

# ВЛИЯНИЕ АНТИСЛЕЖИВАЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ ЩАВЕЛЕВОКИСЛОЙ СОЛИ N-БЕНЗИЛМОРФОЛИНА

С.Г. Ильясов<sup>1</sup>, А.В. Поздняков<sup>2</sup>, И.В. Казанцев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий  
Сибирского отделения РАН

<sup>2</sup> ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»

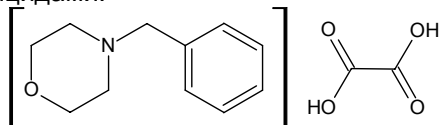
*Исследовано влияние различных антислеживающих добавок на термическую стойкость щавелевокислой соли N-бензилморфолина. Предложена экспресс методика оценки влияния антислеживающих добавок на термическую стойкость.*

*Ключевые слова: антислеживающая добавка, термостойкость, кинетические параметры.*

## ВВЕДЕНИЕ

Аэрозольные генераторы (АГ) на основе порошкообразных твердых компонентов (ПТК), таких как реппеленты, гербициды, огнетушащие смеси и т.п. широко используются в народном хозяйстве. Существенным фактором, ограничивающим сроки эксплуатации (СЭ) подобных АГ является изменение гранулометрического состава (слеживание) соответствующих порошков в процессе хранения. При этом стандартным способом увеличения СЭ АГ является введение в ПТК антислеживающих добавок. При этом улучшаются физические свойства ПТК (неизменность гранулометрического состава), однако, вопрос о химическом воздействии антислеживающих добавок на свойства соответствующих порошков до настоящего времени, как правило, не рассматривался.

В настоящей работе было исследовано влияние стандартных антислеживающих добавок, таких как аэросил А-380, стеариновая кислота, трибутилфосфат и наноразмерный оксид железа  $Fe_2O_3$  на процесс термического разложения щавелевокислой соли N-бензилморфолина (ЩБМ). Выбор данного соединения в качестве модельного ПТК обуславливался тем, что данное соединение не содержит в своем составе окислителей (не является энергетически насыщенным) и обладает типичным для большинства органических веществ температурным интервалом разложения, что хорошо моделирует обычные порошкообразные твердые компоненты АГ. Также данное соединение и другие соли N-бензилморфолина являются типичными гербицидами.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термическую стойкость ЩБМ и композиций на ее основе (состав исследованных композиций приведен в таблице 1) исследовали методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрическим анализом (ТГА) и дифференциально-термическим анализом (ДТГ) в поли-термическом режиме (в атмосфере азота, при скорости нагрева  $10^\circ C/мин.$  на приборе «Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup>», «Mettler Toledo TGA/SDTA 851<sup>e</sup>».

Измельчение ЩБМ и приготовление смесей проводилось на шаровой мельнице Wise Stir BML-2.

В работе были использованы Аэросил А-380 (ГОСТ 14922 – 77) с размером частиц  $5\div 15$  нм, стеариновая кислота  $CH_3$ , трибутилфосфат  $CH_3$ , оксид железа  $Fe_2O_3$  с размером частиц  $3\div 4$  нм и удельной поверхностью  $238$   $m^2/g$ .

*Методика приготовления смесей с Аэросилом А-380 и оксидом железа  $Fe_2O_3$ .*

Предварительно взвешенное количество компонентов смеси помещалось в шаровую мельницу (ЩБМ размером частиц  $\sim 2$  мкм) объемом 500 мл, далее емкость до половины загружалась фарфоровыми шариками. Обработка проводилась в течение 4 часов при скорости вращения 200 об/мин. Затем смесь выгружалась, и проводился анализ.

*Методика приготовления смеси с трибутилфосфатом.*

0,15 г трибутилфосфата растворил в 50 мл диэтилового эфира и затем добавил 5 г предварительно измельченного ЩБМ. Затем при постоянном перемешивании на роторном испарителе удаляется растворитель. Далее смесь вакуумируется в течение 30 мин при

температуре 40 °С. После этого смесь вынимается и анализируется.

Аналогично приготавливается смесь со стеариновой кислотой.

