

И. Х. Гараев, А. В. Косточко, Э. Н. Ибрагимов

ОСОБЕННОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ И ГОРЕНИЯ АЗИДОПОЛИМЕРОВ И СОСТАВОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Ключевые слова: азидосодержащие полимеры, составы, разложение, горение.

Рассмотрены процессы разложения и горения органических азидов и композиционных материалов на их основе. Предложен механизм их разложения. Исследован характер горения составов от давления и начальной температуры. Изучена тепловая структура составов на основе органических азидов и установлены ее характерные особенности.

Keywords: : azido polymers, the compositions, decomposition, combustion.

Processes of decomposition and combustion of organic azides and composite materials based on them were investigated. Mechanism of decomposition was proposed. The character of combustion of the compositions from the pressure and initial temperature were investigated. The thermal structure of compositions based on organic azides was studied.

Введение

Достижения химической науки по синтезу энергетически обогащенных полимеров или их сополимеров за последнее время показывают, что наиболее выгодными по эксплуатационным характеристикам и способам их синтеза являются полимеры, содержащие в качестве экзпозифорных заместителей в боковой цепи олигомеров или полимеров следующие группы: $-N_3$ (азидные); $-NO_2$ (нитро); $-O-NO_2$ (нитратные); $-N-NO_2$ (нитраминные). Среди существующих энергетически активных полимеров, по своим эксплуатационным характеристикам особо выделяются азидо-оксетановые полимеры [1]. Его специфическое поведение при его горении («самозатухание» после воспламенения) долго оставалось загадкой для исследователей. В данной работе исследованы особенности разложения азидопентона и композиций на его основе, процессов, протекающих в к-фазе и газовой зоне. Проведена интерпретация полученных результатов для выяснения причин «самозатухания» составов на основе азидопентона при горении.

Результаты и их обсуждение

Изобретенные в конце 90-х годов прошлого столетия составы принудительного горения [2] являются представителями нового класса энергетических конденсированных систем (ЭКС), изготавливаемых на основе полимерных и олигомерных азидов. Первые попытки объяснения причин «специфического» горения азидополимеров были предприняты профессором ЛТИ им. Ленсовета Наумовым В.Н с сотрудниками. Они предположили, что горение азидополимеров происходит с образованием радикалов и этим объясняется их особенность горения, отличное от нитрополимеров. Азидополимеры обладают рядом таких уникальных и интересных для практики свойств, как низкая чувствительность к механическим и тепловым импульсам, высокие энергетические показатели и др.

Основными характеристиками горения составов принудительного горения являются:

- наличие пределов горения от давления;

- высокая скорость горения в области устойчивого горения;

- возможность газификации с высокой газопроизводительностью под действием внешнего теплового потока;

- химическая инертность конечных продуктов вынужденной газификации и горения, что нельзя утверждать об инертности продуктов распада соединений, содержащие нитратные и нитраминные группировки.

Наиболее актуальными соединениями на данном этапе являются азидосодержащие оксетаны, а по доступности и разработанности технологии получения и изученности основных эксплуатационных свойств азидооксетановых соединений представляет термообратимый полимер поли-3,3-бис(азидометил)оксетан (азидопентон, АП).

В зависимости скорости горения от давления для азидопентона и составов, содержащих 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетра-азациклооктан (вещество «О») и 1,4,5,8-тетранитрозо-1,4,5,8-тетразадекалин (вещество «Ц») имеет место предел горения по давлению, ниже которого составы не способны к устойчивому горению. Вид этих пределов и зависимость скорости горения от давления приведены на рисунках 1, 2.

