясняется, вероятно, тем, что в процессе разложения образуются соединения хрома в случае БМХП, железа и хрома — в случае РФ, имеющие большую удельную поверхность. Кроме того, поскольку процесс образования катализатора протекает крайне быстро (доли секунды), в процессе быстрого разложения микрокристаллов исходных солей может происходить их диспергирование (образование более мелких частиц, чем исходные) в окружающей их жидкой пленке полимера.

Ряд активностей катализаторов в разложении системы ПХА—ПС ($\text{Fe}_2\text{O}_3 (316^\circ) \geq \text{БМХП} (316^\circ) \geq \text{РФ} (325^\circ) > \text{CuO}, \text{CuCr}_2\text{O}_4 (350^\circ)$) не совпадает с аналогичным рядом активностей тех же катализаторов в разложении ПХА. Из этого, в частности, видно, что окись железа намного более активна, чем окись меди. В тех же условиях CuO и Fe_2O_3 аналогичным образом ведут себя и в смесевом составе ПХА—ПММА. Представляло интерес выяснить, не изменится ли порядок активностей этих катализаторов (из-за различных температурных зависимостей их активностей) при температурах, близких к температурам на поверхности горения ($450 \div 500^\circ\text{C}$).

Влияние Fe_2O_3 и CuO на разложение смесей ПХА—ПММА в условиях высокоскоростного нагрева, реализуемого в их волне горения. На рис. 7—9 представлены результаты исследования кинетики разложения смесей ПХА—ПММА — катализатор при скоростях нагрева 300 K/c (методика II) при давлении $3 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ Проведение опытов в условиях вакуума позволяет найти все продукты разложения и определить, на какие реакции влияет катализатор. Как видно из рис. 7, процесс разложения смеси без катализатора является многостадийным: в первой стадии происходит окислительная деструкция полимера с образованием мономера метилметакрилата (пики с $m/e=100; 41$), во второй стадии — реакция окисления полимера с образованием CO_2 и HCl , в третьей — диссоциации на NH_3 и HClO_4 (пик с $m/e=83$). Температура разложения вещества на $90 \div 95\%$ примерно равна 500°C , что соответствует температуре поверхности горения этого состава при субатмосферных давлениях. Катализаторы уменьшают скорость окислительной деструкции полимера с образованием мономера, особенно на ранних стадиях (что согласуется с данными работы [13]), а также увеличивают скорость второй стадии и выход продуктов окисления полимера. Чем активнее катализатор, тем отмеченные эффекты сильнее. Ниже представлены степени окисления полимера ϵ_1 и реагирования окислителя ϵ_2 для разных смесей, найденные по суммарным выходам компонентов S_i с учетом коэффициентов чувствительностей K_i по формулам:

$$\epsilon_1 = K_{44} \cdot S_{44} / (K_{44} \cdot S_{44} + K_{41} \cdot S_{41}); \quad \epsilon_2 = K_{36} \cdot S_{36} / (K_{36} \cdot S_{36} + K_{83} \cdot S_{83}).$$

	ПХА — ПММА	ПХА — ПММА — Fe_2O_3	ПХА — ПММА — CuO
ϵ_1	0,21	0,31	0,56
ϵ_2	0,33	0,46	0,6

Таблица 2

Давление, атм	Параметры	Катализатор					Без ката- лизатора
		CuO	Fe ₂ O ₃	CuCr ₂ O ₄	РФ	БМХП	
<i>ПММА</i>							
2	<i>u</i>	2,6	2,0	2,2	—	—	1,9
	Δz	0,36	0,05	0,15	—	—	—
40	<i>u</i>	20,2	16,0	20,8	—	—	12,6
	Δz	0,74	0,27	0,65	—	—	—
<i>ПС</i>							
2	<i>u</i>	2,1	1,6	1,9	4,1	3,7	1,6
	Δz	0,34	0,06	0,21	1,6	1,3	—
40	<i>u</i>	14,5	10,3	14,8	11,4	10,4	9,1
	Δz	0,59	0,13	0,63	0,25	0,14	—

Таким образом, CuO энергичней, чем Fe₂O₃, ускоряет процесс разложения ПХА и окисления полимера, что приводит к большему увеличению скорости тепловыделения в к-фазе. Тот факт, что порядок активностей окислов железа и меди в разложении смеси изменился при переходе к более высоким температурам (~450°C), связан с различной температурной зависимостью активностей этих окислов. Этим можно объяснить отмечаемое в ряде работ отсутствие корреляций между каталитическим разложением и горением смеси. Аналогичные результаты получаются для систем на основе ПХА и ПС как в условиях вакуума, так и при атмосферном давлении.

Влияние катализаторов на скорость горения смесевых систем. В табл. 2 приведены эффективности катализаторов Δz и скорости горения в мм/с систем с катализаторами и без них (2% катализатора при 2 атм и 1% катализатора при 40 атм). Эффективность действия катализатора вычислялась по формуле $\Delta z = (u - u_0) / u_0$, где *u*, *u*₀ — скорости горения с катализатором и без него.

