ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 2 (2004) С. 330-337

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 2 (2004) P. 330-337

УДК 665.7.035.9

ISSN 1729-4428

Г.О. Сіренко, Н.І. Луцишин

Вплив лінійних перфторполіефірів на автокаталітичний розклад перхлорату амонію та дослідження їх суміші на чутливість до удару і тертя

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,
вул. Галицька,201, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна,E-mail: nli@optima.com.ua

Розкритий механізм розкладу перхлорату амонію в присутності перфторполіефірів за допомогою термографічного та термогравіметричного аналізів, в результаті якого досліджено, що ПХА в присутності ПФПЕ зміщує температуру свого розкладу в сторону вищих температур, що дозволяє використовувати їх при виробництві СТРП при вищих технологічних температурах. Досліджено вплив аеросилів і органоаеросилів на сумісність ПХА з перфторполіефірами та пластичними мастилами на його основі до вибуху при ударі і терті.

Ключові слова: перхлорат амонію, перфторполіефіри, термографічний аналіз, термогравіметричний аналіз, чутливість, удар, тертя, аеросил.

Стаття поступила до редакції 19.12.2003; прийнята до друку 19.05.2004.

I. Вступ

Сумісні тверді ракетні палива (СТРП) складаються із дискретних частинок твердого окислювача і палива або із частинок окисника поміщених в масу палива. Частка окисника в масі палива складає ~ 75-80%, тому властивості окисника більше впливають на енергетичні, експлуатаційні і технологічні характеристики СТРП, чим властивості палив. В якості окисників використовуються тверді речовини, які володіють позитивним кисневим балансом та великою теплотою розкладу [1].

Тверді окисники є стійкими речовинами і розкладаються лише при нагріванні. Перегрупування і окислення атомів, які проходять при розпаді твердих окисників супроводжується виділенням тепла. Чим більше тепла виділяється при розкладі, тим легше проходить розпад окисника. Виділення тепла при розкладі окисника покращує енергетичні характеристики СТРП, але одночасно збільшує і їх вибухонебезпечність, чутливість до механічної дії – ударів, тертя і ін [1]. Наприклад перхлорат амонію у спресованому вигляді може вибухати від удару, при підвищеному тиску – спокійно горіти без палива, а при тиску 150 ат і при нагріванні горіння перхлорату амонію переходить у вибух [1,2].

Найпоширенішим окисником є перхлорат амонію. Не дивлячись на його відносно невелику ефективність (вміст вільного кисню 34%) більше 80% рецептур СТРП розробляється на його основі. Переваги перхлората амонію перед іншими окисниками заключається в тому, що він має найбільш сприятливу невисоку температуру розкладу і велику теплоту розкладу; розкладається тільки на газоподібні продукти, які мають невелику молекулярну масу, володіє малою гігроскопічністю, доступний і дешевий [1].

У виробництві СТРП на технологічному обладнанні ведеться підготовка до переробки порошку окислювача. Вузли тертя обладнання цих операцій змащуються рідкими і пластичними вуглеводневими та мінеральними мастилами. Попадання порошку окисника NH_4ClO_4 та інші (за розміром частинки d = 5-100 мкм) в ці вузли, або видавлювання мастила через контактні щілини, в умовах тертя чи удару, особливо при високих технологічних температурах, створює вибухо-небезпечну ситуацію.

Найбільш поширеними синтетичними мастильними матеріалами, які застосовують при контакті з агресивними середовищами в тому числі з рідкими окисниками є перфторполіефіри (ПФПЕ) та пластичні мастили на їх основі [3-5], які володіють інертними, термічними, термоокисними властивостями.

Тому метою досліджень було з'ясувати механізм розкладу ПХА та чутливість його до удару і тертя, а також дослідити вплив ПФПЕ на розклад ПХА.

Відомо, що стійкість мастильних рідин та пластичних мастил на основі ПФПЕ до окислювачів досліджуються відносно кисню, хлору та інших

хімічно-активних газів [6], оскільки мастила, які застосовуються у вузлах тертя реактивних і турбореактивних двигунів, повинні бути стійкими до палива і окислювачів, у тому числі і рідкого кисню [4]. Тому найбільше досліджень спрямовано на з'язування стійкості мастил до кисню (рідкого чи газоподібного).

Так, дослідженнями [7] було виявлено поведінку розгалужених перфторполіефірів (ПФПЕ) різної в'язкості в рідкому кисні при високому тиску і високій температурі, зокрема була визначена залежність стабільності ПФПЕ по відношенню до кисню від молекулярної ваги, і досліджено максимально допустиме значення тиску кисню, яке складає 9,1 кПа при 523 К. Також виявлені пластичні композиції, які досліджувались відносно рідких окисників, зокрема фірмою "Du Pont de Nemours" запатентовані мастила на основі ПФПЕ різної будови з температурою застигання нижче 283 К (250 і 239 К), загущених фторованими кополімерами етилену і пропілену (ФЕП) [4]. Мастила, що стійкі до кисню при випробуваннях за ASTMD 942 (падіння тиску кисню за 600 год. при 372 К не спостерігається), витримують удар рідкого O_2 і N_2O_2 при випробуваннях за методом USAF Spec Bull, 527. Мастило на основі ПФПЕ, що було загущене тефлоном [8], відрізняють достатньо висока механічна і хімічна стабільність, а також висока інертність до газу кисню при температурі 366 К і тиску 52,7 МПа в умовах ударних навантажень. Для пластичних мастил, загущених ПТФЕ чи ФЕП, характерні інертність до сильних окислювачів таких як фтор, хлор, кисень, а також до дії кислот, лугів, розчинників [9].