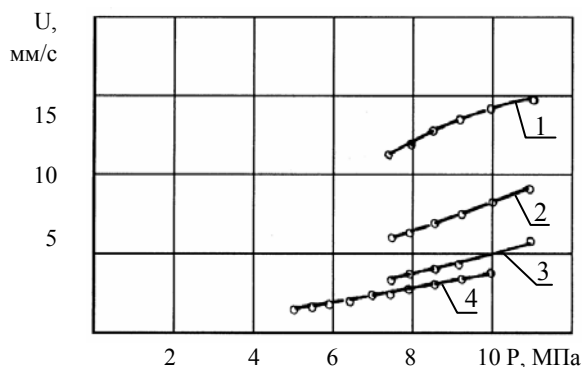


Рис. 1 - Влияние давления на скорость горения композиций на основе АП: 1 - АП; 2 - АП-Ц = 63:37; 3 - АП-Ц = 50:50; 4 - АП-О = 50:50

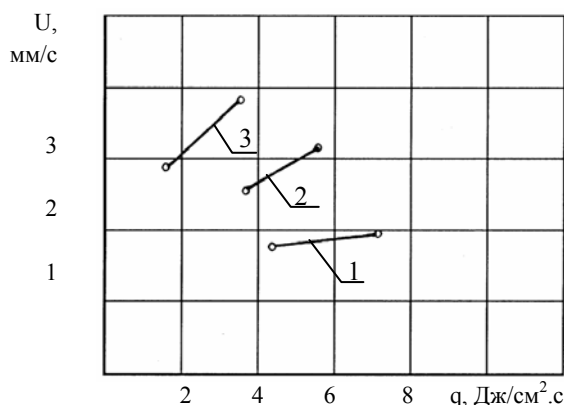


Рис. 2 - Влияние скорости газификации АП на тепловой поток газификации: 1 – $P = 0,1$ МПа; 2 – $P = 0,5$ МПа; 3 – $P = 1,0$ МПа

Исследования характера зависимости предела горения от начальной температуры показали, что этот предел слабо зависит от изменения начальной температуры. Так, при нагревании образцов из азидопентона до температур 160-200°C при давлении 0,1 МПа не удалось добиться устойчивого горения. При нагревании он «взрывался» на несколько частей с мощным хлопком, но не сгорал. Были работы направленные на получения небольшой трансформации предельного давления от начальной температуры для азидных составов, которые содержали большое количество других ингредиентов. При значительном нагреве пределы давления по горению не исчезали.

Сопоставление этих факторов свидетельствует, по-видимому, о нетепловой природе предела горения по давлению исследуемых ЭКС на основе азидопентона.

Скорость горения составов на основе АП в области устойчивого горения высока и достигает при давлении $P=8,0$ МПа значений 24 мм/с и выше, коэффициент зависимости скорости горения от давления $v = \partial(\ln U) / \ln p$ близок к единице ($v = 1$).

Исследования тепловой структуры составов проводили при помощи микротермопарной методики. Результаты представлены на рисунках 3-5.

Наиболее полные данные по тепловой структуре и параметрам зон горения приведены в табл. 1.

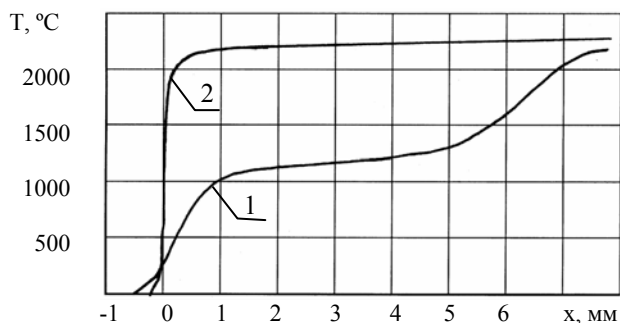


Рис. 3 - Распространение температур в газовой фазе при горении «самозатухающих» составов на основе АП ($P = 5,0$ МПа): 1 – АП-О; 2 – АП-Ц₂₃₅

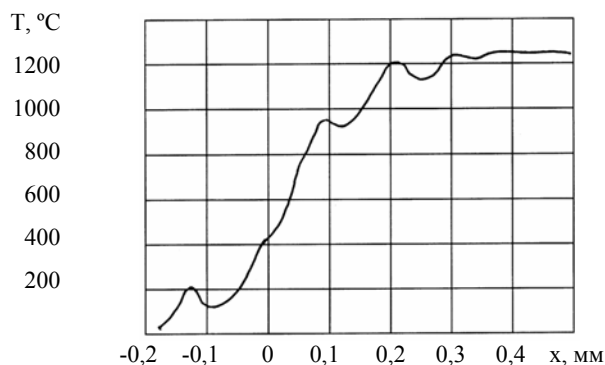


Рис. 4 - Распространение температур по зонам горения состава АП-Ц = 50:50 ($P = 10,0$ МПа, $T_n = 20^\circ\text{C}$, $U = 9$ мм/с)

