

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ И ПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В.Н. Попок, Н.В. Бычин

*В статье представлены результаты исследований молекулярных комплексов, содержащих нитрат аммония. Установлено, что молекулярные комплексы нитрата аммония с ПВХ, ПВС, МПВТ, желатином не плавятся при термическом разложении. Молекулярные комплексы характеризуются более высокими параметрами безопасности, низким значением предельного давления воспламенения и горения, высокой скоростью горения, низким шлакообразованием, по сравнению с аналогичными по составу механическими смесями.*

*Ключевые слова: нитрат аммония, полимер, молекулярный комплекс, термическое разложение, горение*

### ВВЕДЕНИЕ

Комплексы неионогенных полярных полимеров с солями различных кислот, с молекулами органических соединений длительное время исследуются и используются в различных областях науки и техники [1-4]. Среди таких исследований и приложений можно назвать твердые полимерные электролиты на основе таких полимеров, как поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и другие полимеры с азотистыми гетероциклами, нитрильные и уретановые каучуки, полиэтиленгликоль (полиэтиленоксид), полиакриламид, целлюлоза и ее производные, полиметилметакрилат, фенолформальдегидные и резорцин-формальдегидные смолы и др. В качестве солевой добавки используются перхлораты, нитраты, хлориды, тиоцианаты, йодиды щелочных металлов, перхлорат и нитрат аммония, соли других кислот, в том числе динитратовой. Комплексы водорастворимых полимеров с нитратами, формиатами и другими солями металлов используются в виде полимерно-солевых прекурсоров для пиролитического синтеза наноразмерных оксидов металлов, в том числе комплексных, и изготовления каталитически активных мембран. Из органических молекулярных соединений широко исследуются и используются в комплексах с упомянутыми полярными полимерами мочевины, тиомочевины, резорцин, нитрамыны (HMX, RDX, HNIW), нитропроизводные толуола, бензола и другие.

Применительно к высокоэнергетическим материалам, использующимся в качестве химического топлива в газогенераторах, ракетных двигателях, наибольший интерес представляют комплексы окислителей или органических высокоэнергетических соединений с полярными полимерами, позволяющие соз-

давать гомогенные или наноструктурированные композиции с сопутствующим решением проблем использования этих соединений в гетерогенных композициях на основе крупнодисперсных порошков и полимерных связующих. Следует отметить, что твердые растворы (комплексы) перхлората лития с полиалкиленоксидами, поликапролактамом рассматривались в 50-60-е годы 20 века в качестве замены баллистическим порохам. В последние несколько лет наблюдается возрождение интереса к комплексам и наноструктурированным композициям типа полярный полимер/окислитель, полярный полимер/органические молекулярные соединения в качестве нового типа высокоэффективных химических топлив.

Применительно к такому окислителю как нитрат аммония (НА) особого внимания заслуживает возможность его фазовой стабилизации при образовании комплекса полимер/окислитель [5] или при кристаллизации нитрата аммония с размером частиц  $\leq 1-5$  мкм в полимерной матрице [6, 7], а так же возможность улучшения параметров термического разложения и горения комплексов в сравнении с гетерогенными механическими смесями этих компонентов.

В настоящей статье представлены результаты экспериментальных исследований параметров термического разложения, горения и взрывчатых характеристик молекулярных композиций на основе нитрата аммония и полярных (преимущественно водорастворимых) неионогенных полимеров в виде молекулярных комплексов (твердых растворов) в сравнении с их механическими смесями. Данные, подтверждающие образование комплексов в большинстве рассматриваемых ниже композиций, широко представлены в публикациях, посвященным твердым поли-

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ И ПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

мерным электролитам и полимерно-солевым композициям [1-6]. Поэтому ниже этот вопрос не рассматривается.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследовались молекулярные комплексы на основе таких полимеров, как поливинилпирролидон (ПВП,  $M=8000$ ), поливиниловый спирт (ПВС,  $M=100000$ ), полиэтиленоксид (высокомолекулярный полиэтиленгликоль, ПЭО,  $M=10000$ ), полиэтиленгликоль (ПЭГ,  $M=200-400$ ), желатин (пищевой), полимер МПВТ, СКН-40 и нитрата аммония марки ч.д.а.

