



11	1,59	97,36	-36	8070	1500	158	170
17	1,58	171,19	-41,2	8100	1490	140	163

ρ – расчет по вкладам, D , Q_v – по программе SD; T разл. определена методом ТГА и ДСК.

Из таблицы 5 видно, что полученные соединения обладают высокими взрывчатыми характеристиками и могут представлять интерес как компоненты ЭКС. Все полученные энергоёмкие материалы при нормальных условиях являются жидкостями и могут представлять интерес в качестве энергоёмких пластификаторов.

Список литературы

1. Рогов, Н.Г. Энергоёмкие полимеры на основе органических азидов и непредельных соединений / Н.Г.Рогов, Е.П.Кабанова, И.Г.Груздева // Рос. хим. ж. – 1997. – №2. – С. 115-119.
1. Каторов, Д.В. Синтез энергоёмких производных 1,2,3-триазолов из α -нитроазидов / Д.В.Каторов, А.В.Якушков, Г.Ф.Рудаков, В.Ф. Жилин // Успехи химии и химической технологии: сб. науч. тр. – 2007. – Т. XXI, №5 (73). – С. 20-22
2. Каторов, Д.В. Синтез замещённых 1,2,3-триазолов на основе 3-азидо-1,3-динитроазетидина / Д.В.Каторов, Г.Ф.Рудаков, Д.П.Симонов, В.Ф. Жилин // Материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции «Современные проблемы специальной технической химии». Казань 21-22 декабря 2007, С.103-107.
3. Каторов Д.В. Синтез гетероциклических α -нитроазидов / Д.В.Каторов, Г.Ф.Рудаков, В.Ф. Жилин // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – 2005. – Т. XIX, №4. – С. 39-41.
4. Новиков С.С. О действии хлорирующих агентов на нитродидолы / С.С.Новиков, В.М.Беликов, Л.В.Епишина // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. – 1962. – С. 1111-1116

УДК 662.311.1

И.А. Киселёв, Ю.Г. Шепелев, А.П. Денисюк

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ГОРЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ И ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Combustion of compositions based on polyvinyl butyral (PVB) and ammonium perchlorate (AP) of various (5-700 microns) dispersity is investigated at pressure 2-240 MPa. It is shown, that dependence of burning rate (u) on pressure (p) has complex nature: up to 4 sections with a various parameter v are present on it. It is shown, that in case of use of low-disperse AP (>160 microns), the combustion of PVB-AP compositions is determined by nature of burning of itself AP, and in a case with high-disperse (<50 microns) - burning proceeds, as burning of a single system.

Исследовано горение композиций на основе поливинилбутираля (ПВБ) и перхлората аммония (ПХА) различной (5-700 мкм) дисперсности при давлении 2-240 МПа. Показано, что зависимость скорости горения (u) от давления (p) носит сложный характер: на ней имеется до 4-х участков с различным показателем v . Показано, что в случае использования крупнодисперсного ПХА (>160 мкм), горение композиций ПВБ-ПХА определяется характером горения самого ПХА, а в случае с мелкодисперсным (≤ 50 мкм) – горение протекает, как горение единой системы.

Горение систем, состоящих из пластифицированных полимерных связующих (горючих) и перхлората аммония (ПХА) в качестве окислителя, систематически изучено только до относительно невысокого (10-20 МПа) давления, при котором в законе горения $u=Vp^v$ скорость умеренно или слабо зависит от давления – значения v лежат в пределах от 0,2 до 0,6. В области высокого (более 50 МПа) давления данные по горе-



нию СТРТ немногочисленны. В некоторых работах отмечается, что в диапазоне давлений от 20 до 100 МПа одни смесевые системы имеют показатель v порядка 0,6-0,7, а другие от 1 до 2. Последнее свидетельствует о том, что горение некоторых систем на основе ПХА при высоком давлении протекает не в диффузионном, а в кинетическом режиме, что на первый взгляд, является неожиданным.