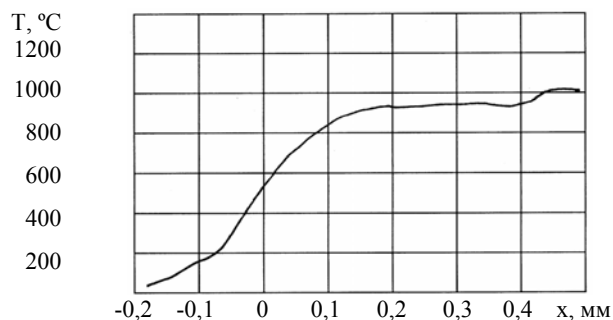


Рис. 5 - Распределение температур по зонам горения состава АП-О = 50:50 ($P = 10,0$ МПа, $T_n = 20^\circ\text{C}$, $U = 4$ мм/с)

Таблица 1 - Параметры тепловой структуры зон горения составов на основе азидопентона ($P = 10$ МПа, $T_{нач.} = 20^\circ\text{C}$)

Параметры		Номера составов				
Компоненты, %	АП	100	63	50	50	42
	«Ц»	-	37	50	-	27
	Октоген	-	-	-	50	25
U , см/с		1,4	0,4	0,8	0,55	0,8
m , г/см ² ·с		2,3	0,6	1,28	0,8	1,28
T_s , °C		250-300	400-500	500	500	300
$\phi \cdot 10^{-4}$, °C/см		40	2,5	5	2,5	3,8
$q = \lambda_r \cdot \phi / m$, Дж/г		167	33	33	27	19
$Q = c_r \cdot (T_s - T_0) - q$, Дж/г		335	732	836	836	418
$I_{к-ф}$, мкм		20	50	40	60	70
$\delta = I_{к-ф} \cdot U / a_r$		2	2	1,5	2,5	1,5
$L_{г-ф}$, мкм		40	500	180	240	250
$\Delta = L_{г-ф} \cdot m \cdot c_r / \lambda_r$		20	50	40	20	15
$\Phi = c \cdot m \cdot \phi$, кДж/см ³ ·с		1670	25	108	42	63
$T_{макс.}$, °C		1000	1080	1470	1200	1400

Примечание: * С целью улучшения технологических и реологических характеристик в состав вводились, %: АИ -3; центролит № 2 – 1; сажа – 0,4 сверх 100%; ПМС – 1,0; стеарат цинка – 0,5; вазелиновое масло – 0,5.

В табл. 1 приняты следующие обозначения: U - линейная скорость горения; m - массовая скорость горения, $m = \rho_r U$; ρ - плотность к- фазы; T_s - температура поверхности; ϕ - градиент температуры в газовой фазе у поверхности к-фазы; q - удельный теплоподвод из газовой зоны в к-фазу, $q = \lambda_r \cdot \phi / m$; λ_r - теплопроводность газовой фазы, $\lambda_r = 2 \cdot 10^{-4}$ кал/(см·с·°C); Q - удельное

тепловыделение в к-фазе, $Q = c_T \cdot (T_s - T_0) \cdot q$; c_T - теплоемкость к-фазы ($c_T = 0,4$ кал/(г·°C); T_0 - начальная температура состава; $L_{к-ф}$ - длина зоны прогрева к-фазы; δ - отношение экспериментальной длины зоны прогрева к-фазы к теоретической, $\delta = I_{к-ф} \cdot U/a_T$; a_T - температуропроводность к-фазы ($a_T = 2 \cdot 10^{-3}$ см/с); $L_{г-ф}$ - длина зоны прогрева г-фазы; Δ - отношение экспериментальной длины зоны прогрева г-фазы к теоретической, $\Delta = L_{г-ф}/L_{г-фт} = L_{г-ф} \cdot c_g \cdot m/\lambda_g$; c_g и λ_g - теплоемкость и теплопроводность газовой фазы, $c_g = 0,4$ кал/(г·°C); Φ - средняя скорость тепловыделения в газовой фазе, $\Phi = c \cdot m \cdot \varphi$; $T_{\max}$ - максимальная температура в газовой фазе в конце зоны горения.