Молекулярные комплексы готовились из водных или водно-ацетоновых растворов полимеров и НА с сушкой в тонких слоях или в объеме с периодическим перемешиванием для исключения расслаивания смеси.

В качестве методов испытаний применялись дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциально-термический анализ (ДТА), термогравиметрический анализ (ТГА), методы измерения чувствительности к удару и трению, методы определения скорости горения (метод перегорающих проволочек и метод слабозрастающего давления). При исследованиях термического разложения масса навески составляла 2-10 мг, скорость нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$ , эксперименты проводились в среде азота. Для определения чувствительности к трению ударного характера использовался прибор К-44-III, для определения чувствительности к удару использовались ударные копры с массой груза 2 кг и 10 кг и приборчик № 2 (Холесов). Скорость горения измерялась в приборе постоянного давления, в среде азота. Погрешность определения скорости горения не превышала 5 %, при доверительной вероятности более 0,95.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были изготовлены сокристаллизаты с водорастворимыми полимерами (ПВП, ПВС), наиболее часто используемые для исследования комплексообразования в композициях с нитратом аммония и другими неорганическими солями. Соотношение НА/полимер соответствовало 1/1 по массе. Целью этих исследований являлось установление проявления полиморфных переходов, плавления и разложения в сокристаллизатах при существенном превышении над стехиометрическим содержанием НА. Для стехиометрических сме-

сей с содержанием НА не более 25 масс. % полиморфные переходы и плавление в сокристаллизатах отсутствуют [5].

Данные термоаналитических исследований (ДСК) этих молекулярных комплексов и механической смеси ПВП/НА приведены на рисунке 1. Для механической смеси ПВП/НА характерно наличие полиморфных переходов при температурах  $\sim 54\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $89\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $128\text{ }^{\circ}\text{C}$ , плавления при температуре  $164\text{ }^{\circ}\text{C}$  и пика разложения с эндоэффектом с пиком при температуре  $236\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

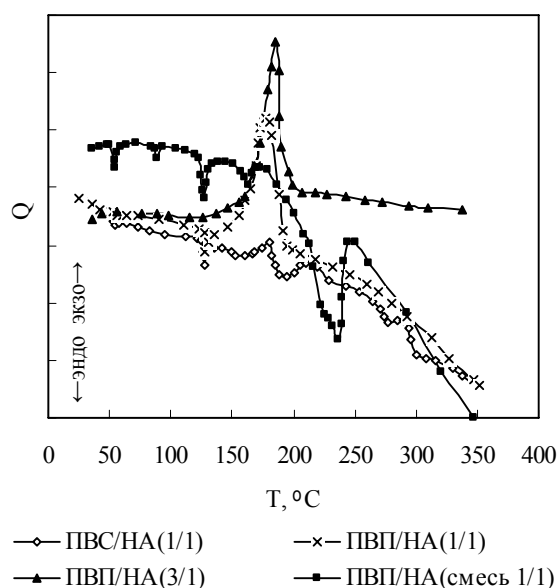


Рисунок 1. ДСК молекулярных комплексов и механической смеси на основе ПВП, ПВС и НА.

Тепловой эффект плавления по абсолютной величине несколько меньше, чем должен быть при пересчете на содержание НА в смеси, а пик температуры плавления смещен в низкотемпературную область, как и пик разложения. Тепловой эффект разложения смеси ( $-1900\text{ Дж/г}$ ) примерно в два раза меньше по абсолютной величине, чем тепловой эффект разложения-сублимации эквивалентного содержания НА в смеси. В совокупности последние два эффекта показывают наличие реакции между НА и ПВП в механической смеси. Аналогичные результаты получены и для механической смеси ПВС/НА.