В той же час стійкість мастильних рідин і механізм їх взаємодії з твердими окислювачами зовсім не вивчений, особливо взаємного впливу лінійних ПФПЕ, які є більш хімічно стійкішими ніж розгалужені до перхлорату амонію (ПХА).

II. Методика експерименту і результати

Термографічним методом досліджували ПХА (розмір частинок 25-50 мкм), лінійний перфторполіефір марки ПЕФ-240, температура кипіння цієї фракції вище 513 К при тиску 1 мм. рт. ст., кінематична в'язкість при 293 К становить 400-700 сСт зі ступенем полімеризації ~ 20-60 та ПЕФ-180 температура кипіння цієї фракції вище 453 К при тиску 1 мм. рт. ст., кінематична в'язкість при 293 К становить 200-350 сСт зі ступенем полімеризації ~15-60 та суміші ПХА та ПФПЕ або пластичні мастила на їх основі (у співвідношенні 70:30), загущених аеросилом А-300 з питомою поверхнею 300 $м^2/г$ та органоаеросилу: бутасилу Б-1 – аеросил А-300, модифікований бутиловим спиртом, пластичне мастило ВНИИ НП-280: ПЕФ-180/60, який загущений 2-3% органосилікагелем (силікагель, модифікований триметилтрихлорсиланом та трибутилтрихлор-силаном) або фтортеломером, ВНИИ НП-282: ПЕФ-180, який загуснутий 2-3% органосилікагелем (силікагель, модифікований триметилтрихлор-силаном та трибутилтрихлор-силаном), ВНИИНП-233: ПЕФ-240, який загуснутий 2-3% фтортеломера з добавкою 1,5-3% $NaNO_2$, ВНИИНП-275: ПЕФ-240, який загуснутий 2-3% слікагеля або аміліна. ПМ-1 –пластичне мастило на основі калієвого рідкого скла + {$nK_2O*mSiO_2$+стеарат алюмінію + MoS_2}, ПМ-2 – пластичне мастило на основі рідкого скла + {$nK_2O*mSiO_2$ + стеарат алюмінію + MoS_2 + фталаціанін міді}, АЛСМ-1 – пластичне мастило на основі поліорганосилоксана (полідиетилсилоксан, загущений стеаратом алюмінію) – близький аналог пластичного мастила на основі ПФПЕ. Термографічні дослідження проводили на ПХА і його суміші з ПФПЕ на дериватографі марки Ф. Паулік-І. Паулі-Л. Ерден при нагріванні зразків зі швидкістю 6-7^0/хв.

Для дослідження чутливості суміші мастил на основі ПФПЕ і порошку окисника до механічної дії оцінювали по удару на копрі Каста вантагою при ударі 50 і 100 Н (оцінювали висоту падіння вантаги і кількість вибухів) і кількості вибухів на приладі для тертя К-44-Ш при нормальному навантаженні від I80 до 570 МПа на індентор із сталі I0XI8H9T (d = 5 мм) при ковзанні по пластині із сталі I0XI8H9T.

З метою безпеки досліджень висоту падіння вантаги на копрі обмежували 300 мм, товщину стінки коваделки вибирали не менше 40 мм, нормальне навантаження при терті обмежували 570 МПа, а наважка ПХА не перевищувала 2,2 г.

Розмір частинок основної фракції ПХА сильно впливає на чутливість до удару і тертя, у зв'язку з чим в дослідах застосували ПХА з основною фракцією 25-50 мкм (~ 80%). Чутливість ПХА до удару і тертя залежать від номера технологічної партії, тому випробування проводили для кожної партії окремо. Кількість повторних дослідів для даного зразка становило 25. Реєстрували висоту h_0 (мм) скидання вантаги, починаючи з якої не викликає жодного вибуху, та висоту h_1 (мм), скидання з якої вантаги викликає початок вибухів (1-5 вибухів, що відповідало 4, 8, 12, 16, 20 відсоткам вибухів). Відмивку робочих поверхонь здійснювали фреоном-113.