Для тепловой структуры состава органического азида характерно:

- невысокое значение температуры поверхности ($T_s \approx 250-300$ °C), очень крутой градиент температур около поверхности к-фазы ($\varphi \approx 40 \cdot 10^4$ °C/см);

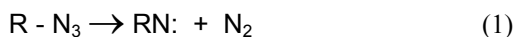
- высокая скорость тепловыделения в приповерхностной области газовой фазы.

$\Phi = c \cdot m \cdot \varphi = 400$ ккал/см³·с; здесь c - теплоемкость газовой фазы, $c = 0,4$ кал/г·°C, m - массовая скорость горения, φ - градиент температур в газовой фазе у поверхности.

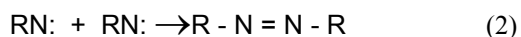
Максимальная температура в газовой фазе невысокая $T_{\max} \approx 1000$ °C, при этом второе пламя в исследуемых режимах не возникает.

Экспериментальные факты по зависимости скорости горения и пределов горения составов принудительного горения от давления дают возможность выдвинуть ряд гипотез о механизме горения этого класса составов. Эти гипотезы базируются на представлениях о термическом разложении органических азидов, хорошо изученных к настоящему времени [3-5].

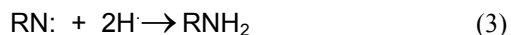
Первый акт термического разложения органических азидов происходит по реакции:



С образованием бирадикала - нитрена $RN:$. Дальнейшая судьба этого бирадикала в условиях термического разложения приводит к образованию диазосоединений с исчезновением бирадикалов по реакции:



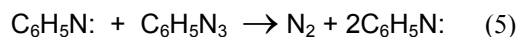
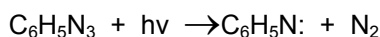
Возможно также присоединение двух радикалов водорода H , которые могут быть отняты у соседних молекул:



Для простейшего органического азида - метилазида возможен отрыв азидной кислоты HN_3 , очень активного и экзотермически разлагающегося соединения:



Цепной разветвленный механизм реакций для термического разложения органических азидов нетипичен, но при фотолизе фенилазида [4, 5] было зафиксировано появление цепи разветвления при разложении азида:



Кроме того среди азидов с альдегидной группой возможна реакция и без образования радикала (перегруппировка Курциуса [6]):



Энергия активации последнего процесса составляет 104-125 кДж/моль. Энергии активации первичного акта разложения органического азида равны соответственно для метилазида $E = 167$ кДж/моль, для фенилазида $E = 125$ кДж/моль, для этанолазида $E = 125$ кДж/моль [3, 7], то есть энергия активации процессов термического разложения органических азидов заключена в интервале 104-167 кДж/моль. Термохимические оценки энергии связи $C-N_3$ в органических азидов (бензилазид, метилазид, фенилазид) составляют 209-334 кДж/моль, что в 1,5-2,0 раза больше энергии активации термического разложения органических азидов [8].

Анализ основных моментов процесса термического разложения органических азидов показывает, что среди продуктов термического разложения нет соединений, способных к проведению дальнейшего окисления (как, например, для нитроэфиров и нитраминнов $-ONO_2$, $-NNO_2$). А процессы термического разложения азидов идут по радикальному механизму с образованием бирадикалов, способных, особенно в условиях высоких температур в волне горения образовать цепную реакцию с регенерацией и разветвлением цепи.

