

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 12

ДЕКАБРЬ — 1969 г.

ТОМ XXXVIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 543.511 : 66.092

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РАСПАДА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

О. П. Коробейников

Рассматриваются возможности применения масс-спектрометрии для изучения кинетики и механизма распада твердых веществ. Описываются различные схемы установок и методические особенности изучения кинетики и механизма первичных и вторичных процессов при распаде твердых веществ. Анализируются их преимущества и недостатки.

Формулируются условия, позволяющие проводить эксперимент таким образом, чтобы выяснить отдельные стороны процесса, значение которых важно для понимания механизма распада твердых веществ в целом. Показываются преимущества динамических масс-спектрометров для решения указанных задач. Излагаются наиболее существенные результаты масс-спектрометрического исследования кинетики и механизма термического распада твердых неорганических веществ, высокотемпературных реакций при разложении твердых топлив, термо- и механодеструкции полимеров иллюстрирующие возможности метода.

Библиография — 73 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2113
II. Некоторые общие методические особенности масс-спектрометрического изучения кинетики и механизма термического распада твердых веществ	2114
III. Результаты масс-спектрометрических исследований кинетики механизма распада твердых веществ	2113

I. ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометрический метод помогает получить важную информацию о составе вещества, строении молекул и их концентрации и играет существенную роль при изучении механизма сложных химических реакций, помогая обнаруживать неустойчивые промежуточные продукты — атомы и радикалы. Применению масс-спектрометрии для изучения радикалов, их реакций в газовой фазе, а также для изучения кинетики газовых реакций, посвящен ряд обзоров¹⁻³. В последнее время появилось много работ, в которых масс-спектрометрия используется для изучения кинетики и механизма термического разложения и испарения твердых веществ — ионных и молекулярных кристаллов, металлов и их окислов, а также пиролиза полимеров, углей и взрывчатых ве-

ществ. Важное значение для понимания процессов горения твердых топлив имеют работы по масс-спектрометрическому изучению кинетики и механизма высокотемпературного распада твердых топлив при температурах, близких к температурам на поверхности при их горении, а также работы по изучению воспламенения и горения твердых топлив.

II. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

При изучении кинетики и механизма термического распада твердых веществ большое значение имеет исследование начальной стадии образования и роста ядер, когда количество вещества, претерпевшего химические превращения, составляет десятые — тысячные доли процента. Применение масс-спектрометров как измерителей парциальных давлений, современные образцы которых обладают чрезвычайно большой чувствительностью (до 10^{-11} мм рт. ст. по Ar и выше), открывает большие возможности исследований в этой области. Определение состава газовой фазы с помощью масс-спектрометра позволяет судить о процессах, протекающих в конденсированной фазе. Благодаря большой чувствительности масс-спектрометров оказывается возможным исследовать с их помощью распад отдельных монокристаллов, что позволяет исключить контактное влияние кристаллов друг на друга и диффузии газов между кристаллами.

Известно, что распад многих твердых веществ (формиаты, перхлораты, нитроэфиры) происходит в несколько стадий, одни из которых протекают на поверхности твердой фазы с образованием первичных продуктов распада, последующие же, вторичные процессы, идут в газовой фазе или на поверхности раздела твердое тело — газ. Поэтому одна из важных задач состоит в отделении первичных стадий от вторичных, в их раздельном исследовании и в выявлении роли каждой из них в суммарном процессе. Для исследования только первичных стадий распада твердых веществ и исключения вторичных реакций в газовой фазе давление в реакционном сосуде должно быть достаточно низким (10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст.), чтобы длина свободного пробега молекул была значительно больше размеров реакционного сосуда. Это условие будет удовлетворено, если распад вещества проводится в ионном источнике масс-спектрометра. При этом для изучения нестабильных короткоживущих частиц, таких, как атомы, радикалы, а также молекул нелетучих при комнатной температуре веществ и агрессивных газов, разлагаемое вещество должно размещаться в непосредственной близости (на расстоянии нескольких миллиметров) от пространства ионизации. В большинстве работ по изучению механизма распада твердых веществ (полимеров, угля, ионных кристаллов, твердых топлив, окислов) это условие было выполнено.

Особо следует остановиться на способах нагрева твердых веществ. Мощными импульсными источниками быстрого нагрева служили ксеноновая лампа^{4, 5}, дуговая стражательная печь^{4, 6–8}, лазер⁹, нагреваемые электрическим током металлические пластины^{10–12} и сетка^{13–14}.

Преимущество нагрева вещества излучением состоит в отсутствии контакта между нагревателем и образцом, равномерности распределения температуры по объему образца (в случае прозрачных образцов), возможности достижения больших скоростей нагрева (до 10^6 град/сек) и высоких температур (несколько тысяч градусов в случае лазера).

Однако при таком способе нагрева трудно осуществить измерение температуры образцов. В работах ¹⁰⁻¹² малую навеску твердого вещества ($\sim 10^{-6}$ г) наносили на титановую ленту (в работах ¹³⁻¹⁴ использовали платиновую сетку), которая нагревалась электрическим током. Быстрый нагрев ленты (за 10^{-3} сек.) осуществлялся путем разряда конденсатора через ленту; одновременно для компенсации теплопотерь пропускали постоянный электрический ток. Подбором напряжения на кон-

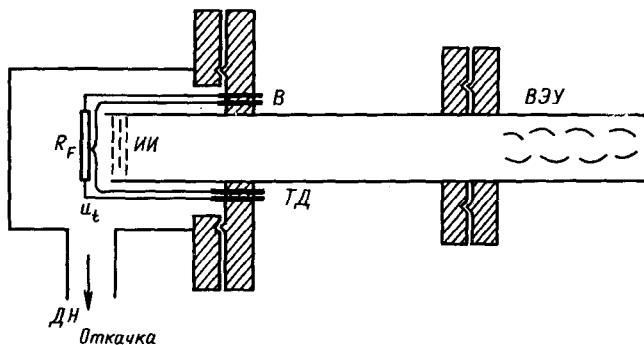


Рис. 1. Схема размещения нагревателя в ионном источнике времепролетного масс-спектрометра ¹¹. R_F — нагреватель, u_t — термопара, ИИ — ионный источник, ТД — труба дрейфа, ВЭУ — вторичный электронный умножитель, В — электрические вводы в вакуум, ДН — диффузионный насос

денсаторе и величины постоянного тока можно было добиться постоянства температуры (с точностью до $1-2^\circ$) в течение опыта. Это имеет особенно большое значение при изучении кинетики распада твердых веществ в изотермических условиях. Применение малых навесок (кристаллов и пленок толщиной в несколько микрон, находящихся в хорошем тепловом контакте с пластиной-термостатом) обеспечивает быстрый нагрев навески (миллисекунды) и малый градиент температуры по ее толщине (отличие от температуры термостата на доли градуса) при выделении или поглощении тепла в результате распада. Температуру пластины-термостата (толщина пластины 100 μ) измеряли тонкой (толщиной 5 μ) термопарой, приваренной точечной сваркой или приклейкой термостойким полимером к пластине. На рис. 1 показана использовавшаяся в работе ¹¹ схема установки для изучения кинетики изотермического распада твердых веществ с помощью времепролетного масс-спектрометра.