III. Термографічний і термогравіметричний аналізи

Для досліджень термічного розкладу були використані ПФПЕ лінійної структури, марки ПЕФ-240, ПХА та суміш ПХА+ПЕФ-240 (70:30). ПФПЕ марки ПЕФ-240 отримані синтезом яких заснований на вільнорадикальному механізмі – прямій низько-температурній реакції під дією УФ-випромінювання. Перфторполіефіри одержують на основі гексафторпропілену шляхом фотохімічної кополімеризації з киснем і подальшим прямим

фторуванням з утворенням речовини із загальною формулою:

$$R–(C_3F_6O)p-R' \quad (1)$$

Перхлорат амонію (ПХА) – твердий окисник, компонент вибухових речовин, входить в склад СТРП. ПХА являє собою безколірну кристалічну речовину, з густиною 1950 кг/м^3. Коефіцієнти переломлення кристалів складають 1,4824 1,4828 і 1,4868, а молекулярна рефракція рівна 17,22 см^3. Розчинність г/100г H_2O складає 24,922; ΔH^0 = -290,87 кДж/моль. В промисловому виробництві перхлорату амонію в якості вихідної сировини використовують перхлорат натрію, аміак і соляну кислоту, або диоксид вуглецю [10]:

$$NH_3 + HCl + NaClO_4 \rightarrow NH_4ClO_4 + NaCl, \quad (2)$$

$$NH_3 + H_2O + CO_2 + NaClO_4 \rightarrow NH_4ClO_4 + NaOH. \quad (3)$$

Для того щоб розкрити механізм розкладу твердого перхлорату амонію, і розглянути як впливають перфторполіефіри на цей механізм, було знято термограми чистого ПХА (рис. 1), ПЕФ-240 (рис. 2) і ПЕФ-240+ПХА (70:30) (рис. 3).

За літературними даними [10] розклад перхлорату амонію розпочинається при 423 К і завершується при 723 К автокаталітичним процесом, а у разі сприятливих умов – вибухом. Для з'ясування механізму розкладу ПХА зняли термограму ПХА (рис. 1).

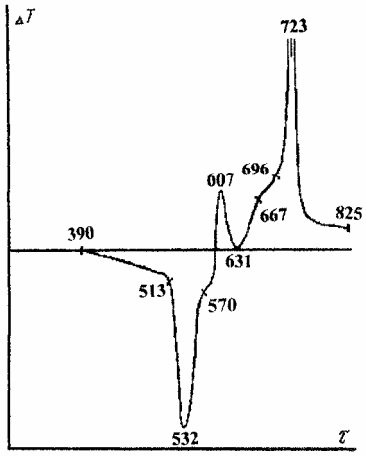

Рис. 1. Термограма чистого перхлорату амонію.

Отже, з термограми ПХА (рис. 1) видно, що розклад окисника, приблизно розпочинається ~ 400 К і проходить з помітною швидкістю. Далі спостерігається викривлення термографічної кривої, що в межах температур 390-513 К відповідає повільній втраті маси, а, головне, зміні теплопровідності і теплоємності ПХА. Наступна фіксована точка спостерігається при 513 К – це температура переходу ромбічної модифікації ПХА в кубічну, яка характеризується поглинанням тепла, зниженням швидкості розпаду [11,12] і вважається початком ендоефекту I.

За літературними джерелами [11-13] можна стверджувати, що розклад перхлорату амонію починається з дисоціації її на аміак і хлорну кислоту. Причому частина аміаку випаровується, а частина приймає участь у реакціях з подальшими продуктами розкладу як ПХА так і хлорної кислоти [11,12]. Ці процеси можна представити рівняннями:

$$NH_4ClO_4 \rightleftharpoons NH_3 + HClO_4. \quad (4)$$

$$ClO_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO_2 + HClO_3; \quad (5)$$

$$(HClO_3)\ HClO_2 + NH_4^+ \longrightarrow NH_3OH^+ + HClO_2\ (HClO)$$

$$\longrightarrow HNO + H_2O + H+ + HClO\ (HCl); \quad (6)$$

$$2HNO \longrightarrow H_2O + N_2O; \quad (7)$$

$$HClO + HCl \longrightarrow H_2O + Cl_2. \quad (8)$$

Проте загальновідомим вважається, що при розкладі хлорної кислоти утворюються проміжні продукти з дуже високою реакційною здатністю, що можна очікувати їх швидку взаємодію з ПХА. Хлорна кислота розкладається набагато швидше в присутності ПХА, що пояснюється гетерогенною природою каталізу [12]. Наявність при цих процесів продуктів термолізу ПХА, таких як Cl_2, ClO_2, HOCl, N_2O, NH_3, $HClO_4$, HCl підтверджується експериментальними даними [14] виходячи з яких можна вважати, що на ранніх стадіях розпаду продукти термолізу ПХА можуть утворюватись за схемою:

Розрахунок показує, що в умовах досліду (за розпадом парів хлорної кислоти в присутності ПХА) ступінь заповнення кислотою поверхні солі не повинна перевищувати 10% [12].

$$NH_4ClO_4 \overset{1}{\rightleftharpoons} NH_3.....H.....ClO_4 \overset{2}{\rightleftharpoons} NH_4^+ + HClO_4$$

$$\downarrow 3 \quad (9)$$

$$Cl_2, HCl, HClO$$

Згідно з даними [12], центри реакції виникають лише на глибині ~ 3 мкм у місцях з підвищеною щільністю дислокацій, а розвиток процесу розпаду ПХА супроводжується розмноженням дислокації поблизу зростаючої зони розкладання. Можна стверджувати за проведеними дослідами, що розкладання хлорної кислоти починається в порівняно невеликій кількості потенційних центрів, кількість яких істотно не змінюється з введенням кислоти чи утворенням її при розпаді. Отже, на поверхні ПХА може сорбуватись, а згодом розкладатись і взаємодіяти з її поверхнею лише ~ 10% хлорної кислоти. Тому подальші процеси, які можуть проходити з несорбованою хлорною кислотою, за [15] вважаються такими, що кислота випаровується з поверхні ПХА, причому цей процес проходить з поглинанням енергії ззовні. Тому на термограмі в інтервалі температур від 513 до 570 К цей процес відбивається глибоким ендоефектом I з піком при 532 К. Причому за Шумахером [10] зафіксований розклад ПХА саме за цих температур, і вказано, що при температурі нижче 563 К розкладається (дисоціює) ~28-30% ПХА, а оскільки

