

Влияние химической природы горючих на
скорость горения конденсированных смесей

В.И. Брагинский, Н.Н. Бахман, Г.В. Иванов, Н. Берлизев.

/ Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии /

Природа горючего и его физико-химические свойства оказывают существенное влияние на процесс горения конденсированных смесей, однако этот вопрос изучен слабо.

В настоящее время важным представляется установление главных и второстепенных факторов, определяющих скорость горения при использовании разных горючих и одного окислителя. Пока имеются лишь отдельные попытки связать величину скорости горения ряда смесей с калорийностью горючих, прочностью связи в их молекуле [1,2], степенью сшивки полимера [3].

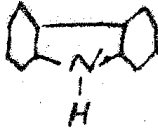
С целью накопления фактического материала и определения направления для детальных исследований нами изучается горение смесей перхлората аммония с полимерами и их мономерами, причем все выбранные горючие — порошки твердых веществ близкой дисперсности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Во всех опытах использовался перхлорат дисперсностью $\sim 5 \mu\text{м}$ и горючее дисперсностью $\sim 80 \mu\text{м}$. Порошкообразные компоненты смешивались на кальке резиновой пробкой. Полученная смесь прессовалась в латунные стаканчики (с внутренним диаметром 10 мм) до плотности, близкой к максимальной. Опыт-

ты проводились в бомбе постоянного давления, в азоте при $p \leq 100 \text{ ат}$. Средняя скорость горения определялась с помощью пьезодатчика давления и шлейфного осциллографа. Название и химические формулы горючих приведены в таблице I.

Таблица I

Горючее	Структурная формула	Примечание
п-фенилендиамин	$\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}_2$	
полимер п-фенилендиамина	$[\text{=N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N=}]_n$	
бензидин	$\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}_2$	
полимер бензидина	$[\text{=N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N=}]_n$	
диаминодифенилметан	$\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}_2$	
полимер диаминодифенилметана	$[\text{=N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N=}]_n$	
дифениламин	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$	
поливинилдифениламин	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{HC} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	$n \approx 55$
карбазол		
поливинилкарбазол	$\left[\begin{array}{c} \text{Carbazole ring} \\ \\ \text{HC} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	$n \approx 10$
полиэтилен	$[\text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2]_n$	
полистирол	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	
полиметилметакрилат	$\left[\begin{array}{c} \text{C}^{\text{O}} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	

Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Таблица 2.*

Горючее	U [мм/сек]		
	20ат.	40ат.	100ат.
п-фенилендиамин	9,8	18,7	28
полимер п-фениленди- амина	15,3	20,8	37,5
бензидин	7,3	10,7	21,5
полимер бензидина	16,7	27,7	62,3
диаминодифенилметан	9,4	14,5	24,2
полимер диаминодифе- нилметана	12,5	22,7	45
дифениламин	7,1	8,5	12,3
поливинилдифенил- амин	10,8	17,2	28,6
карбазол	7,3	10,8	18,3
поливинилкарбазол	10,5	17,0	30,0
полиметилметакрилат	8,2	11,1	13,1
полиэтилен	6,0	8,1	15,2
полистирол	11,1	16,3	26,0

Как видно из таблицы, скорость горения всех изученных смесей с полимерами выше, чем с соответствующими мономерами.

* Все данные при соотношении между горючим и окислителем

$$\alpha = 0,8$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдая мую разницу в скоростях горения полимеров и мономеров не удается связать с их калорийностью и теплотой газификации. Можно только отметить, что все мономеры легкоплавки ($T_{пл} \approx 100^\circ C$) и летучи ($T_{кип} \approx 200^\circ C$), в то время как полимеры весьма термостойкие вещества, разлагающиеся при температурах выше $350^\circ C$. Хотя этот факт и имеет определенное значение, главную роль, на наш взгляд, играет состав продуктов газификации горючих. Действительно, рассматривая скорости горения смесей перхлората аммония с полистиролом, полиэтиленом и полиметилметакрилатом / нижняя часть таблицы 2/ и сопоставляя их с результатами анализа продуктов газификации этих полимеров / таблица 3 /, можно видеть следующее:

Таблица 3 *

Состав продуктов газификации полимеров

Полимер	H_2 %	CH_4 %	C_nH_m %
Полиметилметакрилат	21,8	27,6	IS $CO+CO_2-31\%$
Полистирол	71,4	21,7	1,4
Полиэтилен	27,0	38,0	31,0

При газификации полистирола в качестве главного продукта выступает водород. В продуктах газификации полиметилметакрилата его только 21% тогда как CO и CO_2 — 31%.

Естественно, что в первом случае газовая смесь не только более калорийна, но должна иметь и гораздо большие скорости горения [5]. Кроме того, при газификации полистирола образуется много сажи, частицы которой могут играть роль катализатора [6].

*Примечание: данные взяты из монографии [4]

При горении полиметилметакрилата сажа не образуется вовсе. Таким образом, причина большой скорости горения полистирола достаточно очевидна.

Аналогичное объяснение можно предложить в случае составов с полимером и мономером.

Масс-спектрометрический анализ показал, что изучаемые нами полимеры газифицируются на множество углеродородных и азотсодержащих продуктов, многие из которых, по видимому являются свободными радикалами. Эти осколки могут сразу же реагировать с окислителем.

Реакция в газовой фазе между окислителем и крупной молекулой испаряемого мономера очевидно будет протекать больший отрезок времени, что приведет к удалению зоны максимального тепловыделения от поверхности и в целом к низкой скорости горения смеси.

ВЫВОДЫ:

1. Изучена скорость горения смесей перхлората аммония с различными полимерами и их мономерами.
2. Наблюдаемая разница в скоростях горения смесей связывается с составом продуктов газификации горючих.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Г.В. Иванов, Г.И. Шабаев и др. ФГВ 1967г. №2.
2. В.И. Брагинский, Н.Н. Бахман. Тезисы докладов девятой республиканской конференции по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем. Одесса 1969г.
3. Раствога, Гупта. Ракетная техника и космонавтика 1969, 7,3.
4. Газификация и пиролиз топлив. Сб. статей. Из-во Наука 1964г.
5. G. J. Gibbs and H. F. Calcutt. *J. of Chem and Eng Data* 1959, V4, N3
6. В.В. Евдокимов, Н.Н. Бахман ФГВ 1969, 4.