Данные табл. 2 позволяют построить следующий ряд активностей окисных катализаторов при горении смесевых систем: CuO > CuCr₂O₄ > Fe₂O₃. Этот ряд совпадает с рядом активностей этих катализаторов в разложении ПХА при 300 ÷ 400°C, в разложении систем в условиях высокоскоростного нагрева (~300 К/с) и не совпадает с рядом активностей при разложении систем при 300 ÷ 400°C.

Аномальное поведение металлоорганических катализаторов (малая активность их при содержании в смеси 1% и давлении 40 атм), вероятно, связано с более сильной зависимостью скорости горения смесевых систем от концентрации металлоорганических катализаторов (по сравнению с добавками окислов металлов). Такая особенность может быть обусловлена резким падением содержания переходного металла в смеси в области малых содержаний металлоорганической добавки там, где скорость горения наиболее чувствительна к концентрации активного компонента катализатора, т. е. металла. Возможно также и другое объяснение уменьшения активности металлоорганических катализаторов с ростом давления, связанное с тем, что при повышении скоростей нагрева в волне горения с ростом давления время разложения металлоорганического соединения с образованием катализаторов горения (из-за особенностей кинетики разложения) может стать больше времени пребывания добавки в реакционном слое горячей смеси. Этим же может объясняться и несовпадение в указанных рядах активностей CuO и БМХП при низких давлениях (2 атм) и содержаниях катализатора 2%.

Полученные в настоящей работе данные находятся в согласии с мнением тех исследований, которые утверждают, что местом действия

катализатора является к-фаза. Эти данные дают представление о тех реакциях (в том числе каталитических), которые протекают в к-фазе при горении, и проясняют вопрос о корреляциях между процессами горения и разложения смесевых систем.

Институт катализа
СО АН СССР, Новосибирск

Поступила в редакцию
23/VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. О. И. Лейпунский, А. А. Зенин, В. М. Пучков.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1974.
2. Н. Н. Бахман, П. Н. Лобанов и др. Докл. АН СССР, 1972, 202, 1107.
3. В. К. Боболев, А. Л. Брейтер, В. М. Мальцев и др. Докл. АН СССР, 1973, 208, 6, 1375.
4. В. К. Боболев, М. Я. Ген и др. ФГВ, 1971, 7, 3, 366.
5. И. У. Питтман. РТК, 1969, 2.
6. О. П. Коробейничев, А. М. Викторенко и др. ФГВ, 1972, 8, 4.
7. А. П. Глазкова. ФГВ, 1966, 2, 1.
8. G. V. Northam, G. L. Pellet, W. R. Coffey. AIAA J., 1973, 8.
9. K. Kuratani. Aeronautical Research Institute, University of Tokyo, Report № 372, 373, 28, 1962.
10. W. O. Munson, R. Reed. AIAA Paper № 69—502, 1969.
11. А. В. Болдырева, Р. П. Митрофанова и др. ФГВ, 1975, 11, 5.
12. О. П. Коробейничев, Г. И. Анисифоров. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 4.
13. О. П. Коробейничев, Г. И. Анисифоров, А. Г. Тересченко. AIAA J., 1975, 5, 628.
14. О. П. Коробейничев, Ю. Я. Карпенко. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 7, 1557.
15. American Petroleum Institute. Research Project 44. Mass—spectral Data 1952.
16. A. R. Hall, G. S. Pearson. Oxidation and Combustion Reviews, 1968, 3, 129.

МОДЕЛИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

А. Л. Брейтер, В. М. Мальцев, Е. И. Попов

Основная особенность процесса воспламенения металлов — существование диффузионных барьеров окислению в виде пленки металлического окисла, образующейся уже на ранних стадиях окисления.

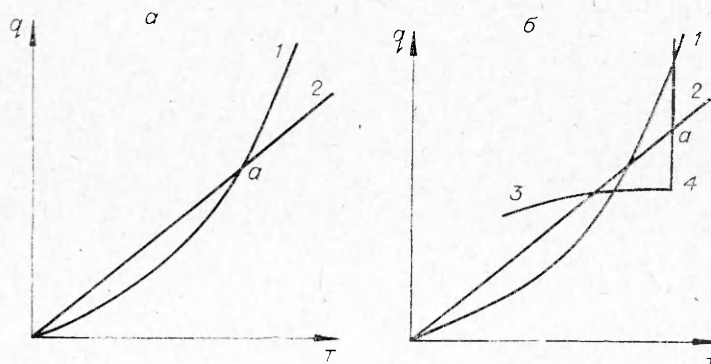


Рис. 1. Воспламенение металлов в кинетической (а) и диффузионной (б) областях.

1 — тепловыделение в кинетическом режиме; 2 — теплоотвод; 3, 4 — тепловыделение в диффузионном режиме; а — точка воспламенения.