лише 10% поверхні її може сорбувати хлоратну кислоту, тому цілком ймовірна є випаровування $HClO_4$. А також при температурі нижче 573 К ПХА розкладається за рівнянням [1,10]:

$$4NH_4ClO_4 \rightarrow 2Cl_2 + 3O_2 + 8H_2O + 2N_2O. \qquad (10)$$

Загальний тепловий ефект цієї реакції складає ΔH = -442,875 кДж/моль, $\Delta H[CI_2] = 0$, $\Delta H[O_2] = 0$, $\Delta H[H_2O(г)]$ = -241,825 кДж/моль, $\Delta H[N_2O(г)]$ = -81,55 кДж/моль.
Тому в межах 513-570 К спостерігається глибокий ендоефект I з піком при 532 К, який підсилюється ще випаровуванням непрореагованої хлорної кислоти.

При температурах 573-630 К спостерігається екзоефект I з піком при 607 К (рис. 1). В цих температурних межах виділення невеликої кількості тепла (ΔH =+49,085кДж/моль) пов'язано з переходом оксиду азоту (I) в оксид азоту (II) ($N_2O \rightarrow 2NO$), $\Delta H[NO_г]$ = -89,860 кДж/моль, оскільки при температурі вище 623 К перхлорат розкладається з виділенням оксиду азоту (II) за таким рівнянням [1]:

$$2NH_4ClO_4 \rightarrow Cl_2 + O_2 + 4H_2O + 2NO \qquad (11)$$

При 623 К розклад ПХА відрізняється від розкладу при 573 К лише виділенням оксиду азоту (II). Тому логічно було б пов'язати екзоефект I з перетворенням N_2O в NO, яке проходить з виділенням тепла.

Загальний тепловий ефект реакції розкладу ПХА вище 623 К складає (ΔH = -303,93кДж/моль), тобто в температурному інтервалі 620-690 К спостерігається ендоефект II з піком при 631 К. Проте за таких високих температур поверхня ПХА активована і більшу частину газів сорбує на своїй поверхні і таким чином ендоефект II в цьому проміжку температур не є дуже глибоким.

При температурі вище 673 К зароджується процес автокаталітичного розкладу ПХА. За літературними даними [10], при температурі 698 К розклад ПХА проходить за рівнянням:

$$10NH_4ClO_4 \rightarrow 2{,}5Cl_2 + 2N_2O + 2{,}5NOCl + HClO_4 + 1{,}5HCl + 18{,}75H_2O + 1{,}75N_2 + 6{,}375O_2 \qquad (12)$$

В даному випадку причиною зародження автокаталітичної реакції розкладу ПХА є висока температура (вище 673 К) і сполуки які б могли бути ініціаторами зародження ланцюгової реакції [16,17], а саме:

$$Cl_2 \rightarrow Cl^{\cdot} + Cl,^{\cdot} \qquad (13)$$
$$O_2 \rightarrow O^{\cdot} + O,^{\cdot} \qquad (14)$$
$$N_2 \rightarrow N^{\cdot} + N,^{\cdot} \qquad (15)$$
$$NOCl \rightarrow N^{\cdot} + O^{\cdot} + Cl. \qquad (16)$$

Автокаталітичний розклад (екзоефект II), зафіксований з початком при 667 К (повільно), 696 К (стрімко) і піком при 723 К, як видно з термограми (незавершеність піку), при цьому виділяється значна кількість тепла.

Оскільки наші дослідження направленні на з'ясування впливу ПФПЕ на розклад ПХА, тому доцільним було б розглянути термограми перфторполіефіру і суміші ПФПЕ + ПХА (70:30).

За [5] розклад ПФПЕ розглядають як темроокислювальну деструкцію, яка супроводжується випаровуванням низькомолекулярних продуктів розкладу, і залежить від хімічної будови і, як правило, перевищує 633 К. При розкладі ПФПЕ розриваються в першу чергу найбільш слабкі звязки С-С і С-О з утворенням газоподібних продуктів при температурі, що перевищує 723 К за рівнянням:

$$2(C_3F_6O)_n \xrightarrow{723\ K} nCOF_2 + nCF_3COF + nC_3F_6 \qquad (17)$$

Так, із термограми ПЕФ-240 (рис. 2) видно, що при температурі вище 600 К розклад ПЕФ-240 починає йти з помітною швидкістю.

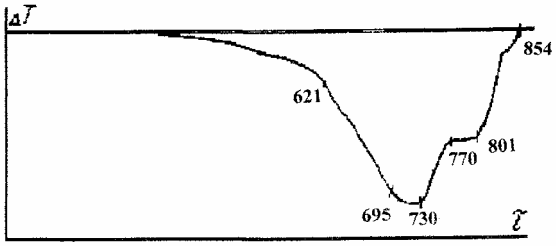

Рис. 2. Термограма перфторполіефіру ПЕФ-240.