В данной работе проведено систематическое изучение горения смесевых композиций на основе ПХА в широкой (от 2 до 250 МПа) области давлений.

Объектами исследований явились смесевые композиции на основе поливинилбутираля (ПВБ), пластифицированного дибутилфталатом (ДБФ) при Р/Н=1,3 и 70% ПХА различной дисперсности: ≤ 5 , ≤ 50 , 160-315 и 500-700 мкм. При вальцевании зазор между валками подбирался так, чтобы минимизировать дополнительное измельчение частиц окислителя. Скорость горения определяли в бомбе постоянного давления и в манометрической бомбе методами Вьеля и угловых точек [1].

При низком (10 МПа) давлении (рис. 1) скорость горения композиций с высокодисперсным ПХА (до 50 мкм) составляет около 14 мм/с, что в 2,5-3 раза больше, чем скорость горения композиций с ПХА фр. >160 мкм. При повышении давления разница в скорости горения композиций с мелкодисперсными и крупнодисперсными частицами резко снижается. Так, при 100 МПа скорость горения композиции с ПХА фр. ≤ 5 мкм всего в 1,4 раза выше, чем с частицами фр. 500-700 мкм, а композиция, имеющая размер частиц ≤ 50 мкм горит даже на 30% медленнее, чем композиция с размером частиц 500-700 мкм.

Независимо от дисперсности ПХА все композиции (кроме композиции с частицами ≤ 5 мкм) имеют 4 участка (рис. 1) на кривой $u(p)$. На первом участке (до 6-11 МПа) показатель v составляет 0,15-0,75; на втором (от 6-11 до 18-35 МПа) – зависимость $u(p)$ становится ещё меньше (показатель $v=0,27$ и даже отрицательный). Дальнейшее повышение давления приводит к резкому росту скорости горения с показателем v , значительно большим единицы (u композиций с частицами ПХА ≤ 50 мкм, 160-315 мкм и 500-700 мкм эта величина соответственно равна 1,6; 3,5; 2,5). И, наконец, начиная с давления 50-90 МПа зависимость $u(p)$ снова снижается (v равно 1,2; 1,4; 1,0 соответственно). Горение композиции, содержащей ПХА с размером частиц ≤ 5 мкм, характеризуется отсутствием двух средних участков на кривой $u(p)$ и наибольшей скоростью во всём изученном диапазоне давления.

Обсудим полученные результаты. В области низкого (от 1-2 до 20-35 МПа) давления для всех изученных композиций независимо от дисперсности ПХА показатель v не превышает 0,75, а в некоторых случаях имеет даже отрицательные значения. Нахождение показателя v в диапазоне 0-0,5 и ниже с точки зрения теории [2] указывает на диффузионный характер горения. Установить в каком режиме (диффузионном или кинетическом) происходит горение композиций можно, определив минимальный диаметр частиц окислителя (d_{\min}), менее которого смешение продуктов разложения происходит до начала реакции, что обеспечивает протекание горения в кинетическом режиме. Эта величина вычисляется по формуле $d_{\min} = \frac{1,5 \div 30}{m}$, мкм, где m – массовая скорость горения, г/(см²·с) [2]. Примем $d_{\min} \sim 15/m$.

Для композиции с ПХА фр. ≤ 5 мкм при давлении 10 МПа $m=2,1$ г/(см²·с), а d_{\min} , соответственно, составляет 7 мкм, что сопоставимо с размером частиц используемого окислителя. В данном случае, по-видимому, реализуется пограничный режим горения (действительно величина $v=0,75$, то есть между 0,5 и 1).



Для композиций с ПХА фр. 160-315 мкм и более величина d_{\min} составляет 15-22 мкм, что указывает на диффузионный характер горения, так как размер частиц используемого окислителя превышает d_{\min} на порядок (действительно, величина v равна 0,4 и менее, то есть ниже 0,5).