Для молекулярных комплексов ПВС и ПВП с НА наличие полиморфных переходов и тепловые эффекты им соответствующие зависят от соотношения полимер/нитрат аммония в композиции. При содержании НА 25 масс. % в молекулярном комплексе ПВП/НА тепловых эффектов, соответствующих полиморфным переходам и плавлению НА, не наблюдается (рисунок 1). Такое же поведение

наблюдается и при исследовании молекулярного комплекса ПВС/НА (75/25). При рассматриваемом содержании НА в молекулярных комплексах равном 50 масс. % наблюдаются полиморфные переходы при 54 °С, 128 °С. Плавления НА в композициях не наблюдается, даже при содержании НА, достигающем 80 масс. % и более в молекулярном комплексе. Наиболее важным и интересным является изменение характера тепловых эффектов при разложении молекулярных комплексов в сравнении с механическими смесями – разложения комплекса происходит с достаточно большим тепловыделением. Для молекулярного комплекса ПВП/НА (1/1) тепловой эффект разложения достигает значений более +2000 Дж/г. Пик разложения молекулярного комплекса смещен в низкотемпературную область примерно на 50-60 °С в сравнении с пиком разложения механической смеси.

Для молекулярного комплекса ПВС/НА (1/1) характерны те же особенности изменения тепловых эффектов в условиях ДСК, что и для комплекса ПВП/НА. Разложения молекулярного комплекса многостадийное (в области температур 150-350 °С), а значения тепловых экзотермических эффектов не превышают суммарно величины 400 Дж/г.

В целом, для двух рассмотренных полимеров, поведение молекулярных комплексов в области температур полиморфных переходов, плавления НА соответствует литературным данным [5, 6].

С учетом целевого назначения проводимой работы, далее рассматривались только те полимеры, которые дают в сокристаллизатах с НА большие значения тепловых экзотермических эффектов разложения (на уровне и выше, чем в сокристаллизатах ПВП/НА), что обеспечивало их устойчивое воспламенение и горение при давлениях близких к атмосферному, в отличие от механических смесей.

Тестирование полимеров показало, что этим требованиям удовлетворяют такие высокомолекулярные полярные соединения как ПЭГ-полиэтиленгликоль (ПЭО-полиэтиленоксид), тетраэольный полимер МПВТ, нитрильный каучук СКН-40, полиуретановый каучук, полиакриламид, полиакрилонитрил, желатин, различные марки целлюлозы, включая нитроцеллюлозу и другие полярные полимеры. За некоторым исключением (МПВТ), перечисленные полимеры использовались в различных работах в составе твердых электролитов на основе полимерно-солевых комплексов. Далее рассматриваются только композиции на основе ПЭО (ПЭГ),

ПВП и МПВТ, для которых достаточно просто можно приготовить молекулярные комплексы с НА из водных или водно-ацетоновых растворов. На некоторых частных примерах рассматривается влияние на свойства молекулярных комплексов низкомолекулярных полярных пластификаторов – ПЭГ, глицерин и др.

На рисунке 2 приведены результаты ДСК молекулярных комплексов ПЭО(ПЭГ)/НА при различном содержании НА (выше стехиометрического, необходимого для образования комплекса).

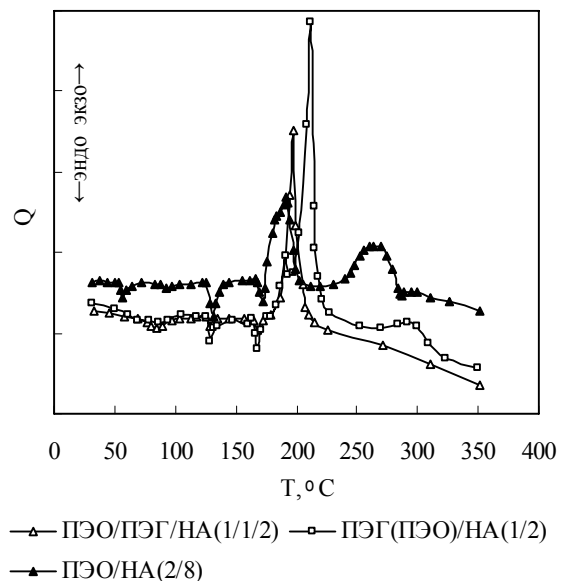


Рисунок 2. ДСК молекулярных комплексов, включающих ПЭО, ПЭГ и НА.