Чим вища температура, тим швидше йде розклад, причому одночасно дещо змінюється склад продуктів розкладу (проходить термоокислювальна деструкція). Із даного рисунку видно, що ПЕФ-240 містить декілька глибоких ендопіків з початковою температурою 621 К, ендопіком I при 695-730 К та ендопіком II при 770-801 К. Це дає підстави стверджувати, що при взаємодії ПЕФ-240 і ПХА буде проходити накладання ендоефектів ПФПЕ в цих температурних межах на фазові переходи і процеси розкладу ПХА.

Широка ділянка ендоефектів ПЕФ-240 при 621-801 К підсилює перекриття ендоефекту II і зменшує екзоефекти I і II, які спостерігаються при розкладі ПХА, спостерігається на термограмі суміші ПХА+ПЕФ-240 (70:30) (рис. 3).

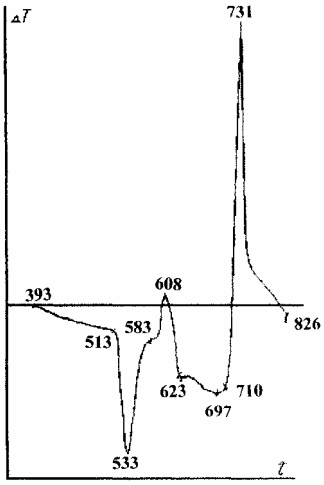

Рис. 3. Термограма суміші ПХА+ПЕФ-240 (70:30).

При взаємодії ПХА + ПЕФ-240 (70:30) (рис. 3) спостерігаються незмінність в інтервалі температур 393 до 513 К і ендоефекту I (513-583 К) з піком 533 К. Екзоефект I, початок якого зміщений на 13 К, а пік на 1 К в сторону менших температур, зменшується по висоті і звужується, найімовірніше при накладанні ендоефекту чистого ПФПЕ. Далі проходить зміщення термоефектів в сторону високих температур: ендоефекту II в межах 620-710 К з піками 623, 670, 710 К. Як видно з рис.3 цей пік дещо поглиблюється та роширюється на 79 К. Поява додаткових ендоефектів в ділянці температур при 623-710 К, відповідає інтенсивностям термоокисного та термічного процесам деструкції ПЕФ-240 (рис. 2). Відносно автокаталітичного розкладу, то його початок зміщений з 667-696 К до 710 К (стрімко) на 14 К, а пік 731 К – на 8 К в сторону вищих температур. Причому пік автокаталітичного розкладу не тільки зміщується в цю високотемпературну область, а й зменшується по висоті. Це означає, що навіть при сприятливих умовах автокаталітичний розклад ПХА в присутності ПФПЕ не набуде вибухового стану. Як видно з термограми (рис. 3), тепловий ефект реакції розкладу ПХА в присутності ПФПЕ зменшується, що є позитивним при переробці окисника, вузли тертя обладнання яких змащуються мастильними матеріалами на основі ПФПЕ.

Для того, щоб побачити в динаміці як змінюється втрата маси ПХА і ПХА в присутності ПЕФ-240 з підвищенням температури провели динамічний термогравіметричний аналіз ($v = 5\text{-}6^0$/хв). Втрата маси ПХА в присутности ПЕФ-240 перерахована на чистий ПХА.

У результаті експерименту одержали таку залежність (рис. 4), з якої можна відзначити, що ПЕФ-240 має позитивний вплив на зміну маси речовини з підвищенням температури. Втрата маси чистого ПХА і ПХА у присутності ПЕФ-240 однакова, за початковими і кінцевими параметрами, а саме: починається при 513 К і закінчується при 719-723 К , проте у цих температурних межах (513-709 К) втрата маси чистого ПХА і ПХА в присутності перфторполіефіру дещо відрізняються. А саме окисник при наявності ПФПЕ за однакової температури втрачає менше своєї маси ніж в чистому вигляді.

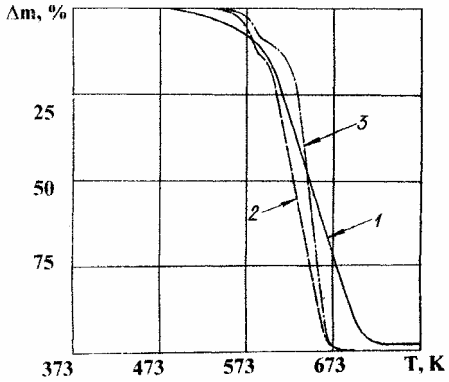

Рис. 4. Динамічний термогравіметричний аналіз ПЕФ-240 (1), ПХА (2) і ПХА в присутності ПЕФ-240.

При 609 К чистий ПХА втрачає 25% від своєї маси, а ПХА в присутності ПЕФ-240 лише 12%, що в 2,1 рази менше, а при температурі 629 К втрата маси ПХА складає 50%, притому що ПХА в присутності ПЕФ-240 лише 21%, що в 2,4 рази менше; при температурі 646 К втрата маси ПХА складає 75%, а ПХА в присутности ПЕФ-240 всього 47%, що в 1,6 рази менше.