С повышением давления выше 20-35 МПа зависимость $u(p)$ возрастает и значение v становится близким к единице или даже существенно превышает её. Формально это означает переход горения в кинетический режим. Однако это противоречит теоретическим положениям – с ростом давления диффузия должна стать лимитирующей в формировании скорости горения. Поэтому можно предположить, что в действительности при повышении давления изменяется механизм горения композиций. Рассмотрим три возможных варианта.

Первый вариант – горение по прослойкам связующего, содержащим очень мелкие частицы ПХА, образовавшиеся при вальцевании композиции. Для оценки этой возможности определим, способны ли прослойки к горению. Воспользуемся следующей формулой для вычисления размера прослойки связующего: $L_{\text{св}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1-\delta}{\delta} \cdot d_0$, где

$\delta = \rho_T \cdot n_O / \rho_O$ – объёмная доля окислителя в композиции; ρ_T – плотность топлива; ρ_O – плотность окислителя; n_O – массовая доля окислителя, полагая, что ПХА является монодисперсным. Для всех образцов в зависимости от количества наполнителя расчётная величина $L_{\text{св}}$ лежит в пределах $(0,3-0,5)d_{\text{ПХА}}$. Для фракций с размером частиц ПХА более 50 мкм размер прослоек равен от 15 до 110 мкм, и они могут содержать лишь более мелкие частицы ПХА. Но их массовая доля очень мала: даже во фракции ≤ 50 мкм массовая доля частиц с размером до 10 мкм составляет всего 2%, а для крупнодисперсных фракций – гораздо меньше. Поэтому α прослойки будет очень мал, и она не будет способна к горению.

Второй вариант - увеличение с ростом давления величины v композиций связано с проникновением пламени в несвязанные поры, образующиеся на границе контакта наполнителя и связующего. Возможно, используемые связующие, имеют слабую адгезию к частицам ПХА, что при нарастающем давлении пороховых газов может привести к проникновению пламени в поры, то есть к нарушению послойного горения. Размер (L) щели (поры), в которую может проникать горение, должен быть больше, чем толщина прогретого слоя. Например, для образцов, горящих со скоростью 30-170 мм/с ($P=50$ МПа) толщина прогретого слоя $L_{\text{пс}} = \chi/u$ составляет от 3,3 до 0,6 мкм, где χ - коэффициент температуропроводности, равный $\sim 10^{-3}$ см²/с.

Критический размер поры, в которую проникает горение, зависит от давления и произведение $P \cdot d_{\text{кр}} = \text{const}$. Для топлив на основе ПХА оно составляет ~ 30 МПа·мкм: при размере пор ~ 3 мкм давление срыва составляет ~ 10 МПа. Поскольку большинство композиций имеют участок с повышенным (>1) показателем v в диапазоне давлений от 30 до 100 МПа, то выберем на этом участке давление, равное, например, 50 МПа. Тогда $d_{\text{кр}} \approx 0,6$ мкм. Таким образом, толщина прогретого слоя рассматриваемых нами композиций может оказаться сопоставимой с возможным размером пор, что оставляет вероятность проникновения пламени в поры. Величине $d_{\text{кр}}$ соответствует минимальная пористость, при которой произойдёт проскок пламени в поры. Для композиции с 70% ПХА её величина составляет 34; 4; 1,1; 1,0% при использовании, соответственно, частиц со средним размером 5, 50, 180 и 200 мкм. Чем меньше размер частиц ПХА, тем пористость должна быть больше и, соответственно, показатель v должен сильно расти. Однако из эксперимента (рис. 1) следует, что, наоборот, композиции с мелкодисперсным окислителем имеют меньший показатель v , чем с крупнодисперсным, причём его величина даже меньше единицы. Экспериментальные данные по пористости различных



композиций, полученные гидростатическим способом, показывают, что в действительности при введении в систему ПХА фр. ≤ 5 и фр. ≤ 50 мкм пористость практически отсутствует. При введении ПХА фр. 160-315 мкм (средний размер 180 мкм) измеренная пористость близка к критической и составляет от 0,1 до 4,2%. Однако, это не означает, что пламя однозначно проникает в поры.