Для молекулярного комплекса ПЭО/ПЭГ/НА (1/1/2) характерно наличие пиков полиморфных переходов при температурах ~89 °С и 128 °С, эндотермического пика плавления НА в окрестности температуры 170 °С и экзотермического пика 180-220 °С, соответствующего термическому разложению молекулярного комплекса.

На кривой ДСК комплекса ПЭГ(ПЭО)/НА (1/2) проявляется полиморфный переход НА при температуре ~128 °С, эндотермический пик плавления НА при ~170 °С и два пика термического разложения комплекса – при температурах 180-230 °С и 270-310 °С, при этом второй пик намного менее выражен, по сравнению с первым. Наличие двух пиков термического разложения связано с особенностью физико-химических свойств молекулярного комплекса ПЭГ(ПЭО)/НА [3].

Для молекулярного комплекса ПЭО/НА (2/8) характерно наличие эндотермических пиков при температурах ~54 °С и 128 °С (со-

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ И ПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

ответствующих полиморфным переходам НА), плавления НА в окрестности температуры 170 °С и последующих двух экзотермических пиков при температурах ~170-210 °С и 240-290 °С.

Из рисунка 2 видно, что при содержании НА более 60 масс. % в молекулярных комплексах, содержащих ПЭО, ПЭГ, наблюдаются два пика термического разложения комплексов, что обусловлено их физико-химическими свойствами.

На рисунке 3 представлены результаты ДСК молекулярных комплексов МПВТ и желатина с НА в соотношении 1/1 по массе. Здесь же представлены дополнительные результаты по комплексу ПВП/НА в соотношении 1/2.

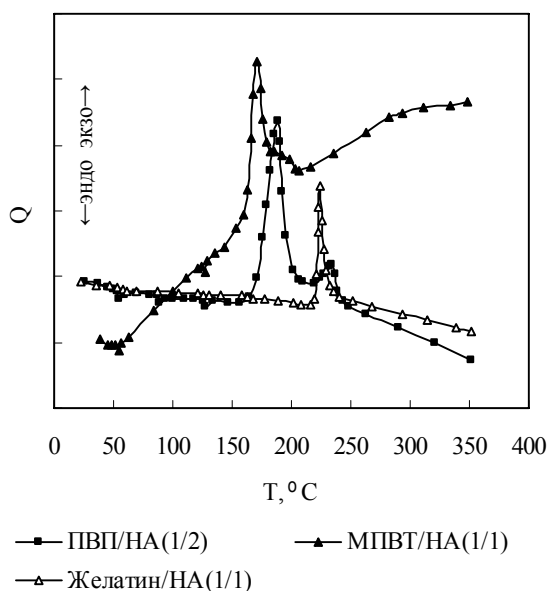


Рисунок 3. ДСК молекулярных комплексов НА с ПВП, МПВТ и желатином.

Молекулярный комплекс желатин/НА не имеет полиморфных переходов и не плавится. Имеет один пик разложения с мощным экзотермическим эффектом в области температур интенсивного разложения-сублимации нитрата аммония (215-240 °С) с некоторым смещением экстремума в низкотемпературную область. Тепловой эффект реакции разложения молекулярного комплекса превышает 2000 Дж/г.

Для комплекса МПВТ/НА (1/1), приготовленного из водно-ацетонового раствора, характерно наличие полиморфных переходов при 54-56 °С и 128 °С. Интенсивное разложение молекулярного комплекса начинается при температуре ~150 °С. При этом плавления НА не наблюдается. Температура максимума пика разложения комплекса МПВТ/НА(1/1) практически соответствует температуре

плавления НА (~170 °С), тепловой эффект реакции разложения превышает +4000 Дж/г.