IV. Чутливість перхлорату амонію до удару і тертя

Отже, доцільним є використання в якості базової оливи перфторполіефірів для створення мастильних матеріалів, які б змащували вузли тертя обладнання по переробці перхлорату амонію. На основі ПФПЕ створюють пластичні мастила з додаванням загущувача, який б мав високу загущувючу здатність, такий як аеросили та органоаеросили. Важливе значення при переробці перхлорату амонію має чутливість його при контакті з мастильним матеріалом. Тому нами досліджувалась суміш ПХА та мастила на основі ПФПЕ на чутливість до удару і тертя.

Для визначення найбільш чутливої суміші до тертя і удару використовували співвідношення 70:30 і 90:10, оскільки, розглянувши результати випробувань по тертю відомих мастильних матеріалів [6] виявилось, що найбільш чутливим співвідношенням є співвідношення 90:10.

У першій серії дослідів для експерименту по визначенню чутливості до тертя ПХА та суміші на основі ПФПЕ було взято рідини ПЕФ-180 та ПЕФ-240, а також пластичні мастила: ВНИИ НП-282, ВНИИ НП-233, суміші ПЕФ-240 з 4% аеросилу А-300 або бутосилу Б-1. Аналізом експериментальних даних (табл. 1) виявлено, що всі добавки зменшують чутливість ПХА до тертя, при цьому найбільший ефект спостерігається для суміші з ПЕФ-240 + 4% А-300: питоме навантаження, що викликає 0% вибухів, складає 254 МПа, а питоме навантаження, що викликає початок вибухів складає 303 МПа. Найменші чутливості ПХА до тертя виявились у суміші з ПЕФ-240 + 4%бутосилу, ВНИИНП-282 і ВНИИНП-233. Їхні питомі навантаження, що викликають вибухи складають однакове значення 218 при 0% вибухів і 254 МПа на початок вибухів, але найбільш точно цей показник визначено для суміші ПХА:ВНИИ НП-233, оскільки для неї відсоток вибухів складає 8% на відміну від двох інших компонентів, в яких відсоток вибухів склав лише 4%.

Для визначення найбільш чутливої суміші до тертя використали в якості загущувача пластичного мастила на основі ПФПЕ: аеросил А-300, бутосил Б-1, ПМ-1 і ПМ-2 (у співвідношенні ПХА:добавки 90:10) та для порівняння використано пластичне мастило на основі поліорганосилоксана АЛСМ-1 у співвідношеннях 70:30 і 90:10.

Результати дослідження чутливості ПХА до

Таблиця 1

Чутливість ПХА і його сумішей з пластичними мастилами до тертя

№ п/п	Суміш	Співвідношення ПХА: суміші	Тертя		
			p_o, МПа	p_1, МПа	% вибухів
Партія ПХА № 1					
1	ПХА	100: 0	157	182	8
2	ПХА+0,2%А-300	100: 0	109	127	8
3	{ПХА+0,2%А-300} : ПМ-1	90: 10	127	157	8
4	{ПХА+0,2%А-300} : ПМ-2	90: 10	157	182	4
5	ПХА: АЛСМ-1	90: 10	182	218	8
6	ПХА: АЛСМ-1	70:30	254	303	8
Партія ПХА № 2					
7	ПХА	100: 0	157	182	8
8	ПХА: ПЕФ-240	90: 10	182	218	4
9	ПХА: ПЕФ-240 + 4%А-300}	90: 10	254	303	12
10	ПХА:{ ПЕФ-240 + 4% бутосила }	90: 10	218	254	4
11	ПХА:ВНИИНП-282	90: 10	218	254	4
12	ПХА: ВНИИНП-233	90: 10	218	254	8

Таблиця 2

Чутливість ПХА і його сумішей з перфторполіефірами і пластичними мастилами до удару

№ п/п	Суміш	Співвідношення ПХА: суміші	Удар		
			h_o, мм	h_o, мм	% вибухів
Партія ПХА № 1					
1	ПХА	100: 0	25	50	8
2	ПХА+0,2%А-300	100: 0	25	50	4
3	{ПХА+0,2%А-300} : ПМ-1	90: 10	25	50	4
4	{ПХА+0,2%А-300} : ПМ-2	90: 10	50	75	8
5	ПХА : АЛСМ-1	90: 10	25	50	20
6	ПХА : АЛСМ-1	70:30	400	500	8
Партія ПХА № 2					
7	ПХА	100: 0	50	75	8
8	ПХА: ПЕФ-240	90: 10	75	100	4
9	ПХА:{ ПЕФ-240 + 4%А-300}	90: 10	100	125	12
10	ПХА:{ ПЕФ-240 + 4% бутосила }	90: 10	75	100	4
11	ПХА:ВНИИНП-282	90: 10	125	150	4
12	ПХА: ВНИИНП-233	90: 10	175	200	8
Партія ПХА №3					
1	ПХА	100: 0	25	50	16
2	ПХА: ПЕФ-180	90: 10	50	75	4
3	ПХА: ПЕФ-240	90: 10	50	75	8
4	ПХА:ВНИИНП-280	90: 10	75	100	8
5	ПХА:ВНИИНП-282	90: 10	75	100	8
Партія ПХА №4					
1	ПХА	100: 0	50	75	16
2	{ПХА + 0,2%А-380}	100: 0	75	100	12
3	ПХА: ПЕФ-240	90: 10	100	125	12
4	ПХА:ВНИИНП-275	90: 10	75	100	8
5	ПХА: {ПЕФ-240 + 4%А-380}	90: 10	125	150	4
6	ПХА: {ПЕФ-240 + 4%А-380 + 7%KNO_2}	90: 10	150	175	8