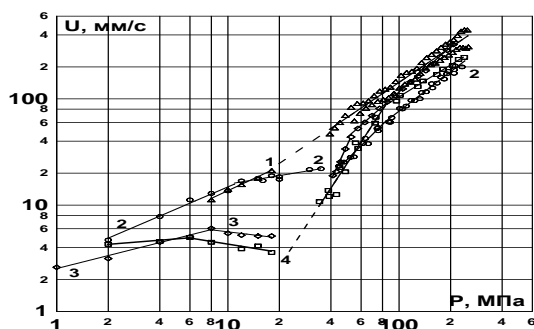


Рис. 1. Зависимость скорости горения от давления композиций с 70% ПХА различной дисперсности: 1 - ≤ 5 мкм, 2 - ≤ 50 мкм, 160-315 мкм, 4 - 500-700 мкм

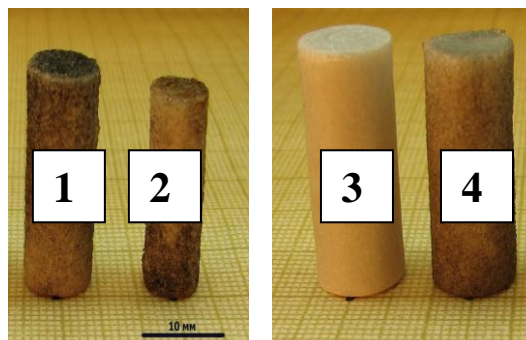


Рис. 2. Погашенные заряды композиции на основе СКФ-32 с 60% ПХА (фр.160-315 мкм) при различном давлении сброса: 1 – до опыта, 2 – 32 МПа, 3 – 92 МПа, 4 – 165 МПа

Так, имеются литературные данные, свидетельствующие об устойчивом горении смесевых систем с пористостью 2-3% даже при давлении 300-400 МПа. Кроме того, вероятное обжатие пор под высоким давлением ограничивает возможность проникновения пламени в поры.

При малой пористости или её отсутствии горение образцов в манометрической бомбе должно подчиняться геометрическому закону. Проведённое резким сбросом давления гашение зарядов показало (рис. 2), что, несмотря на небольшую пористость, горение образца практически подчиняется геометрическому закону (наблюдается подобие формы, а отклонение достигает не более 7%). Таким образом, для рассмотренных композиций увеличение с ростом давления величины v не связано с проникновением. Третий вариант – горение происходит по частицам ПХА, между которыми происходит пиролиз связки теплом, поступающим из зоны диффузионного пламени. В этом случае скорость горения составов и зависимость $u(p)$ должна определяться закономерностями горения собственно перхлората аммония. Поэтому прежде, чем рассматривать этот вопрос, проведено изучение горения самого ПХА.

Ранее Глазковой [3] было изучено горение ПХА до давления 110 МПа, при этом была получена аномально высокая ($v=2,5$ при $p=50-110$ МПа) зависимость $u(p)$. Опыты проводились в приборе постоянного давления на образцах высокой ($\rho=1,94$ г/см³) плотности без бронирования. В области меньшего давления на зависимости $u(p)$ получены 2 участка: в интервале 6-14 МПа $v=0,48$, а при 14-40 МПа - $v=1,24$. Таким образом, на кривой $u(p)$ перхлората аммония имеется минимум.

Нами было исследовано горение ПХА различными методами до ещё более высокого (240 МПа) давления. Опыты проводили на небронированных шашках в манометрической бомбе. Заряды изготавливали глухим прессованием, обеспечивая относительную плотность 0,97-0,99 от истинной плотности вещества (как и в цитируемых работах), что позволяет сравнивать полученные нами данные по горению ПХА с данными других авторов (рис. 3). пламени в поры.