Для комплекса ПВП/НА (1/2) характерно появление второго пика разложения в области температур 220-250 °С, что качественно аналогично наблюдаемому двухстадийному разложению сокристаллизатов ПЭО(ПЭГ)/НА при высоком содержании нитрата аммония (рисунок 2). При этом для комплекса ПВП/НА (1/2) характерно наличие трех полиморфных переходов НА при температурах ~ 54 °С, 89 °С, 128 °С.

В отличие от сокристаллизатов ПЭО/НА в рассматриваемых композициях МПВТ/НА, желатин/НА, ПВП/НА эндотермического пика, соответствующего плавлению НА, не наблюдается.

На рисунке 4 представлены кривые ДСК механических смесей НА с МПВТ и ПЭО.

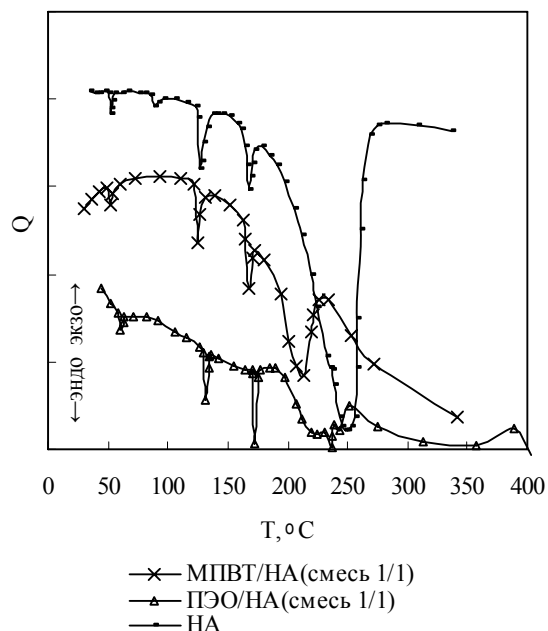


Рисунок 4. ДСК механических смесей НА с МПВТ и ПЭО.

Для механических смесей рассматриваемых полимеров с НА характерно наличие полиморфных переходов (при температурах ~54 °С и 128 °С), плавления НА и достаточно большого по абсолютной величине эндотермического эффекта разложения, соответствующего области разложения-сублимации НА.

В таблице 1 представлены результаты ДСК/ДТА/ТГА исследований по определению температур плавления ( $T_n$ ), термического разложения ( $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$  – для первого и второго пика) и соответствующие им тепловые эффекты ( $Q_{p1}$  и  $Q_{p2}$ ).

Таблица 1

Характеристики плавления и термического разложения молекулярных комплексов и смесей

Состав	Состояние	$T_n, T_{p1}, T_{p2}, Q_{p1}$ и $Q_{p2}$ , Дж/г
НА	чда	$T_n=169; T_{p1}=250; Q_{p1}=-7000$
НА(2)/ПВП(1)	сокр	$T_{p1}=187; Q_{p1}=1680; T_{p2}=232; Q_{p2}=229$
НА(1)/ПВС(1)	сокр	$T_{p1}=179; Q_{p1}=270; T_{p2}=211; Q_{p2}=263$
НА(1)/МПВТ(1)	сокр	$T_{p1}=172; Q_{p1}=4190$
НА(1)/ПВП(1)	сокр	$T_{p1}=178; Q_{p1}=2190$
НА(1)/Желатин(1)	сокр	$T_{p1}=225; Q_{p1}=2000$
НА(8)/ПЭО(2)	сокр	$T_n=170; T_{p1}=193; Q_{p1}=952; T_{p2}=262; Q_{p2}=1100$
НА(1)/МПВТ(1)	смесь	$T_n=170; T_{p1}=215; Q_{p1}=-1230$
НА(2)/ПЭГ(1)	сокр	$T_n=168; T_{p1}=214; Q_{p1}=2640; T_{p2}=292; Q_{p2}=614$
НА(3)/ПВП(2)/ПЭГ(1)	сокр	$T_{p1}=184; Q_{p1}=3700;$