В работе ¹³ кинетику распада углей изучали в неизотермических условиях. Частицы угля диаметром 60 μ помещали на сетку с отверстиями диаметром 50 μ . Скорость нагрева образца была постоянной и достигала 10^3 град/сек. В отличие от ¹¹ температура образца изменялась линейно во времени. Предполагая, что реакция подчиняется кинетике первого порядка, можно было, используя данные одного опыта, найти все кинетические параметры — энергию активации и предэкспоненциальный фактор. Однако необходимость предположений о порядке реакции делает метод менее точным по сравнению с методом изучения кинетики реакций в изотермических условиях, когда непосредственно из опыта находят зависимость скорости реакции от времени. Это особенно существенно при изучении распада твердых веществ, где реакция может осложняться диффузией, а также иметь автокаталитический характер,

благодаря чему вопрос о порядке реакции становится сложным и может вообще потерять смысл.

При изучении кинетики термического распада твердых веществ, особенно при исследовании быстропротекающих процессов, становится важным вопрос о постоянной времени масс-спектрометра. Так, с помощью наиболее распространенных в физико-химических лабораториях статических магнитных масс-спектрометров можно изучать, как правило, лишь процессы, длиющиеся в течение часов, что ограничивает возможный для исследования диапазон температур. Поэтому наиболее удобны для исследования динамические масс-спектрометры: безмагнитные времяпролетные масс-спектрометры (постоянная времени 10^{-5} — 10^{-4} сек.), масс-спектрометры с постоянным магнитным и переменным электрическим полем ($\sim 10^{-2}$ сек.), квадрупольные, омегатроны и др.

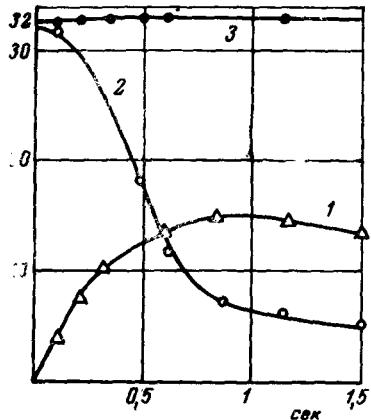


Рис. 2. Кривые зависимости от времени температуры 310° (3), интенсивности пика массы 16 (1) и скорости реакции (2) (в относительных единицах) при термическом распаде перхлората аммония в ионном источнике времяпролетного масс-спектрометра¹¹

В работе¹⁵ описаны различные типы и области применения времяпролетных масс-спектрометров.

Важная задача при изучении кинетики распада твердых веществ в ионном источнике масс-спектрометра состоит в установлении зависимости между измеряемыми интенсивностями пиков в масс-спектре и скоростями образования газов, вносящих вклад в эти пики (скоростями реакций). В случае, когда скорость реакции соизмерима со скоростью откачки, w_i , скорость образования i компонента связана с интенсивностями пиков I_i , ко-

торые пропорциональны давлениям i компонента в пространстве ионизации (если в данный пик вносит вклад лишь один компонент), следующим соотношением¹⁶:

$$w_i = A \left(\frac{dI_i}{dt} + K I_i \right)$$

где K — константа скорости откачки, A — константа пропорциональности, связанная с чувствительностью прибора.

В одном предельном случае, когда скорость откачки значительно меньше скорости реакции, это уравнение принимает вид:

$$w_i = A \frac{dI_i}{dt}.$$

В другом предельном случае, когда скорость откачки значительно превышает скорость реакции, последняя прямо пропорциональна интенсивности соответствующего пика:

$$w_i = AKI_i = BI_i.$$

В работах^{17, 18}, где исследовалась кинетика деструкции полимеров с помощью времяпролетного масс-спектрометра со стробоскопическим

преобразованием выходного сигнала (существенно повышающее чувствительность прибора¹⁹) константа B составляла $\sim 10^{11}$ молекул/сек.

На рис. 2 приведены взятые из работы¹¹ зависимости от времени температуры, интенсивности пика массы 16 и скорости реакции (все в относительных единицах), полученные при изучении термического распада перхлората аммония в ионном источнике времепролетного масс-спектрометра, когда скорость откачки и скорость реакции были соизмеримы.

При изучении кинетики и механизма распада твердых веществ при повышенных давлениях (до 1 атм), когда вторичные реакции в газовой фазе не исключены, кроме обычных трудностей количественного масс-спектроскопического анализа смесей газов (связь измеряемых интенсивностей пиков с парциальными давлениями в реакторе линейна и не зависит от состава газа лишь в случае сильного разбавления смеси инертным разбавителем) и изучения кинетики газовых реакций при повышенном давлении¹⁻³, имеются специфические трудности изучения кинетики распада твердых веществ. В случае проведения реакции в статических условиях необходимо, чтобы время диффузии продуктов распада от образца к месту отбора пробы (натекателю) было значительно меньше времени реакции. В противном случае будет измеряться скорость диффузии продуктов распада к натекателю, а не скорость реакции. Время диффузии может быть значительно уменьшено, если проводить реакцию в условиях струи и переносить продукты распада от образца к натекателю в потоке инертного газа.

В работах Дауермана, Тажими и Солсера⁶⁻⁸ для изучения летучих продуктов, выделяющихся в период, предшествующий воспламенению двухосновных твердых топлив, зажигаемых лучистым потоком от дуговой отражательной печи, расстояние между шашкой топлива и коническим натекателем составляло 5 мм (расстояние между натекателем и пространством ионизации равно 19 мм). При этом сосуд, в котором находилась шашка, продувался гелием при давлении 10—200 мм рт. ст. с добавкой 1% аргона (последний добавляли для контроля чувствительности, что необходимо было в тех случаях, когда в процессе увеличения скорости реакции чувствительность автоматически уменьшалась). Схема устройства приведена на рис. 3. В этом случае температуру поверхности шашки измеряли тонкой (50 μ) термопарой хромель-алюминий.

Перейдем теперь к изложению основных результатов, полученных с помощью описанных выше методов, иллюстрируя на конкретных примерах возможности этих методов.