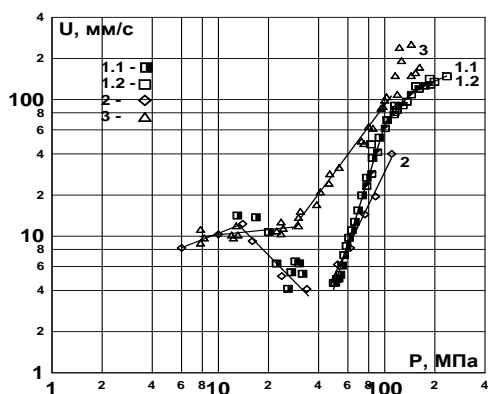


Рис. 3. Зависимость скорости горения от давления ПХА по данным различных авторов: 1.1 и 1.2 – наши данные - МБ (соответственно метод Вьеля и метод угловых точек), 2 – Глазкова [3]- ППД, 3 – Irwin и др. [4] – МБ в бронировке

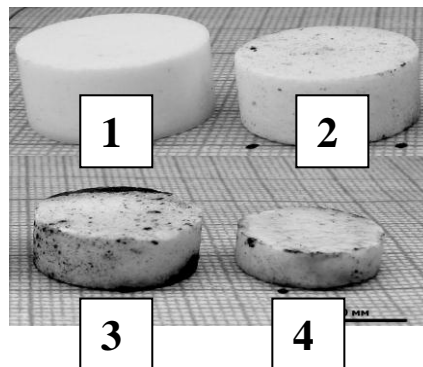


Рис. 4. Погашенные заряды ПХА при различных давлениях сброса: 1 – до опыта, 2 – 83 МПа, 3 – 110 МПа, 4 – 139 МПа

Видно, что полученные нами данные достаточно близки к данным Глазковой [3]. На кривой $u(p)$ прослеживается явно выраженный минимум в интервале давления 15-100 МПа. На этом участке левая ветвь кривой имеет обратную зависимость скорости горения от давления (т.е. $v < 0$), а на правой ветви $v > 1$. Это свидетельствует о неустойчивости горения ПХА в данной области давления. В работе [4] (кривая 3) неустойчивость не проявляется, что может быть обусловлено наличием бронировки из асбестового мате. Для выяснения возможности фильтрационного горения в условиях быстрого нарастания давления в МБ в случае наличия в заряде, полученном глухим прессованием, системы пор было осуществлено гашение зарядов сбросом давления. Видно (рис. 4), что все заряды в процессе горения сохраняли первоначальную форму. Рассчитанное отклонение от геометрического закона горения составляет не более 10%, что свидетельствует о близости действительного горения к геометрическому закону. Об этом же говорит тот факт, что данные $u(p)$, полученные методом угловых точек (рис. 3, кривая риала, содержащего, по-видимому, органическое полимерное связующее, которое взаимодействует в контактном слое с ПХА, играя роль горючего.

1.2) близки как по уровню скорости горения, так и по величине показателя v к данным, полученным методом Вьеля (рис. 3, кривая 1.1).

Таким образом, полученные нами данные по горению собственно ПХА в области давления до 240 МПа показывают, что его зависимость $u(p)$ носит сложный характер с явно выраженным минимумом при $p=15-100$ МПа и наличием участка с высоким показателем v , значительно превышающим единицу. Достоверность этих данных обеспечивается использованием различных методов испытаний, а также хорошей корреляцией с данными других авторов [3, 4].