Таблица 1

Исследованные композиции на основе ЩБМ

| Индекс | Состав композиции                        |
|--------|------------------------------------------|
| I      | Индивидуальная ЩБМ.                      |
| II     | то же + 5 вес. % аэросила                |
| III    | то же + 15 вес. % аэросила               |
| IV     | то же + 30 вес. % аэросила               |
| V      | то же + 3 вес. % стеарина                |
| VI     | то же + 3 вес. % трибутилфосфата         |
| VII    | то же + 5 вес. % оксида железа $Fe_2O_3$ |

#### Методика измельчения ЩБМ.

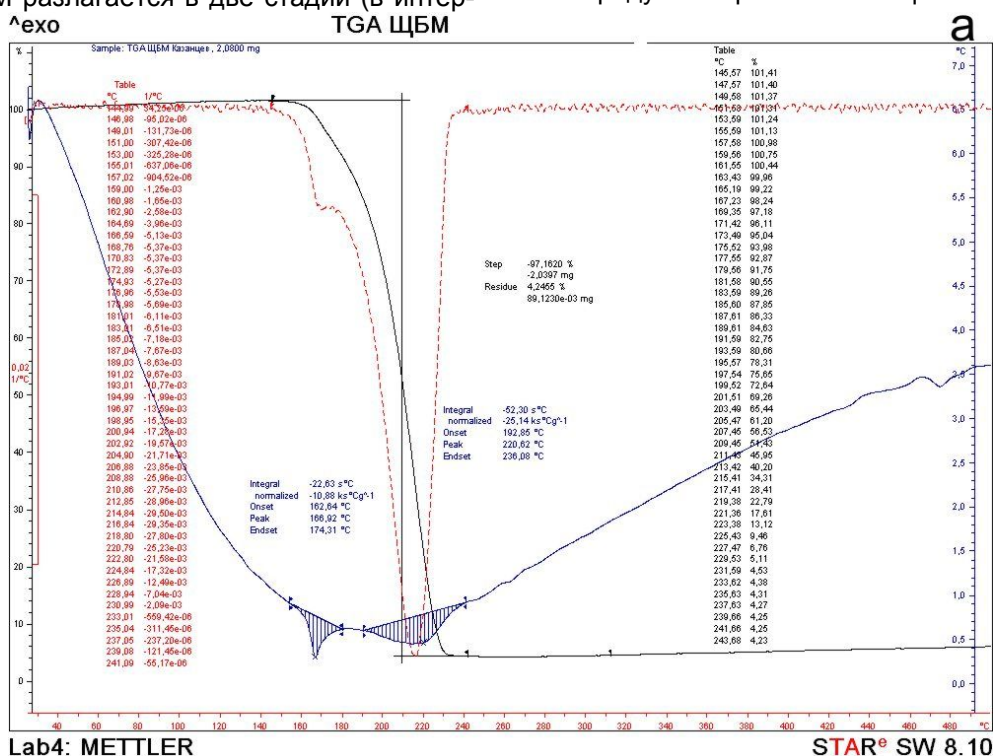
10 г ЩБМ помещалось в шаровую мельницу объемом 500 мл и емкость засыпалась до половины фарфоровыми шариками. Измельчение производилось в течение 10 часов при скорости вращения 200 об/мин. Затем продукт вынимался и анализировался.