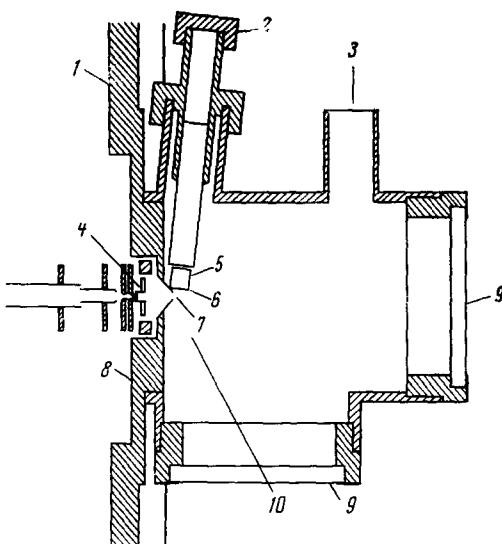


Рис. 3. Камера сгорания с источником ионов масс-спектрометра⁸. 1 — верхний фланец установки источника ионов, 2 — держатель образца, 3 — насос, 4 — электронный луч, 5 — образец топлива, 6 — термопара, 7 — отверстие, 8 — источник ионов, 9 — кварцевое окно, 10 — лучистый поток от электродуговой отражательной печи

III. РЕЗУЛЬТАТЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РАСПАДА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

1. Распад неорганических веществ

Значительное число работ посвящено масс-спектрометрическому изучению термического распада перхлората аммония^{10-12, 20-24}. Одной из первых работ в этом направлении было исследование Хита и Майера²⁰. В этой работе была сделана попытка изучить первичные продукты распада перхлората аммония в ионном источнике масс-спектрометра при 100°. Однако благодаря большим навескам, в порах которых могли идти вторичные реакции (поскольку давление в порах могло быть на несколько порядков выше давления в ионном источнике), эти авторы зарегистрировали наряду с первичными продуктами реакции (NH_3) и вторичные: H_2O , NO , NO_2 , O_2 , Cl_2 . Благодаря тому, что расстояние между ионным источником и образцом было велико, а скорость откачки мала, авторам²⁰ не удалось заметить в масс-спектре хлорную кислоту. Для анализа таких агрессивных газов, как хлорная кислота, хлор и хлористый водород, необходимо, чтобы время от момента их образования до момента их регистрации было значительно меньше времени их жизни (их гибель происходит в результате реакций со стенками камеры датчика масс-спектрометра). Это условие, видимо, не было выполнено в работе²⁰. Поскольку в этой работе был использован статический масс-спектрометр с большой постоянной времени, не удалось получить также хорошо воспроизводимых масс-спектров (скорость изменения интенсивностей линий была соизмерима со скоростью развертки по массам).

В работе²¹ сделана попытка с большей, чем в предыдущей работе, достоверностью установить основные продукты термического распада перхлората аммония при низких температурах (320°). Разложение изучали с помощью времепролетного масс-спектрометра при давлениях 10^{-3} мм рт. ст. Образующиеся в качестве первичных продуктов разложения амиак и хлорная кислота, не успев (по мнению авторов²¹) вступить во вторичные газовые реакции в горячей части реакционного сосуда, соединялись в холодной части — с образованием NH_4ClO_4 . Наряду с разложением $^{14}\text{NH}_4\text{ClO}_4$ изучался распад $^{15}\text{NH}_4\text{ClO}_4$, что позволило отделить закись азота от двуокиси углерода (фон). Было показано, что основными продуктами распада при 230° являются: вода, закись азота, хлор и кислород вместе со значительными количествами хлористого водорода и азота. Отсюда следовало, что уравнение распада перхлората аммония, данное Биркомшоу²⁵, в котором основными продуктами являются H_2O , N_2O , Cl_2 и O_2 , нельзя считать точным. В последней работе тех же авторов²², исследовалась кинетика распада $^{14}\text{NH}_4\text{CO}_4$, $^{14}\text{NH}_4\text{ClO}_4$, $\text{NH}_4\text{D}_{4-x}\text{ClO}_4$ при 160—230° и давлениях 10^{-4} — 10^{-7} мм рт. ст., была найдена энергия активации распада (28 ккал/моль) и установлено соотношение $\text{O}_2 : \text{N}_2\text{O} : \text{Cl}_2 = 3 : 3 : 2$.

В работах¹⁰⁻¹² исследован вопрос о первичной стадии распада перхлората аммония и кинетике распада в вакууме. С помощью времепролетного масс-спектрометра и методики импульсного нагрева было показано, что первичные продукты распада — амиак и хлорная кислота. Благодаря использованию малых навесок (10^{-6} — 10^{-5} г) в этих опытах удалось избежать осложняющего влияния вторичных реакций, происходящих в порах между кристаллами перхлората аммония, и идентифицировать при 280—500° первичные продукты распада. В результате этих опытов было показано, что ни распад вследствие электронного перехода, ни разрыв связи Cl—O в конденсированной фазе не играют су-

щественной роли, а основная реакция состоит в распаде перхлората аммония на аммиак и хлорную кислоту по реакции



с последующим окислением аммиака продуктами распада хлорной кислоты. В работе¹² приводится масс-спектр продуктов импульсного пиролиза перхлората аммония. Регистрация спектра проведена через 1 мсек после начала разложения. Спектр хлорной кислоты практически совпадает со спектром хлорной кислоты, зарегистрированным Фишером²⁶ на установке, предназначенной для исследования атомов и свободных радикалов. В работах^{11, 27} исследована диссоциация перхлората аммония на аммиак и хлорную кислоту. Методика исследования кинетики этой реакции уже описана выше. Отметим, что кристаллы перхлората аммония размером 10 μ наносили на поверхность ленты перхлората путем испарения на этой ленте капли раствора перхлората аммония в воде или в спирте.

Результаты опытов дали следующую зависимость максимальной скорости распада $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{макс}}$ от температуры при 280—320°:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{макс}} = 10^{9,09} \exp(-24000/RT) \text{ 1/сек.}$$

Если, используя эти данные и данные²⁸ по равновесному давлению паров аммиака и хлорной кислоты, вычислить β — коэффициент сублимации перхлората аммония, то получим $\beta = 8 \cdot 10^{-2}$, что лишь в 2 раза больше коэффициента сублимации, полученного Джейкобсом и Рассел-Джонсом²⁹ при 230—270° другим методом. Энергия активации оказывается на 6 ккал/моль меньше, чем определенная в²⁹, но на 2,5 ккал/моль больше определенной в³⁰.