тертя, де характеристиками є питоме навантаження p_o, МПа, що викликає 0% вибухів і питоме навантаження p_1, МПа, що викликає початок вибухів, певною мірою відбивають і результати чутливості ПХА і до удару (табл. 2), але є специфічні ефекти:

- добавка 0,2% аеросилу до ПХА і пластичного мастила на основі рідкого скла, яке внаслідок взаємодії з ПХА утворює $KClO_4$ і кремнегель, що

призводять до збільшення чутливості ПХА до тертя, що пов'язане з тим, що ці матеріали є м'якими абразивами до металічних суміжних поверхонь і підвищують температуру контакту, що й спричиняє зниження чутливості;

- позитивний вплив фталоціаніну міді на зниження чутливості ПХА до тертя;

- значне зменшення чутливості ПХА до тертя в присутності мастил на основі поліорганосилоксана АЛСМ-1 (при співвідношеннях ПХА: мастило – 70:30 і 90:10) ймовірно пов'язано із зниженням коефіцієнта тертя і, відповідно, зниженням температури контакту.

Отже, найкраще використовувати мастильний матеріал ПЕФ-240, загуснутий теломером, органосилікагелем або аеросилом А-300, як такі, що не підвищують чутливість ПХА до тертя.

Для експерименту по чутливості ПХА і ПХА з домішками було взято рідину ПЕФ-240 та пластичні мастила на її основі ВНИИ НП-282 і ВНИИ НП-233. Аналізуючи експериментальні дані (табл. 2), виявилось, що найменш чутливим до удару компонентом суміші ПХА є ВНИИ НП-233 – пластичне мастило на основі ПЕФ-240 і фтортеломеру: висота падіння вантаги, що викликає 0% вибухів складає 175 мм (для ПХА – 50 мм), а висота падіння вантаги, що викликає початок вибухів (8%) складає 200 мм (для ПХА – 75 мм). Найбільш чутливими компонентами суміші з ПХА виявились ПЕФ-240 та суміш ПЕФ-240 + 4%бутосила. Їхня висота падіння вантаги, що викликає вибухи однакова і складає при 0% вибухів 75 мм і при 4% початку вибухів – 100 мм. Для суміші ПХА з пластичними мастилами на основі пефторполіефіру ПЕФ-180 і органосилікагеля ці співвідношення становлять 125 мм і 150 мм при 4% числі вибухів. І навпаки, якщо силікагель або аеросил не містять на поверхні органічних груп, то ефект зниження чутливості ПХА до удару при контакті з сумішшю ПФПЕ, загущеного цими порошками зростає: так для суміші ПХА : (ПЕФ-240+4%А-300) висота падіння вантаги, що не викликає вибухів, дорівнює 100мм (для ПХА 50 мм) і висота, що викликає початок вибухів, дорівнює 125 мм при 12% числі вибухів для ПХА 75мм при 8% числі вибухів (табл. 2).

Для партії ПХА №3 в присутності 10% ПЕФ-180 і ПЕФ-240 на 50-100% зменшує чутливість ПХА до удару, а введення до ПЕФ-180 наповнювачів доводить цей показник до 100-200% (табл. 2).

Для партії ПХА №4 присутність 10% ПЕФ-240 на 67-100% зменшує чутливість ПХА до удару. Введення 4% аеросилу А-380 до ПЕФ-240 (0,4% по відношенню до ПХА) доводить цей показник до 100-150%, а введення 4% А-380 (0,4% по відношенню до ПХА) та 7% KNO_2 (0,7% по відношенню до ПХА) – до 133-200% (табл. 2).

Різний відсоток вибухів, що викликають початок вибухів при падінні вантаги, пояснюється ймовірним характером ініціювання вибухів від удару, разом з тим зменшення цього числа від 16% для ПХА до 4-8% для сумішей теж додатково характеризує зменшення чутливості ПХА до удару в присутності ПФПЕ або пластичних мастил на їх основі.

V. Висновки

Обґрунтовано механізм розкладу перхлорату амонію методом термографічного аналізу, в результаті якого з'ясовано, що розклад починається вище 400 К: при 513 К спостерігається перехід з однієї кристалічної модифікації ромбічної в кубічну. При температурі нижчій 570 К в області температур 513-570 з піком 532 К спостерігається ендоефект (ΔH = -442,875 кДж/моль), який плавно переходить в екзопік у 607 К (ΔH = +49,085 кДж/моль), пов'язаний з переходом N_2O в NO. При температурі вище 620 К тепловий ефект реакції складає (ΔH = -303,93 кДж/моль) і спостерігається ендоефект з піком в 631 К. При температурі вище 700 К зароджується процес автокаталітичного розкладу з піком в 723 К, при цьому виділяється значна кількість тепла, яка при сприятливих умовах може призвести до вибуху.