Исследования методом ДСК показали, что ЩБМ разлагается в две стадии (в интер-

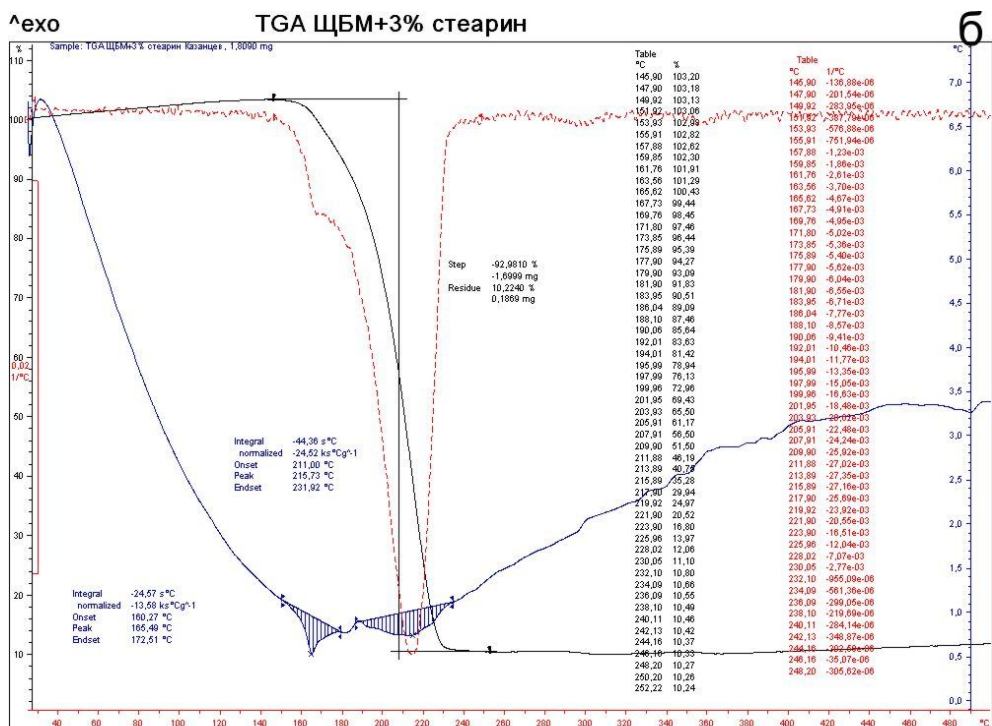
вале температур 140÷170 °С и 170÷240 °С), разложение сопровождается эндозффектами и потерей массы (по данным ТГА).

Введение в состав композиции летучих антислеживающих добавок, таких как стеариновая кислота (композиция V) и трибутилфосфат (композиция VI) не меняет характера ДСК - и ТГА - грамм (лишь при температуре ≈ 400 °С появляется небольшой экзоэффект, связанный вероятно с догоранием остатков добавок). Добавки аэросила (композиции II – IV), не изменяя существенно первых двух пиков, ведут к образованию третьего эндотермического пика в области 260÷300 °С, появление которого, вероятно, связано с десорбцией летучих в условиях опыта продуктов разложения ЩБМ с поверхности такого хорошо известного адсорбента, как аэросил.

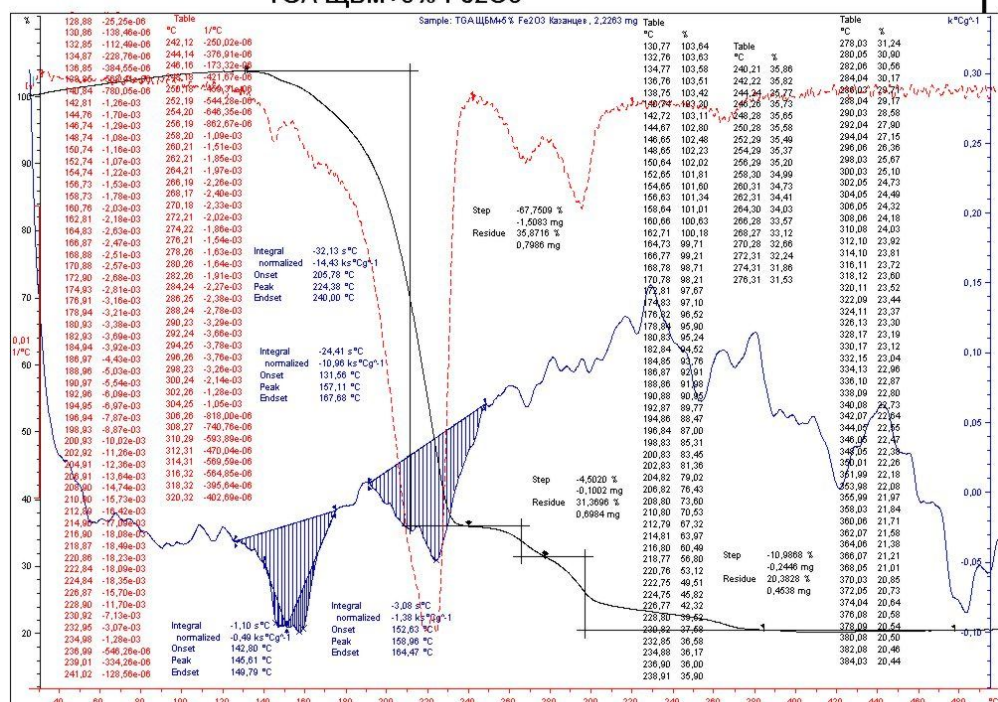
Для смеси с оксидом железа (композиция VII) первый эндо пик расщепляется на два (подтверждается данными как ДСК, так и ТГА), в высокотемпературной области (более 250 °С) появляются два экзо пика, связанными вероятно со ступенчатым восстановлением оксида железа  $Fe_2O_3$  сорбированными на нем продуктами разложения ЩБМ.