В работе²⁴ распад перхлората аммония изучали при 400° и давлениях 20—100 мм рт. ст., т. е. в условиях, не исключающих вторичные реакции в газовой фазе. Использованный в этой работе реакционный сосуд, одновременно служивший натекателем, был сделан из молибденового стекла и предварительно нагревался до заданной температуры. Расстояние между отверстием в натекателе и пространством ионизации составляло несколько миллиметров, скорость откачки составляла ~100 л/сек. Это позволило фиксировать нестабильные частицы и агрессивные газы, которые не регистрируются обычными методами. Образец вводили в нагретый реакционный сосуд с помощью электромагнитного «толкателя» (рис. 4). Образец находился на расстоянии 10 мм от отверстия в натекателе, благодаря чему время диффузии молекул газа от образца до отверстия в натекателе сокращалось до 0,05 сек. при

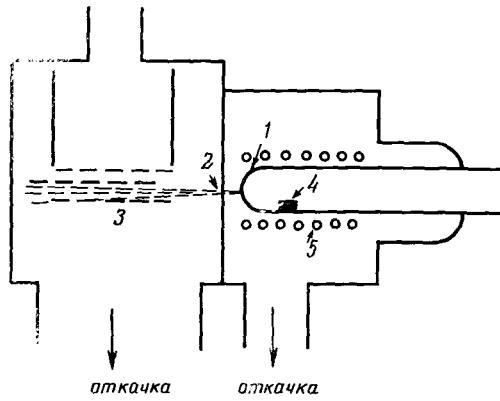
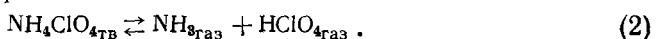


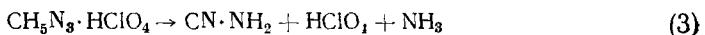
Рис. 4. Масс-спектрометрическая установка для изучения распада твердых веществ вблизи ионного источника при повышенных давлениях²⁴: 1 — натекатель, 2 — диафрагма, 3 — ионный источник времязпролетного масс-спектрометра, 4 — образец, 5 — обмотка печи

8 мм рт. ст. и 0,5 сек. при 80 мм рт. ст. Благодаря малому расстоянию между образцом и отверстием натекателя с помощью описанной выше методики удалось зарегистрировать наряду со вторичными продуктами распада перхлората аммония (хлор, кислород, закись азота, вода, азот, окись азота, хлористый водород) также первичные продукты (аммиак и хлорную кислоту). При этом измеренные концентрации аммиака и хлорной кислоты оказались примерно совпадающими со взятыми из работы²⁸ равновесными давлениями аммиака и хлорной кислоты над перхлоратом аммония по реакции:

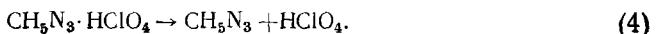


Это подтвердило приведенную в работе²⁷ схему распада перхлората аммония и гипотезу о том, что в ходе распада перхлората аммония успевает устанавливаться равновесие по реакции (2). Обнаружено также изменение состава газовой фазы в ходе реакции и влияние добавок окиси железа на это изменение состава, что связано с влиянием добавок как катализаторов распада закиси азота.

Кроме реакции распада перхлората аммония изучали также реакции распада других перхлоратов. Так, в работе³¹ исследована кинетика термического распада перхлората нитрония NO_2ClO_4 при 100—160° и достаточно высоких давлениях, при которых вторичными реакциями преибречь нельзя. Продуктами распада были O_2 , NO , Cl_2 . Энергия активации распада 15 ккал/моль. В работе³² исследованы первичные стадии распада перхлората гуанидина в ионном источнике времепролетного масс-спектрометра. Показано, что наряду с ранее предполагавшейся в³³ реакцией



перхлорат гуанидина диссоциирует по уравнению



При этом лишь одна треть вещества распадается по реакции (3) и две трети — по реакции (4).

В работе³⁴ с помощью омегатрона исследован распад полимолибдата и поливольфрамата аммония. Показано, что в процессе распада образуются аммиак и окислы молибдена и вольфрама. Авторы считают, что регистрируемые наряду с упомянутыми выше продуктами водород и азот образуются в результате каталитической реакции разложения аммиака, откачиваемого через слой окисей молибдена и вольфрама.

В работах^{35, 36} изучены продукты пиролиза тетракарбонила никеля и пентакарбонила железа. Масс-спектр положительных ионов $\text{Ni}(\text{CO})_4$ был определен масс-спектрометром, способным отличить масс-спектр молекуллярного пучка от масс-спектра продуктов распада, которые могли образоваться в ионном источнике. Представленное в работе доказательство существования газообразных промежуточных частиц, таких, как $\text{Ni}(\text{CO})_3$ не могло быть получено путем отбора газа из реактора низкого давления. Получены данные по потенциалам появления и энергиям диссоциации ионов $\text{Ni}(\text{CO})_x^{+q}$ ($q=1,2$ $x=1, 2, 3, 4$).

Масс-спектрометрическому исследованию кинетики термического распада отдельных монокристаллов азидов натрия и таллия посвящена работа Боудена и сотр.³⁷ Замечено, что на начальной стадии разложения небольших монокристаллов NaN_3 в вакууме 10⁻⁹ мм рт. ст. (вблизи ионного источника масс-спектрометра) выделяются газы Ne, Ar, He, H₂, которые наиболее прочно удерживаются на поверхности монокристалла силами адсорбции. Затем в масс-спектре вместе с появ-

лением линий азота исчезают пики остаточных газов OH^+ и CO_2^+ . Их исчезновение связано, очевидно, с тем, что остаточные газы вступают в реакцию с образующимися в результате распада атомами Na . Вполне возможно, что длительные периоды индукции при распаде твердых веществ можно объяснить в ряде случаев исчезновением зародышей металла в результате их реакции с остаточными газами.

Значительное число работ, только часть из которых³⁸⁻⁴⁰ мы здесь будем цитировать, посвящена изучению механизма испарения твердых веществ и изучению состава пара над ними. Так, в работе³⁸ изучен состав пара над окислами галия, таллия, индия, а в работе³⁹ — над Sb_2S_3 и GeSe . Исследования испарения GeSe подтвердили сведения о малой степени диссоциации этого соединения при испарении. При испарении многих твердых веществ в газовой фазе находятся мономеры, димеры и тримеры. Из-за наложения линий их соотношение по масс-спектрам обычно трудно определить.

В работах^{41, 42} с помощью времязпролетного масс-спектрометра были обнаружены O , WO , WO_2 , WO_3 , W_2O_6 и W_3O_9 при мгновенном нагревании до 1400—3000° К вольфрамовой нити, предварительно выдержанной при комнатной температуре в атмосфере кислорода. Из этих данных следовало, что лишь несколько процентов поверхностных атомов вольфрама окисляются кислородом при комнатной температуре. В продуктах испарения обнаружены мономеры, димеры и тримеры WO_3 . Энергия активации испарения этих окислов $\sim 100 \text{ ккал/моль}$.