Продолжим обсуждение закономерностей горения различных композиций на основе ПХА. Как показано выше, горение систем на основе ПХА, не определяется горением прослоек связующего между частицами ПХА, а также не связано с проникновением пламени в имеющиеся сравнительно небольшие по толщине поры. Поэтому единственно логичным объяснением имеющихся закономерностей горения систем с крупнодисперсным (> 160 мкм) ПХА является то, что горение всей системы определяется практически горением самого ПХА. Об этом свидетельствует тот факт, что кривые $u(p)$ различных композиций на основе ПХА и самого ПХА в значительной степени сов-



падают в широком диапазоне давления (от 6 до 150 МПа): в обоих случаях наблюдается несколько участков с различным показателем v и характерный минимум в интервале примерно 10-60 МПа. Что касается композиций с мелкодисперсным ПХА, то их горение протекает как горение единой системы, поэтому участок неустойчивого горения (минимума на кривой $u(p)$) в этом случае отсутствует.

Выводы. 1. Исследовано горение смесевых композиций на основе пластифицированного ПВБ и ПХА различной (5-700 мкм) дисперсности в области давления от 2 до 240 МПа. 2. Показано, что горение композиций ПВБ-ПХА, в случае использования крупнодисперсного ПХА (>160 мкм), вероятно, определяется характером горения самого ПХА, а в случае с мелкодисперсным (≤ 50 мкм) – горение протекает, как горение единой системы.

Список литературы

1. Шепелев, Ю.Г. Влияние начальной температуры на скорость горения баллиститных порохов в области высокого давления/ Ю.Г. Шепелев, А.Е.Фогельзанг, А.П.Денисюк и др. //ФГВ, 1990, т. 26, №4.- С. 40-45.
2. Бахман, Н.Н. Горение гетерогенных конденсированных систем/ Н.Н.Бахман, А.Ф.Беляев.- М.: Наука, 1967.- 227 с.
3. Глазкова, А.П. О влиянии давления на скорость горения перхлората аммония. ПМТФ, 1963, №5, с. 121-125.
4. Irwin, O.R. Deflagration characteristics of ammonium perchlorate at high pressures/ Irwin O.R., Salzman P.K., Andersen W.H.// 9th Symp. (Intern.) on Combustion, Academic Press, New York, 1963.- P. 358-365.

УДК 562.512.4

А.В. Корчемкина, В.П. Синдицкий, В.Ю. Егоршев

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ХЛОРАТА И НИТРИТА АММОНИЯ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ

Combustion data of ammonium chlorate and nitrite are analyzed. It has been shown that previously offered correlation between standard oxidizing potential of the anion and the burning rate of the salt is only coincidence. The leading reaction on combustion of NH_4ClO_3 and NH_4NO_2 as well as NH_4ClO_4 and NH_4NO_3 at low pressures is located the condensed phase and the burning rate is defined by kinetics of decomposition at the surface temperature. Kinetics of NH_4ClO_3 and NH_4NO_2 decomposition are calculated by using a condensed-phase model.

Проанализированы данные по горению хлората и нитрита аммония. Показано, что предлагаемая для аммонийных солей корреляция окислительного потенциала кислоты-окислителя со скоростью горения всего лишь совпадение, так как ведущая реакция скорости горения солей NH_4ClO_3 и NH_4NO_2 , также как и NH_4ClO_4 и NH_4NO_3 в области низких давлений находится в к-фазе и скорость их горения определяется кинетикой распада при температуре поверхности. По к-фазной модели горения оценены кинетические параметры распада NH_4ClO_3 и NH_4NO_2 .

Аммонийные соли кислородсодержащих кислот, таких как HNO_3 , HNO_2 , HClO_4 , HClO_3 , HIO_4 , HIO_3 , являются энергетическими веществами и их разложение происходит с выделением тепла. Возможность горения некоторых солей аммония была показана А.А. Шидловским [1-3]. В работе [4] было подробно исследовано горение этих соединений в виде прессованных зарядов (относительная плотность 0.85 - 0.95) в трубках из оргстекла (внутренний диаметр 7 мм) в интервале давлений 0.1-40 МПа и показано,