# ВЛИЯНИЕ АНТИСЛЕЖИВАЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ ЩАВЕЛЕВОКИСЛОЙ СОЛИ N-БЕНЗИЛМОРФОЛИНА

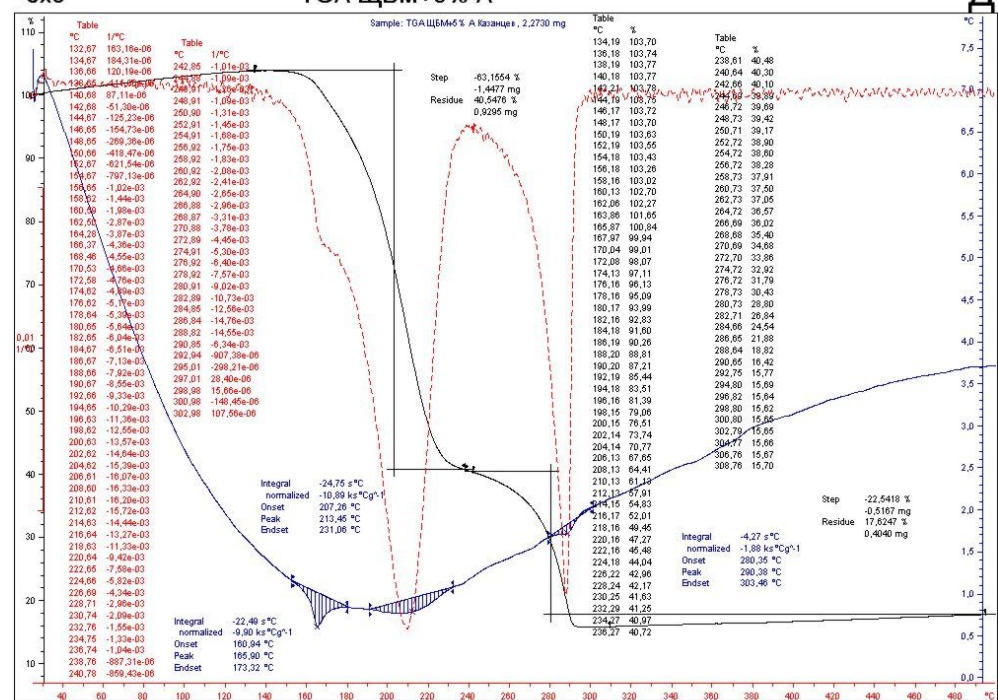


## TGA ЩБМ+5% Fe2O3

Lab4: METTLER  
^exo

## TGA ЩБМ+5% A

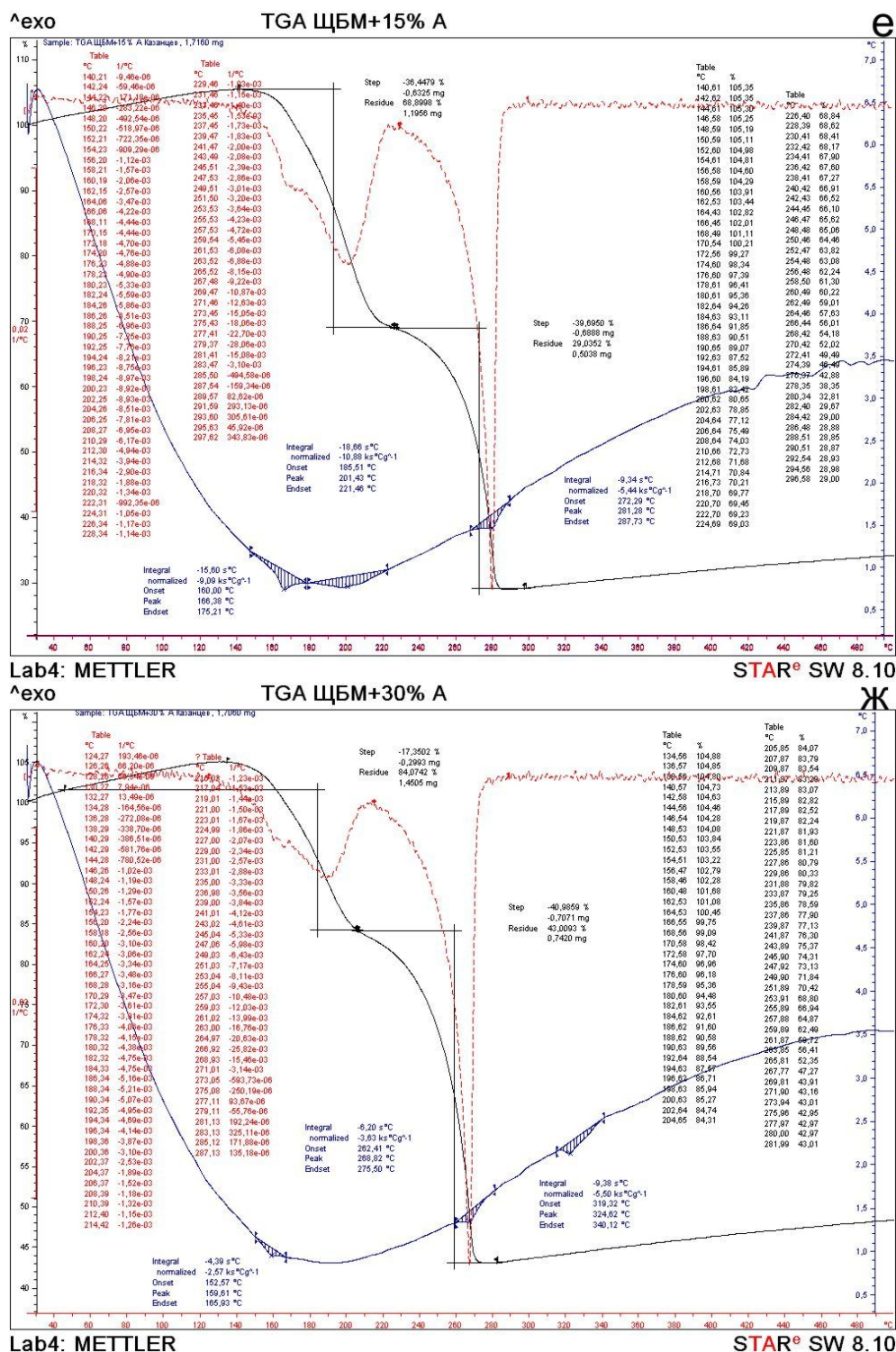
STAR® SW 8.10



Lab4: METTLER

STAR® SW 8.10

# ВЛИЯНИЕ АНТИСЛЕЖИВАЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ ЩАВЕЛЕВОКИСЛОЙ СОЛИ N-БЕНЗИЛМОРФОЛИНА



вышенных температур, например, при работе двигателя внутреннего сгорания (50 °C).

Энергию активации реакции термического разложения для первых эндо пиков (более высокотемпературные реакции, которые также хорошо описываются уравнением (1), не оказывают влияния на процесс разложения ЩБМ при хранении и в настоящей статье не обсуждаются) рассчитывали по соотношению:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1-\alpha) \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right], (1)$$

где  $\alpha$  - степень превращения,  $t$  - время,  $A$  - предэкспонент,  $E$  - энергия активации реакции термического разложения,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $T$  - температура, К. Линейные анаморфозы пиков экзотермического разложения композиций I - VI (см. таблицу 1) в координатах Аррениуса приведены на рисунке 3.