2. Термо- и механодеструкция полимеров

Значительное число работ посвящено изучению кинетики и механизма процессов деструкции полимеров. Известно, что при термическом распаде полимеров образуется смесь продуктов с разной летучестью⁴³. По-видимому, первыми работами, в которых исследована природа нелетучей при комнатной температуре, но летучей при температуре ольята фракций, образующейся при термическом распаде полимеров, были работы^{44, 45}. В этих работах разложение образцов полимеров проводили в непосредственной близости от ионного источника масс-спектрометра. В работе⁴⁴ показано, что при термическом распаде полистирола наряду с молекулами мономера образуются молекулы димера и тримера. Аналогичные исследования проведены в работе⁴⁶, в которой изучали распад полиэтилена при 200—330°. Масс-спектр состоит из линий, которые можно отнести к ионам $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Пик C_4H_9 — наиболее интенсивный ионный пик в масс-спектре продуктов распада полиэтилена при 200°. С увеличением температуры от 200 до 330° максимум интенсивности (в зависимости от n) становится более пологим и смещается от $n=4$ к $n=8$. В этой работе показано, что процесс распада состоит из двух стадий. В первой стадии, главным образом при низкой температуре $\sim 200^\circ$, процесс лимитируется диффузией легких молекул через полимер. Во второй стадии при более высоких температурах главную роль играет термическая деструкция. В работе⁴⁷ с помощью времязпролетного масс-спектрометра исследовались продукты распада политетрафторэтилена и полифторэтилпропилена при 350—875°, а в работе¹⁶ продукты флеш-пиролиза ряда полимеров (импульсный нагрев полимеров производили с помощью мощной ксеноновой лампы). Вопросам методики исследования процессов деструкции полимеров с помощью масс-спектрометра посвящены работы⁴⁸⁻⁵⁰.

В работах^{17, 18, 50-53} времязпролетный масс-спектрометр применен для изучения кинетики и механизма механо- и термодеструкции полимеров.

Разрыв и термический нагрев полимера производили вблизи ионного источника времяпролетного масс-спектрометра, как показано на рис. 5.

В работе⁵¹ установлено, что масс-спектры первичных продуктов термо- и mechanodeструкции полиметилметакрилата и полистирола одинаковы. На основании этого сделан вывод, что газовыделение при mechanodeструкции этих полимеров имеет тепловую природу — при разрыве полимера происходит его локальный разогрев, в результате которого и

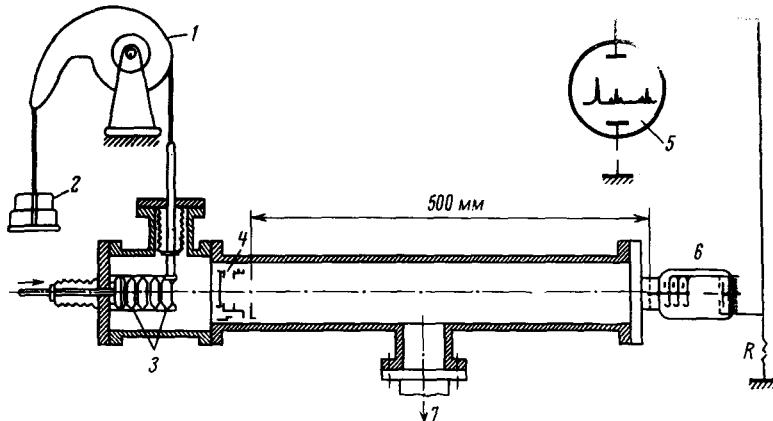


Рис. 5. Установка для изучения кинетики и механизма mechanodeструкции полимеров с помощью времяпролетного масс-спектрометра⁵²: 1 — фигурный рычаг, 2 — нагрузка, 3 — испытуемые образцы, 4 — полный источник, 5 — масс-спектр, 6 — электронный умножитель, 7 — к вакуумному насосу

выделяются газы. В работе¹⁸ показано, что летучие продукты выделяются с момента приложения нагрузки, а не только после разрыва образца полимера. Это доказывает, что и разрушение полимера начинает развиваться с момента приложения нагрузки. Поскольку кривые зависимости от времени удлинения образца и выделения газов из него под нагрузкой оказываются одинаковыми, то процессы разрушения и деформирования тесно связаны между собой. Скорость выделения газов экспоненциально зависит от приложенного напряжения. В работе⁵³ представлены результаты исследования термо- и mechanodeструкции полиметилметакрилата, полистирола, поливинилхлорида, полипропилена, полиакрилонитрила. Установлено, что для полимеров, в которых распад начинается с основной цепи, летучие продукты термо- и mechanodeструкции одинаковы. Для полимеров, в которых при термодеструкции распад начинается с отрыва боковых групп, летучие продукты термо- и mechanodeструкции отличаются. Это подтверждает и расширяет представление кинетической теории разрушения о взаимосвязи между процессами механического разрушения и термической деструкции полимеров. В работе¹⁷ приведены результаты кинетических исследований термодеструкции полиметилметакрилата и мономера метилметакрилата. Показано, что на начальной стадии распада энергия активации 30 ккал/моль, при последующем нагреве ~ 50 ккал/моль.

3. Процессы высокотемпературного распада твердых топлив

Весьма ценная информация о механизме и кинетике высокотемпературных реакций распада твердых топлив, играющих важную роль в процессе их горения, может быть получена путем использования быст-

рого нагрева твердых образцов топлива до высоких температур, идентификации продуктов распада (в том числе и нестабильных частиц) с помощью динамических масс-спектрометров (времяпролетного или другого малоинерционного масс-спектрометра) и масс-спектрометрического изучения кинетики образования этих продуктов с целью получения кинетических параметров реакций распада²³. В последние годы исследования в этом направлении стали интенсивно развиваться в связи с разработкой необходимой для этого техники эксперимента.

Продукты пиролиза целлюлозы⁴

Источники нагрева	Электро-печь	Угольная дуга	Угольная дуга	Ксеноновая лампа-вспышка
Интенсивность теплового потока, кал/см ² ·сек		1,5	11	3000 в максимуме
Температура, °С	До 350	300	600	600
Время нагрева	2,7 часа	10 сек.	4 сек.	5·10 ⁻⁴ сек.
Атмосфера	Вакуум	Гелий	Гелий	Гелий
Продукты в % от веса разлагаемого образца				
H ₂ O	19	32	16	28
CO	3	3	13	37
CO ₂	?	9	11	4
Летучие органические вещества	51	3	6	30
Смола	2	19	51	Нет
Твердый углеродистый остаток	25	33	3	1
Отношение CO/CO ₂	—	0,33	1,2	9,2

В качестве первого примера применения упомянутой выше техники укажем на работу⁴, которая посвящена исследованию высокотемпературного импульсного пиролиза нитроцеллюлозы. В этой работе в качестве источника нагрева применяли также излучение дуговой отражательной печи. В работах^{4, 54, 55} приведены характеристики источников нагрева. В работах^{4, 56, 57} описаны факты обнаружения промежуточных нестабильных продуктов импульсного пиролиза твердых органических веществ. Однако идентификация этих продуктов представляет большие трудности. Один из самых существенных результатов этой работы — установление того, что состав продуктов пиролиза целлюлозы зависит от скорости нагрева. Это хорошо видно из данных, приведенных в таблице. При малых скоростях нагрева до 300° с помощью обычных нагревательных печей главными продуктами распада оказываются вода, твердые углеродные отложения и летучие органические вещества. При более высоких скоростях нагрева с помощью дуговой отражательной печи (времена нагрева 4÷10 сек.) образуется главным образом смола, а количество летучих органических веществ уменьшается. При флеш-пиролизе с помощью ксеноновой лампы (времена нагрева ~0,5 мсек.) главными продуктами являются летучие органические вещества (преимущественно альдегиды и кетоны), вода и окись углерода. С ростом скорости нагрева увеличивается отношение CO/CO₂ и уменьшается молекулярный вес продуктов. В результате быстрого нагрева происходит своеобразное дробление цепей полимера на более мелкие куски. Очевидно, что в процессе пиролиза в конденсированной фазе протекает ряд последовательно-параллельных химических процессов, вероятность которых зависит от скорости нагрева. Регулируя скорость нагрева, можно

получить нужные для практического использования продукты. Аналогичные эффекты обнаружены и при исследовании распада каменных углей — процессов, играющих важную роль при коксовании углей.