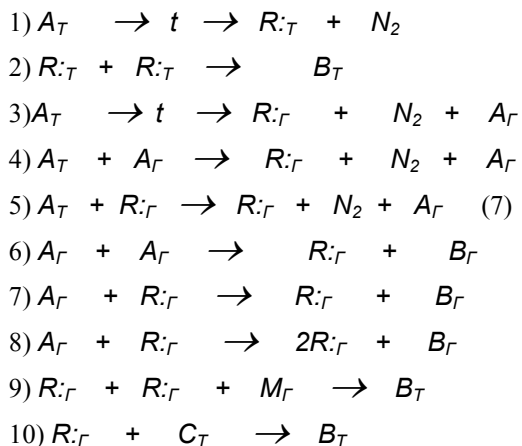
Механизм горения органических азидов может и должен отличаться от механизма термического разложения, хотя отдельные стадии процессов термического разложения обязательно присутствуют в механизме горения, особенно в начальных стадиях, имеющих место при низких температурах на поверхности к-фазы. Основное отличие термического разложения от горения азидосоединений заключается в том, что при их горении развивается такая цепь (последовательность) химических реакций, которая генерирует достаточное количество тепла, чтобы сформировать самораспространяющуюся тепловую волну, в то время как термическое разложение происходит при внешнем нагреве при том уровне температур и таких внешних условиях (по давлению и размерам образца), когда цепь экзотермических реакций, ведущих к образованию тепловой волны, подавляется.

Для объяснения различных известных из опыта явлений [9-11], свойственных горению составу с органическим азидом, предложен механизм горения, основанный на качественных представлениях о кинетических процессах, происходящих в приповерхностной области, как о совокупности цепных радикальных реакций.

Процессы в приповерхностной области наиболее существенны для скорости горения, под которой понимают скорость перехода конденсированной фазы в газовую. Для упрощения не будем учитывать неизотермичность процесса,

столь существенную для описания химизма в тепловой волне горения.

Последовательную цепь химических превращений можно представить в виде следующей кинетической схемы:



В этой схеме приняты следующие обозначения: A_T и A_G - исходное вещество (A_T) и полупродукт газовой фазы (A_G); $R_{\cdot T}$ - радикалы твердой фазы; N_2 - азот; $R_{\cdot G}$ - радикалы газовой фазы; B_G - конечные продукты в газовой фазе; M_G - газовая компонента для тройной рекомбинации; C_T - поверхность твердых частиц продуктов; B_T - конечные конденсированные продукты.

Согласно приведенной схеме, процесс зарождения радикалов $[R_{\cdot}]$ может происходить несколькими путями в реакциях:

- термического разложения конденсированной фазы (реакции 1, 3);
- взаимодействия молекул и радикалов с поверхностью конденсированной фазы (реакции 4 и 5);
- взаимодействия полупродуктов в газовой фазе (реакция 6).

В схеме представлены реакция продолжения цепи (реакция 7) и возможная реакция разветвления цепи (реакция 8), в которой также происходит генерация радикалов $[R_{\cdot}]$. Гибель радикалов может происходить в реакции рекомбинации радикалов в конденсированной фазе (реакция 2), а также в реакции рекомбинации радикалов в газовой фазе, происходящих при тройном соударении частиц (реакция 9), и в реакции рекомбинации радикалов на поверхности частиц конденсированной фазы, в качестве которой могут служить частицы сажи, образуемой в волне горения азидных составов (реакция 10).

Скорость горения как скорость перехода конденсированной фазы в газодые полупродукты определяется следующим соотношением:

$$W = K_1 + K_3 + K_4[A_G] + K_5[R_{\cdot}] \sim A + Bp, \quad (8)$$

где K_1 , K_3 , K_4 и K_5 - константы скоростей соответствующих реакций.

Эта цепная реакция возможна, если существует достаточная концентрация радикалов $[R_{\cdot}]$ и газовых полупродуктов $[A_G]$. При низких давлениях появляющиеся радикалы при термической диссоциации по реакции (1) сразу рекомбинируют по реакции (2), а процессы по

реакции 4 и 5, а также 6, 7, 8 столь незначительны, что цепь не развивается.

В стационарном случае для активных продуктов, ведущих цепь радикалов $[R_{\cdot}]$, устанавливается не меняющаяся со временем концентрация радикалов, так что, написав условие стационарности концентраций радикалов можно проанализировать возможность установления зависимости процесса горения от давления.

Скорость изменения радикалов в системе реакций (1-10) определяется по уравнению:

$$\begin{aligned}
 W(R_{\cdot}) = d[R_{\cdot}]/dt = & K_1 + K_3 - K_2 + K_4[A_G] + \\
 & + K_5[R_{\cdot}] + K_6[A_G]^2 + K_8[A_G][R_{\cdot}] - \\
 & - K_9[R_{\cdot}]^2[A_G] - K_{10}[R_{\cdot}] = 0 \quad (9)
 \end{aligned}$$

Анализ последнего уравнения дает объяснение возникновению пределов горения по давлению.