Энергии активации термического разложения  $E$ , значения предэкспоненциального фактора  $A$  и прогноз скорости разложения при температурах эксплуатации 20 и 50 °C для композиций I - VI приведены в таблице 2.

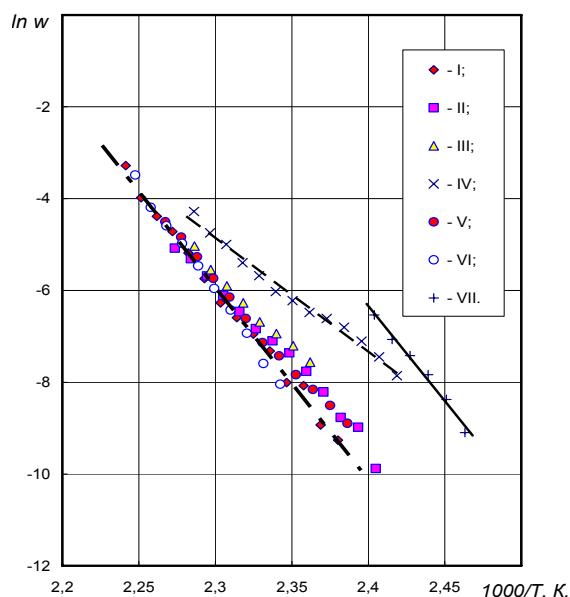


Рисунок 3. Линейные анаморфозы ДТА – грамм разложения композиций I – VII в Аррениусовских координатах

Таблица 2

Энергии активации реакций термического разложения для исследованных композиций

| Композиция | $E$ , ккал/моль. | $\ln A$ , с <sup>-1</sup> | Скорость превращения, лет <sup>-1</sup> |                       |
|------------|------------------|---------------------------|-----------------------------------------|-----------------------|
|            |                  |                           | при 20 °C                               | при 50 °C             |
| I          | 83               | 90,3                      | $7,0 \times 10^{-16}$                   | $3,9 \times 10^{-10}$ |
| II         | 63               | 66,3                      | $2,1 \times 10^{-11}$                   | $4,9 \times 10^{-07}$ |
| III        | 69               | 74,5                      | $2,6 \times 10^{-12}$                   | $1,6 \times 10^{-07}$ |
| IV         | 53               | 56,6                      | $3,7 \times 10^{-08}$                   | $1,7 \times 10^{-04}$ |
| V          | 75               | 80,7                      | $4,4 \times 10^{-14}$                   | $6,8 \times 10^{-09}$ |
| VI         | 93               | 101,7                     | $2,2 \times 10^{-18}$                   | $6,0 \times 10^{-12}$ |
| VII        | 82               | 93,0                      | $5,8 \times 10^{-14}$                   | $2,7 \times 10^{-08}$ |

Можно отметить, что при температурах эксплуатации (20 и 50 °C) наиболее сильно ускоряют разложение ЩБМ добавки аэросила, причем по мере роста концентрации последнего воздействие усиливается. Добавки стеарина и оксида железа существенно меньше, но также увеличивают скорость разложения ЩБМ, и только добавка трибутилфосфата замедляет разложение данной соли. Таким образом, данная антислеживающая добавка может быть рекомендована для применения в АГ на основе ЩБМ для предотвращения, как слеживания, так и термического разложения последнего.

Для других ПТК в составе АГ влияние антислеживающих добавок, безусловно, может быть иным, но предложенная схема экспериментов может быть предложена в каче-

стве экспресс-метода определения влияния добавок на процесс термического разложения ПТК.

## ВЫВОДЫ

Определены кинетические параметры разложения и сделан прогноз на температуры эксплуатации скорости разложения щавелевокислой соли N-бензилморфолина и композиций на ее основе.

Предложен экспресс-метод определения влияния добавок на процесс термического разложения порошкообразных твердых компонентов.