Новым и чрезвычайно интересным в методическом отношении⁹ было применение импульсного излучения лазера в качестве источника нагрева частиц угля. Частицы угля размером меньше 10μ (весом $\sim 10^{-6} \text{ г}$) помещали на кварцевой трубке в ионном источнике времязадерживающего масс-спектрометра на расстоянии 10 мм от пространства ионизации и нагревали импульсным излучением сфокусированного луча лазера (энергия импульса составляла 0,7 дж и соответствовала при диаметре пятна 7 мм потоку энергии $\sim 100 \text{ квт/см}^2$). Масс-спектр получен спустя 0,2 мсек после импульса излучения. Наряду со стабильными продуктами распада, среди которых имеются полиакрилены, обнаружены радикалы H, C, CH₃ и ионы щелочных металлов K⁺, Na⁺. Масс-спектры, полученные при низких энергиях ионизирующих электронов, также подтверждают вывод об образовании радикалов и ионов. Температура пятна не могла быть измерена. Однако поскольку обнаружены значительные количества атомарного углерода в газовой фазе, температура должна составлять несколько тысяч градусов. Примененная в этой работе техника пригодна для обнаружения атомов и радикалов в других высокотемпературных реакциях разложения.

В работе¹³ развивается метод изучения кинетики разложения углей в неизотермических условиях. Для применения метода важно, чтобы скорость нагрева была постоянной (или известной функцией времени). Метод был проверен на простых реакциях распада твердых органических кислот, в результате которых выделяются вода, двуокись и окись углерода, при этом получено неплохое совпадение результатов теории и эксперимента. При малых скоростях нагрева ($0,5 \div 0,3 \text{ град/мин}$) в качестве источника нагрева использовалась электрическая печь, а продукты распада с помощью потока инертного газа доставлялись к детектору, которым был обычный масс-спектрометр. При значительных скоростях нагрева ($10^3 \div 10^5 \text{ град/мин}$) в качестве нагревателя использовалась платиновая сетка. Температуру измеряли платина — платино-родиевой термопарой. Распад изучали вблизи ионного источника времязадерживающего масс-спектрометра. Максимальные температуры нагрева составляли 1000°. В предположении, что распад угля с образованием этана подчиняется кинетике первого порядка, найдены энергия активации 42,1 ккал/моль и предэкспонент 10^{11} мин^{-1} . Показано, что выделение метана и водорода из угля в процессе его пиролиза не описывается реакцией первого порядка, а является более сложной реакцией. Экспериментально подтвержден теоретически предсказанный сдвиг максимальной скорости реакции в область высоких температур с ростом скорости нагрева. Следует отметить, что ошибка в определении константы скорости реакции составляла два порядка, что могло быть следствием малой обоснованности предположения о первом порядке реакции.

Более удобен метод изучения кинетики быстропротекающих процессов в изотермических условиях с использованием времязадерживающего масс-спектрометра^{10, 11}. Этот метод применен в работе⁵⁸ для изучения кинетики и механизма высокотемпературного распада нитроклетчатки. В работе⁵⁸ изучены зависимости скоростей образования различных продуктов распада (NO₂, CH₂O, H₂O, CO и CO₂) от времени реакции при высоких температурах (220—280°), близких к температуре поверхности горящего пироксилинового пороха. Показано, что реакция имеет автокаталитический характер. При этом максимальная скорость распада,

найденная по скорости образования пика массы 30, описывается уравнением

$$W_{\text{макс}} = 10^{14.4} \exp(-35000/RT) \text{ 1/сек.}$$

Экстраполяция к 220° определенной в вакууме $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст. (т. е. в близких к ⁵⁸ условиям эксперимента) при $130 \div 160^\circ$ ⁵⁹ скорости распада нитроклетчатки дает значение на порядок меньшее, чем найденное в ⁵⁸, что может быть связано с влиянием толщины навески нитроклетчатки на скорость распада (в опытах ⁵⁸ она составляла ~ 3 мк и была значительно меньше, чем в ⁵⁹). Определенная в ⁵⁸ энергия активации оказывается ниже найденной в ⁵⁹⁻⁶¹ с помощью других методов. Это различие может быть связано с тем, что константу скорости распада в этих работах находили различными способами. В работе ⁵⁸ в качестве первичных продуктов распада нитроклетчатки зарегистрированы NO_2 , CH_2O , CO , CO_2 , H_2O , соотношение между которыми меняется в ходе реакции. Масс-спектры продуктов распада свидетельствуют о том, что кроме NO_2 образуются и другие частицы (возможно, NO_3).

Вопрос о первичном акте распада нитроклетчатки, нитроглицерина и топлив на их основе в условиях горения и воспламенения при низком давлении рассматривался в ряде работ Дауермана, Солсера и Тажи-мы ^{6-8, 62}. Методика их исследований и схема установки с использованием масс-спектрометра с переменным электрическим полем описаны и приведены выше (рис. 3). Поскольку эти опыты проводились при давлениях $10 \div 100$ мм рт. ст., т. е. в условиях, не исключающих вторичные реакции в газовой фазе, выводы указанных авторов о том, что зарегистрированные ими продукты распада и горения первичны, по крайней мере, спорны. В работе ⁷, например, приведены масс-спектрометрические данные состава продуктов высокотемпературного разложения нитроклетчатки при нагревании ее в атмосфере гелия при давлении $10 \div 100$ мм рт. ст. потоком лучистой энергии от дуговой отражательной печи в период времени, предшествующий воспламенению, в момент воспламенения и при горении. Анализируя данные по соотношению между интенсивностями пиков масс 30 и 46, авторы приходят к выводу о преобладании окиси азота в первичных продуктах распада. При этом авторы оговариваются, что это заключение справедливо лишь в том случае, если двуокись азота в условиях их опытов не разлагается до NO . Сравнивая эти данные с данными работы ⁵⁸, выполненные в условиях, исключающих вторичные газовые реакции, приходим к выводу, что двуокись азота в условиях опыта ⁷ превращалась в NO , прежде чем регистрировалась масс-спектрометром. Эти опыты не дают возможности получить информацию о скорости образования различных компонентов в зависимости от степени превращения конденсированной фазы (как, например, в ⁵⁸), поскольку их проводили в неизотермических условиях монотонного нагрева. Однако, несмотря на это, данные, полученные в работах ⁶⁻⁸, представляют большой интерес, поскольку дают одновременно температуру поверхности топлива и соответствующую ей скорость разложения, что существенно увеличивает наши знания о процессах воспламенения и горения твердых топлив. Так, в работах ^{6, 8, 62} сделан очень важный для теории горения двухосновных твердых топлив, состоящих, главным образом, из нитроглицерина и нитроклетчатки, вывод о том, что основным продуктом при воспламенении и горении твердых двухосновных топлив является не NO_2 , как предполагалось ранее, а радикал NO_3 . Этот вывод сделан на основании того, что в масс-спектрах продуктов распада, воспламенения и горения при давлении 10 мм рт. ст. отноше-