Рассматривая уравнение (9) для концентрации радикалов, можно отметить следующее: гибель радикалов определяет возникновение соответствующего предела по давлению. Наличие рекомбинации в процессе тройных столкновений приводит в случае цепных реакций к так называемому третьему пределу по давлению для воспламенения, т.е. когда выше определенного давления горение становится невозможным. В нашем случае наблюдается совсем иная зависимость, что может быть объяснено тем, что в процессе гибели радикалов наиболее существен процесс гибели, происходящий по линейному закону на поверхности конденсированных частиц по реакции (10). Генерация новых радикалов и развитие цепи идет по квадратичному закону, т.е. повышение давления способствует развитию цепного процесса аналогично второму пределу по давлению для процесса цепного воспламенения.

Математически это выглядит так, что уравнение для стационарной концентрации радикалов становится квадратным, а именно:

$$\begin{aligned}
 (K_6\beta^2 + K_8\alpha\beta)p^2 - (K_{10}\alpha - K_5\alpha - K_4\beta)p + \\
 + K_1 - K_2 + K_3 = 0, \quad (10)
 \end{aligned}$$

где принято $[A] = \beta p$, $[R_{\cdot}] = \alpha p$.

Получается квадратное уравнение:

$$Ap^2 + Bp + D = 0. \quad (10^1)$$

Анализируя последнее квадратное уравнение, можно заметить, что первый член уравнения (10^1) положителен ($A = K_6\beta^2 + K_8\alpha\beta$) и определяет скорость генерации цепи в бимолекулярных газовых реакциях, второй член ($B = K_{10}\alpha - K_5\alpha - K_4\beta$) определяется разностью линейной скорости гибели активных частиц и линейной скорости зарождения. Этот член должен быть положительным, так как линейная скорость гибели должна быть в стационарном случае больше линейной скорости зарождения. При равенстве скоростей зарождения и гибели существенный вклад вносят бимолекулярные реакции (6) и (8). Третий член квадратного уравнения ($D = K_1 - K_2 + K_3$) очень мал, так как он соответствует чисто термическому разложению с образованием радикалов, а последнее в рассматриваемом процессе

незначительно. Об этом свидетельствует тот факт, что устойчивое горение изучаемых составов возникает лишь при высоких давлениях и отсутствует при малых, а если термическое разложение сильно влияло на процесс горения, состав мог бы гореть при низких давлениях, так как чисто термическое разложение от давления не зависит.

В рамках последних предположений квадратное уравнение превращается в уравнение без свободного члена, и для значения $P_{кр}$ получим выражение:

$$P_{кр} = \frac{K_{10} \cdot \alpha - K_5 \cdot \alpha - K_4 \cdot \beta}{K_6 \cdot \beta^2 + K_8 \cdot \alpha \cdot \beta} \quad (11)$$

Устойчивый режим горения возникает, когда возможно протекание химических реакций по цепному механизму при $P > P_{кр}$.

Этот анализ свидетельствует о том, что процесс горения как радикальноцепной в случае горения органических азидов возможен при давлении больше критического, которое обусловлено равновесием скорости генерации цепи и гибели радикалов.

В тепловой теории горения при рассмотрении теплового механизма распространения волны горения зона химических реакций является генератором тепла, необходимого для поддержания распространения волны горения, при этом химические процессы, происходящие в них, как правило, не детализируются.

Пределы горения, которые имеют место для ряда веществ (например, перхлорат аммония, нитрат аммония) объясняются при помощи тепловой теории таким образом, что тепло, генерируемого в зоне химических реакций в волне горения не хватает на покрытие теплот возможных эндотермических фазовых переходов и первичных реакций. Повышение начальной температуры делает эти вещества горючими даже при атмосферном и субатмосферном давлениях.

В случае горения органического азидопентона и составов на его основе экспериментально не удалось снизить значение критического давления повышением начальной температуры, поэтому для объяснения этого факта пришлось пойти на детализацию химического процесса в волне горения, используя представления радикальноцепного механизма.