Близкие характеристики термического поведения молекулярных комплексов резорцино-формальдегидная смола/НА (соотношение компонентов в смеси  $\sim 1/1$ ) получены в недавно опубликованных работах [3], посвященных формированию композитов с наноразмерными включениями окислителя. При этом часть окислителя (НА) образует комплекс с полярными группами смолы. Показано, что абсолютные значения теплот фазовых переходов и плавления уменьшаются непропорционально избыточному (над стехиометрическим для образования комплекса) содержанию нитрата аммония в композиции при его общем содержании менее 80 масс. %.

Для улучшения технологичности молекулярных комплексов была проведена оценка влияния пластификаторов на термическое поведение (в условиях ДСК) некоторых систем. Рассмотрены полимеры и сопластификаторы: ПВП/ПЭГ, ПВП/глицерин, ПЭО/ПЭГ, СКН-40/нитроэфирный пластификатор, полиуретановый каучук/нитроэфирный пластификатор. Результаты термического анализа некоторых смесей-молекулярных комплексов с НА, приготовленных из водных, водно-ацетоновых растворов приведены на рисунке

5 (соотношение компонентов в массовых частях).

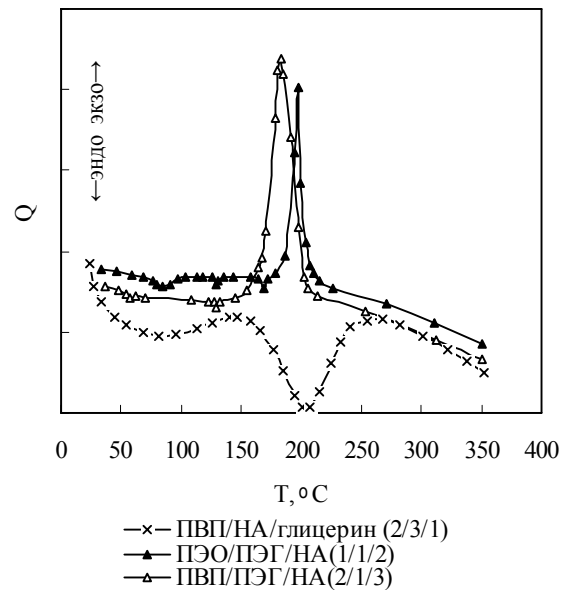


Рисунок 5. ДСК комплексов, содержащих НА, ПЭО, ПЭГ, ПВП, глицерин.

Использование низкомолекулярного полиэтиленгликоля в качестве пластификатора для ПВП и высокомолекулярного ПЭО сохраняет практически все особенности термического поведения молекулярного комплекса без пластификатора. Использование глицерина для пластификации ПВП дает однородный оптически прозрачный раствор-сокристаллизат с кардинально отличным от базового комплекса термическим поведением, связанным с изменением характера разложения композиции-экзоэффект разложения базовой композиции ПВП/НА изменяется на мощный эндоэффект при введении в систему глицерина. Аналогичные эффекты наблюдаются и при введении нитроэфирных пластификаторов в сокристаллизаты СКН-40 и полиуретанового каучука с нитратом аммония.

Эффект разрушения комплексов полярный полимер/соль при использовании пластификаторов наблюдается и для твердых электролитов на основе рассматриваемых компонентов [1]. Поэтому вопрос о выборе эффективного пластификатора для рассматриваемых комплексов требует дальнейших исследований.