ние интенсивностей пиков масс 46 и 30 было значительно больше единицы, при этом в масс-спектре отсутствовали пики с массами, большими массы 46. На рис. 6 приведены взятые из⁸ зависимости от времени интенсивностей основных ионных пиков, пропорциональных скоростям образования соответствующих газообразных компонентов в процессе воспламенения топлива. Особые точки на этих кривых (точки, в которых производные претерпевают излом) соответствуют моменту воспламенения и началу горения топлива.

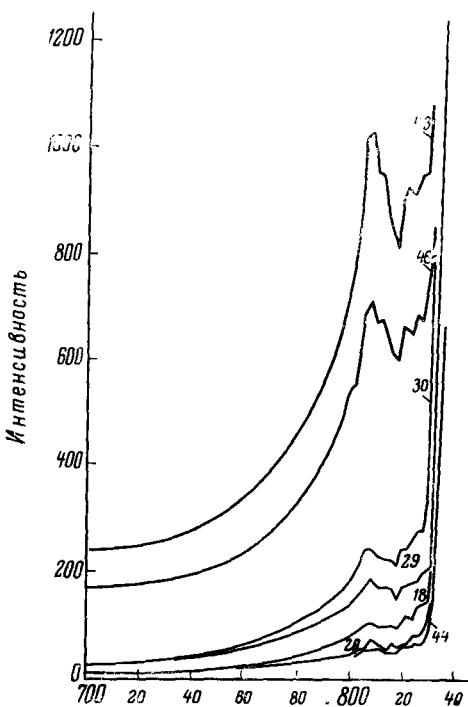
Сравнивая полученный в⁶⁻⁸ масс-спектр с имеющимися в литературе масс-спектрами нитроэфиров и других нитросоединений⁶³, в число которых входит и летучий в условиях опытов^{6, 8, 62} нитроглицерин, авторы этих работ приходят к выводу, что полученный ими масс-спектр

не может быть приписан известным нитроэфирам. Это дало им основание приписать полученный масс-спектр радикалу NO_3 и сделать вывод, что его отрыв является первичной стадией распада двухосновных твердых топлив (надо полагать, нитроглицерина). Это заключение, однако, может также считаться спорным, поскольку зарегистрированный авторами работ^{6, 8, 62} масс-спектр может быть приписан частице (возможно, NO_3), которая возникла в результате вторичных реакций в газовой фазе, например, в результате распада в газовой фазе нитроглицерина, летучего в условиях опытов^{6, 8, 62}. Этому выводу^{6, 8, 62} противоречат также проведенные нами масс-спектрометрические исследования первичных продуктов распада нитроглицеринового пороха при 170—290° в условиях глубокого вакуума, исключающих газовые реакции. Эффективность масс-спектроскопических исследований для изучения реакций распада твердых топлив весьма наглядно показана в работах^{8, 64}. В работе⁸ установлено, что эффективный катализатор горения двухосновных твердых топлив — стеарат свинца является эффективным катализатором химических реакций в конденсированной фазе этих топлив. В работе⁶⁴ аналогичным образом исследована роль эмульгатора в смесевых твердых топливах на основе сополимера бутадиена и акриловой кислоты.

Рис. 6. Зависимость от времени облучения (по оси ординат отложено пропорциональное времени облучения число кадров кинопленки) интенсивностей пиков масс в процессе зажигания твердых топлив лучистой энергией⁸. Взято двухосновное топливо без катализатора Д-4

ца является эффективным катализатором химических реакций в конденсированной фазе этих топлив. В работе⁶⁴ аналогичным образом исследована роль эмульгатора в смесевых твердых топливах на основе сополимера бутадиена и акриловой кислоты.

Импульсный масс-спектрометрический метод изучения высокотемпературного распада смесевых твердых топлив на основе перхлората аммония был применен также в работе⁶⁵. В работе⁶⁵ (ссылка взята из обзора Фридмана⁶⁶), тонкую платиновую проволоку, на которую наносили пленку смесевого твердого топлива (толщиной 5 μ), нагревали за-



50 мсек. до 500—600° при разрядке конденсатора, а продукты распада поступали в ионный источник времязролетного масс-спектрометра. В работе сообщается, что в масс-спектре продуктов распада обнаружены осколки углеводородов, NH_3 , HClO_4 , HCl и ClO_2 .

Большую помощь по интерпретации масс-спектров продуктов распада твердых топлив должны оказать опубликованные в последнее время данные по масс-спектрам молекул индивидуальных взрывчатых веществ^{68, 67-73}.