Розкритий механізм розкладу перхлорату амонію в присутності перфторполіефірів за допомогою термографічного та термогравіметричного аналізів, в результаті якого з'ясовано, що ПХА в присутності ПФПЕ зміщує початок свого розкладу в високотемпературну сторону на 14 К, а пік на 8 К, що дозволяє використовувати їх при виробництві СТРП при вищих технологічних температурах.

Досліджено вплив аеросилів і органоаеросилів на сумісність ПХА з перфторполіефірами та пластичними мастилами на його основі до вибуху при ударі і терті та з'ясовано, що найбільш небезпечною сумішшю є пластичне мастило ВНИИ НП-233 у співвідношенні з перхлоратом амонію 90:10. Найефективнішим є використання мастильного матеріалу ПЕФ-240, загущеного фтортеломером, органосилікагелем або аеросилом А-300, як такі, що не збільшують чутливість ПХА до удару і тертя.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної і теоретичної хімії;
Луцишин Н.І. – аспірант кафедри прикладної і теоретичної хімії.

[1] А.И. Григорьев *Твердые ракетные топлива.* Химия, М. 115 с. (1969).
[2] А.П. Глазкова, О.К. Андреев. О влиянии природы горючего и катализаторов на горении смесей на основе перхлоратов аммония и калия // *Горение и взрыв,* М., Наука, 839 с. (1972).

[3] В.Г. Мельников, Т.В. Попкова, Л.Б.Капустина. Новые фторированные жидкости как основа смазочных материалов //*Химия и технология топлив и масел*, **7**, сс.35-38 (1990).
[4] В.Г.Мельников, М.Б.Бакалейников, Т.В.Попкова, Р.Г.Платонова. Зарубежные пластические смазки, стойкие к агрессивным средам //*Химия и технология топлив и масел*, **10,** сс.38-39 (1991).
[5] В.Г.Мельников, Т.В.Попкова, Л.Б.Капустина, М.В.Доброва. Перфторполиэфиры как основа смазочных материалов/ //*Химия и технология топлив и масел*, **4**, сс.36-38 (1990).
[6] Н.І. Луцишин. Перфторполіефіри і їх ефективність в порівнянні з термостійкими синтетичними рідинами як основа для мастильних матеріалів // *Вісник Прикарпатського університету імені Василя Стефаника*, **3,** сс.103-116, (2002)
[7] D.Sianesi, V.Zamboni, R.Fontanelli, M.Binaghi. Perfluoropolyethers: their physical properties and behaviorr at high and low temperatures // *Wear*, 18, pp. 85-100 (1971).
[8] F.T. Skehan // *Spokesman*., **34**(7), p.252-259 (1970).
[9] В.Г.Мельников, М.Б.Бакалейников, Т.В.Попкова, Л.Б.Капустина. Зарубежные пластические смазки на основе перфторполиэфиров //*Химия и технология топлив и масел*, **8**, сс.36-38 (1991).
[10] И.Шумахер. *Перхлораты.* Химия, М. 259с. (1969).
[11] Ю.П. Савинцев, Т.В.Мулина, В.В.Болдырев. О механизме низкотемпературного термического разложения перхлоата амония // *Горение и взрыв*. Наука, М. 839с. (1972).
[12] В.А.Коробан, Б.С.Светлов, В.М.Чугункин. Реакции низкотемпературного превращения перхлората аммония // *Горение и взрыв*. Наука, М. 839с. (1972).
[13] В.К.Боболев, И.А.Карпухин, В.А.Теселкин Роль химического взаимодействия компонентов при возбуждении взрыва ударом в смесях перхлората аммония и горючего // *Горение и взрыв*. Наука, М. 839с. (1972).
[14] Г.К.Клименко, Е.И.Фролов. Особенности начальных стадий низкотемпературного разложения перхлората аммнония // *Горение и взрыв*. Наука, М. 839с. (1972).
[15] Г.Б.Манелис, В.А.Струнин. Механизм горения аммониевых и гидразониевых солей // *Горение и взрыв*. Наука, М. 839с. (1972).
[16] Н.М.Эмануель, А.Л.Бучаченко. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. Наука, М., 367с. (1988).
[17] Е.Т.Денисов. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Химия, Л.288 с. (1990).

H. Sirenko, N. Lutsyshin

The Influence Linear Perfluorpolyethers on Avtocatalitical Disintegration of Perchloric Ammonia and Research of Their Mix on Sensitivity to Impact and Friction

'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: nli@optima.com.ua

The mechanism of disintegration perchloric ammonia at presence perfluorpolyethers in with the help termographic and thermogravymetres of the analyses is investigated, as a result of which is investigated, that perchloric ammonia at presence perfluorpolyethers displaces temperature of disintegration perchloric ammonia in the party of maximum temperatures, which permits to use them with maximum technological temperatures. The influence aerosyl and organoaerosyl in on compatibility perchloric ammonia with perfluorpolyethers and plastic lubricant oils on its basis to explosion is investigated with impact and friction.