Для анализа возможных путей модификации способа приготовления молекулярных комплексов был приготовлен сплав кристаллического ПЭО с НА (1/4) после тщательного перетиравания механической смеси, производимого при сплавлении при температуре 80-

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ И ПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

90 °С (на 30-40 °С выше температуры плавления ПЭО). В расплаве происходит, по-видимому, частичное растворение нитрата аммония в ПЭО, что подтверждается имеющимися литературными данными [1]. Длительность подготовки-прогрева с перемешиванием порядка десятков минут в лабораторных условиях. Получающаяся масса при температуре опыта способна к формованию или гранулированию. Характеристики термического поведения в анализируемой области температур идентичны молекулярному комплексу, полученному из водного раствора компонентов с аналогичным содержанием. На рисунке 6 представлены результаты ДСК полученного молекулярного комплекса ПЭО/НА (1/4).

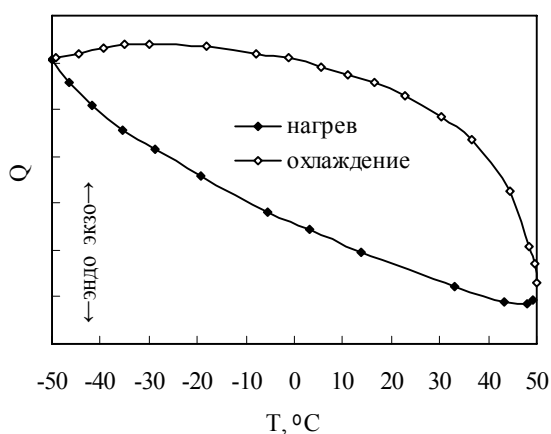


Рисунок 6. ДСК сплава ПЭО/НА (1/4)

Полученный молекулярный комплекс не имеет полиморфных превращений в области температур от -50 °С до +50 °С (рисунок 6). Однако, наблюдаемый гистерезис в циклах нагрев-охлаждение и специфика кривой ДСК при охлаждении позволяют говорить о процессе стеклования в молекулярных комплексах.

Для молекулярных комплексов ПВП/НА, МПВТ/НА, ПЭО/НА были проведены исследования по определению скорости горения (установлению нижнего предела по давлению ( $p_{пр}$ ), при котором наблюдается горение молекулярного комплекса) и определению параметров чувствительности к механическим воздействиям, а именно, к трению (нижний предел инициирования по давлению,  $P_0$ ) и удару (нижний предел по высоте сбрасывания груза массой 2 кг,  $H_0$ ). Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры чувствительности и горения молекулярных комплексов и смесей.

Состав, масс. части	Состояние	Характеристики чувствительности		$p_{пр}$ , МПа
		$P_0$ , МПа	$H_0$ , мм (пр. № 2)	
ПВП/НА (2/8)	мол. комплекс	>600	>500	0,1
ПВП/НА (2/8)	мех. смесь	510	450	>8
МПВТ/НА (1/1)	мол. комплекс	>600	>500	0,1
МПВТ/НА (1/1)	мех. смесь	450	400	0,1
ПЭО/НА (2/8)	мол. комплекс	>600	>500	>1-2
ПЭО/НА (2/8)	мех. смесь	540	450	>6-8

Как видно из данных таблицы 2, молекулярные комплексы характеризуются более низкой чувствительностью к механическим воздействиям, по сравнению с аналогичными по составу механическими смесями. При этом значения  $p_{пр}$  для молекулярных комплексов значительно ниже, за исключением комплекса МПВТ/НА.

Установлено, что скорости горения молекулярных комплексов выше, чем для механических смесей. При горении молекулярных комплексов образуется существенно меньше шлаков, по сравнению с аналогичными по составу механическими смесями, что особенно проявляется при низких давлениях (близких к  $p_{пр}$ ).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных работ по получению молекулярных комплексов и исследованию их свойств было установлено, что:

1. Предложенный метод получения молекулярных комплексов из водных и водно-ацетоновых растворов позволяет блокировать плавление нитрата аммония (комплексы с ПВП, ПВС, МПВТ, желатином), что снижает потери тепла при горении комплекса и тем самым интенсифицирует процесс горения;
2. На примере механической смеси и молекулярного комплекса НА/МПВТ, показано, что при термическом разложении комплекса наблюдается выделение тепла (экзотермический пик), в отличие от термического разложения механической смеси, для которой наблюдается эндотермический характер разложения. Дополнительный экзотермический эффект при разложении способствует интенсификации процессов, проходящих в зоне