Как следует из изложенного выше, масс-спектроскопический метод за последнее время получил широкое распространение при изучении кинетики и механизма термического распада твердых веществ. В настоящее время этот метод продолжает интенсивно развиваться и находит применение в новых областях науки и техники. Весьма перспективным, на наш взгляд, должно оказаться применение этого метода в такой новой области, как космическое материаловедение, при изучении взаимодействия мощных световых потоков с веществом, а также при изучении механизма горения твердых топлив и сопровождающих этот процесс высокотемпературных быстро протекающих реакций, где имеется большое число нерешенных вопросов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Тальрозе, Г. К. Лавровская, А. Ф. Додонов, Хим. наука и пром-сть, II, 154 (1966).
2. Mass-spectrometry, Ed. Mc. Dowell, N. Y., 1963, стр. 442.
3. Advances in Mass-spectrometry, 3, Paris, 1964.
4. K. A. Lincoln, Pyro dynamics, 3, 133 (1965).
5. R. Friedman, J. Appl. Polymer. Sci., 9, 650 (1965).
6. L. Daueгman, G. E. SoIser, Y. A. Tajiama, J. Am. Inst. Aeronautics and Astronautics, 8, 1501 (1967).
7. L. Daueгman, Y. A. Tajiama, Там же, 8, 1468 (1968).
8. Л. Дауэрман, И. Тажима, Ракетная техника и космонавтика, 4, 125 (1968).
9. W. K. Joy, W. R. Landeg, E. Prichard, Nature, 5129, 640 (1968).
10. В. В. Болдырев, О. П. Коробейничев, В. Н. Паньков, Кинетика и катализ, 1, 218 (1968).
11. О. П. Коробейничев, В. В. Болдырев, Ю. Я. Карпенко, Физика горения и взрыва, 1, 33 (1968).
12. В. В. Болдырев, О. П. Коробейничев, Ю. Я. Карпенко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1372.
13. H. Jüntgen, K. H. van Heek, Fuel, 2, 103 (1968).
14. R. Loison, R. Chauvin, Chimie et ind., 3, 269 (1964).
15. В. А. Павленко, Л. Н. Озеров, А. Э. Рафальсон, ЖТФ, 64, 581 (1968).
16. В. П. Агеев, Н. И. Ионов, Ю. К. Устинов, Там же, 34, 546 (1964).
17. Г. С. Ануфриев, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомол. соед., 8, 834 (1966).
18. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, Там же, 8, 841, (1966).
19. Г. С. Ануфриев, Б. А. Мамырин, ПТЭ, 5, 150 (1964).
20. G. H. Heath, J. R. Major, Trans. Faraday Soc., 60, 1783 (1964).
21. J. N. Mauscock, V. R. P. Verpaeke, P. W. M. Jacobs, J. Chem. Phys., 46, 2857 (1967).
22. J. N. Mauscock, V. R. P. Verpaeke, Там же, 47, 3618 (1967).
23. О. П. Коробейничев, В. В. Болдырев, В. П. Паньков, Ю. Я. Карпенко, Тезисы докл. I Всес. симп. по горению и взрыву, ФИХФ АН СССР, М., 1968.
24. О. П. Коробейничев, В. В. Болдырев, Ю. Я. Карпенко, Н. З. Ляхов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 778.
25. L. L. Bircumshaw and B. H. Newman, Proc. Roy. Soc., A 227, 115 (1954).
26. I. P. Fisher, Trans. Faraday Soc., 63, 684 (1967).
27. О. П. Коробейничев, Кинетика и катализ, 5, 1169 (1968).
28. S. H. Inami, W. A. Rasser, H. Wise, J. Phys. Chem., 67, 1077 (1963).
29. P. W. M. Jacobs, A. Russell-Jones, Там же, 72, 202 (1968).
30. L. L. Bircumshaw, T. R. Phillips, J. Chem. Soc., 1957, 4741.
31. J. N. Mauscock, V. R. P. Verpaeke, J. Phys. Chem., 71, 4077 (1967).
32. В. В. Болдырев, О. П. Коробейничев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 708.

33. A. Glasner, A. Makovki, J. Chem. Soc., **1954**, 1606.
34. M. Onchi, E. Ma, J. Phys. Chem., **67**, 2240 (1963).
35. S. M. Schildknecht, G. A. Pressley, F. E. Stafford, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1617 (1967).
36. R. E. Winters, R. W. Kissel, Inorg. Chem., **3**, 699 (1964).
37. R. F. Walker, N. Gane, F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc., A**294**, 417 (1966).
38. С. А. Щукарев, Г. А. Семенов, И. А. Ратьковский, ЖПХ, **35**, 1455 (1962).
39. А. А. Мостовский, Д. А. Саксеев, ЖТФ, **34**, 1321 (1964).
40. Condensation and evaporation of solids, N. Y., 1964.
41. Мак-Кэрролл, Приборы для научных исследований, ВИНИТИ, **3**, 132 (1967).
42. Mc. Caggoli, J. Chem. Phys., **46**, 863 (1967).
43. С. Л. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, М., «Мир», 1967, стр. 43.
44. P. Bradt, V. H. Dibeller, J. Res. Natl. Bur. Stand., **50**, 201 (1953).
45. P. Bradt, F. L. Mohler, Там же, **55**, 323 (1955).
46. Nakagawa, J. Phys. Soc. Japan, **16**, 741 (1961).
47. R. E. Kiprel, Anal. Chem., **36**, 386 (1964).
48. K. Gerhard, Там же, **36**, 1402 (1964).
49. G. P. Narpr, D. R. Maier, Там же, **36**, 1678 (1964).
50. А. В. Амелин и др., ПТЭ, **4**, 152 (1968).
51. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, О. Ф. Поздняков, ФТТ, **4**, 2468 (1962).
52. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, ФТТ, **8**, 2364 (1966).
53. А. В. Амелин, Т. М. Муинов, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Механика полимеров, **1**, 80 (1967).
54. K. A. Lincoln, Appl. Optics, **3**, 405 (1964).
55. L. S. Nelson, Science, **135**, 296 (1962).
56. K. A. Lincoln, Anal. Chem., **4**, 541 (1965).
57. К. Линкольн, Приборы для научных исслед., **12**, 53 (1964).
58. О. П. Коробейников, В. В. Александров, Н. З. Ляхов. Изв. АН СССР, сер. хим. (в печати).
59. К. К. Андреев, Б. С. Самсонов, В сб. Теория взрывчатых веществ. Тр. МХТИ, Изд. Высшая школа, М., 1967, стр. 7.
60. Г. Б. Манелис, Ю. И. Рубцов, Л. П. Смирнов, Ф. И. Дубовицкий, Кинетика и катализ, **1**, 42, (1962).
61. Ю. М. Григорьев, В. И. Лисицкий, А. Г. Мержанов. Физика горения и взрыва, **4**, 512 (1967).
62. L. Dauerman, G. E. Solser, Y. A. Tajima, J. Phys. Chem., **69**, 3668 (1965).
63. R. Boschan, S. P. Smith, Mass spectra of Nitrate Esters, Nitrite Esters, Nitro Compounds and several other nitrogen compounds. Navord Report 5412, China Lake, California 23, Juli, 1957.
64. Л. Даурман, Г. Солсер, Ракетная техника и космонавтика, ВИНИТИ, **6**, 209 (1968).
65. R. L. Coats, Final Report Research on combustion of solid propellants Lockheed Propulsion Co, Redlands Calif. 1965, Rept. 641-F.
66. Р. Фридман, Ракетная техника и космонавтика, **7**, 3 (1967).
67. F. Volk, H. Schubert, Explosivstoffe, **1**, 2 (1968).
68. J. Momigny, Bull. Soc. Roy. Sci., Liege, **25**, 93 (1956).
69. J. H. Beynon, R. A. Saunders, A. E. Williams, Ind. Chim. Bolge, **4**, 341 (1964).
70. S. Meyerson, J. Puskas, E. K. Fields, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4974 (1966).
71. J. Collin, Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, **23**, 194 (1954).
72. J. Collin, Там же, **23**, 201 (1954).
73. P. T. M. Fraser, N. C. Paine, J. Chem. Soc., B, **6**, (1968).

Институт химической кинетики и горения,
СО АН СССР,
Новосибирск