В общем случае для фундаментального объяснения необходимо рассмотреть полную систему дифференциальных кинетических уравнений с учетом диффузии продуктов по волне горения и зависимости кинетических констант от температуры, включая уравнение теплопроводности. Но почти полное отсутствие надежных кинетических данных, а также неопределенность теплофизических данных делает решение этой системы уравнений в настоящее время затруднительным.

Однако, качественное объяснение предела горения составов на основе азидопентона с использованием представлений цепного

радикального процесса дает возможность для дальнейших исследований по механизму горения этого класса составов.

Выводы

Проведена попытка объяснения причин специфического поведения в процессе горения полимерных азидосоединений. Результаты исследований показали, что механизм разложения и горения азидопентона и составов на его основе отличаются от механизма разложения и горения соединений, содержащих нитратные группы. Разложение азидосоединений протекает по радикальному механизму с образованием в начальном этапе бирадикала - нитрена RN:.

Анализ основных моментов процесса термического разложения органических азидов показывает, что среди продуктов термического разложения нет соединений, способных к проведению дальнейшего окисления (как, например, для нитроэфиров и нитраминов $-\text{ONO}_2$, $-\text{NNO}_2$).

Отличительной особенностью горения составов на основе азидопентона являются:

- наличие пределов горения от давления;
- высокая скорость горения в области устойчивого горения;

- возможность газификации с высокой газопроизводительностью под действием внешнего теплового потока;

- химическая инертность конечных продуктов вынужденной газификации и горения.

Для тепловой структуры составов с органическим азидом характерно:

- невысокое значение температуры поверхности ($T_s \approx 250\text{--}300^\circ\text{C}$), очень крутой градиент температур около поверхности к-фазы ($\varphi \approx 40\text{--}10^4^\circ\text{C}/\text{cm}$);

- высокая скорость тепловыделения в приповерхностной области газовой фазы.

Авторы благодарят профессора А.А. Зенина за помощь при проведении экспериментов и их обсуждении.

Литература

1. Петров В. А. Термический анализ свойств и структуры азидозамещенных оксетанов / В. А. Петров, Н. В. Кузнецова, Д. В. Плешаков // Вестник КТУ - № 15, 2011. - С. 332-333.
2. Охрименко, Э. Ф. 21 - ый Международный пиротехнический семинар. Сборник докладов. / Э. Ф. Охрименко, Н. Г. Ибрагимов, А. В. Козяков, В. И. Вшивкова // Москва, 1995. - С. 652 - 656.
3. Puchkov V. M., Zenin A. A. Thermal structure of NMX steady combustion waves. The Twenty - Fifth International Symposium on combustion / The Combustion Institute, Proceeding of Work-in-Progress Posters, 1994. - p. 326.
4. Abbe G. L. Chem. Rev., 1969, 69, ¹ 3. - pp. 345 - 363.
5. Boch H., Dammel R. Angew. Chem. Int. Ed., 1987, 26, 6. - pp. 504 - 526.
6. Waddel W. H., Go H. L., J. A. C. S., 1982, 104, ¹ 1, pp. 5804 - 5805.
7. Химическая энциклопедия, т. 1.- М.: Советская энциклопедия.- С.74.

8. Go H. L., Waddel W. N., J. A. C. S., 1984, 106, ¹ 3, pp. 715 - 718.
9. Пепекин, В. И.. Химическая физика / В. И. Пепекин, Ю. Н. Матюшин, Г. К. Хисамутдинов и др. - 1992, т. 12, № 10. - С. 1393 - 1403.

10. Панченков, Г. М. Химическая кинетика и катализ / В. И. Пепекин, Ю. Н. Матюшин, Г. К. Хисамутдинов и др.- М.: Химия, 1985.
11. Моисеев, Ю. В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах / Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков.- М.: Химия, 1979.

© **И. Х. Гараев** - д.т.н., проф. каф. ХТВМС КНИТУ, romanova_rg@mail.ru; **А. В. Косточко** - д.т.н., проф., зав. каф. ХТВМС КНИТУ; **Э. Н. Ибрагимов** - к.т.н., нач. отдела ОАО «НИИПМ».