горения и термического разложения компонентов молекулярного комплекса;

3. Получение молекулярного комплекса НА/ПЭО из расплава позволяет блокировать полиморфные переходы НА в интервале температур от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $+50^{\circ}\text{C}$ ;

4. Чувствительность к удару и трению молекулярных комплексов ниже, по сравнению с аналогичными по составу механическими смесями. Это обусловлено более гомогенной структурой молекулярного комплекса, по сравнению с механической смесью;

5. Для молекулярных комплексов характерны более низкие значения  $r_{пр}$ , более высокие значения скорости горения, меньшее количество шлаков, что показывает большую эффективность горения молекулярных комплексов, по сравнению с механическими смесями и позволяет реализовать устойчивое воспламенение и горения комплекса при давлении  $\sim 0,1$  МПа.

Дальнейшие исследования по созданию молекулярных комплексов должны быть направлены на исследования и выбор пластификаторов для обеспечения технологичности получаемых молекулярных комплексов, оп-

тимизацию рецептуры комплексов для обеспечения фазовой стабильности нитрата аммония и реализации высоких энергомассовых показателей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gray F. M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. – New York: VCH, 1991. – 370 p.
2. Андриянова М.В., Апостолова Р.Д., Недужко Л.И. и др. // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 1. – С. 119–123.
3. Cudziiio S., Kicinski W. // Propellants Explosives, Pyrotechnics. – 2009 – № 34. – P. 155–160.
4. Mimani T., Patil K.C. // Mater. Phys. Mech. – 2001. – № 4. – P. 134–137.
5. Lang A.J., Vyazovkin S. // J. Phys. Chem – 2008. – № 112 (36). – P. 1236–11243.
6. Keromnes-Wuillaume A., Beaucamp A. // Materials of 41 International Annual Conference of ICT, June 29 - July 02 2010 (Karlsruhe, Germany). – P. 341–349.
7. Popok V.N., Popok N.I., Bychin N.V. // High Energy Materials: Demilitarization, Antiterrorism and Civil Applications: Abstracts of IV International Workshop HEMs-2008 (September 3–5, 2008, Belokurikha). – Bysk: FSUE FR&PC ALTAI. – P. 58–60.

## ВЛИЯНИЕ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС ТЕРМОЛИЗА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ НИТРАТА ЦЕРИЯ(III)

О.С. Халипова, С.А. Кузнецова, В.В. Козик

*На основании термического анализа высушенных пленкообразующих растворов (ПОР) на основе нитрата церия(III), нитрата церия(III) с салициловой кислотой (Sal) и салицилата церия(III), с использованием аппроксимационных методов Метцгера-Горовица и Ерофеева-Колмагорова, установлено влияние салициловой кислоты на процесс разложения ПОР. Определены основные стадии и кинетические параметры формирования оксида церия(IV) из данных растворов.*

*Ключевые слова:* нитрат церия(III), раствор, термический анализ, термолит.

#### ВВЕДЕНИЕ

Оксид церия(IV) – полифункциональный материал, широко используемый в различных областях промышленности [1, 2]. Особый интерес представляет его применение в качестве катализаторов дожигания угарного газа или беспламенного горения [4], способствующих снижению концентрации вредных веществ выбрасываемых в атмосферу.

При целенаправленном синтезе диоксида церия важной задачей является установ-

ление процессов его формирования, которая может быть решена при анализе термической деструкции ПОР. Определение оптимальных температур получения оксида и кинетических параметров реакции при термическом анализе позволяет не только провести описание процессов (последовательность элементарных стадий, температурные интервалы и т.д.), но и установить влияние различных добавок на процессы формирования диоксида церия [3], что является необходимым при