

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, В. В. Барзыкин и др. ЖФХ, 1961, 35, 9, 2083.
2. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. ЖФХ, 1964, 38, 11, 2640.
3. Н. Н. Семенов. КФН, 1940, 23, 3, 251.
4. А. Г. Мержанов, Э. А. Штессель. ФГВ, 1971, 7, 1.
5. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1959, 128, 6, 1238.
6. А. С. Штейнберг, Б. М. Слуцкер, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4.
7. В. С. Волькенштейн. II Всес. совещ. по тепло- и массообмену, Минск, 1961.

УДК 662.352+66.092.17

### О ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ НИТРОГЛИЦЕРИНОВОГО ПОРОХА В ВАКУУМЕ

В. В. Александров, Н. С. Буфетов

(Новосибирск)

В работе [1] было показано, что при нагревании нитроглицеринового пороха в вакууме происходит испарение летучих компонентов нитроглицерина и динитротолуола. Совокупность экспериментальных данных указывает на то, что испарение приводит к образованию на поверхности реакционной зоны в конденсированной фазе бесплатенно горящего нитроглицеринового пороха подслоя, который состоит практически из нитро-клетчатки. Толщина подслоя  $\sim 3$  мк.

В данной работе проведено калориметрирование процессов, происходящих в пленках пороха толщиной ( $d$ ) 1—6 мк в вакууме при температурах от 70 до 280° С. (В от-

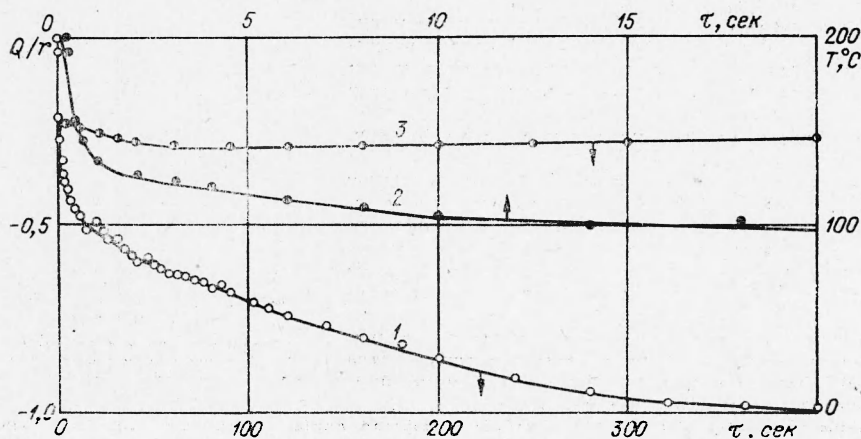


Рис. 1. Отношение поглощаемого тепла  $Q$  к теплоте испарения  $r$  в опыте при  $T \approx 150^\circ \text{C}$ . ( $d=5-6$  мк;  $r=125$  кал/г; навеска пороха  $m=43,3$  мг; количество испарившихся летучих  $\Delta m=12,6$  мг.)  
1 —  $Q/r$  (большие времена до 400 сек); 2 —  $Q/r$  (малые времена менее 20 сек); 3 — температура.

дельных опытах брались и другие толщины, но не свыше 25 мк.) Методика измерения, а также технология получения пленок описаны в [2].

На рис. 1—3 приведены типичные кривые калориметрических опытов. При всех температурах, за исключением  $T \approx 280^\circ\text{C}$ , в начальном периоде виден эндотермический эффект. Продолжительность эндотермической стадии сокращается с увеличением температуры и уменьшением толщины пленки, что уже отмечалось в предыдущей работе [1]. Как можно видеть на рис. 4, при изменении температуры от 70 до  $220^\circ\text{C}$  величина эндотермического эффекта практически не меняется и в среднем равна  $120 \text{ кал/г}$  испарившихся летучих ( $\Delta t$ ), или  $r \approx 26 \text{ ккал/моль}$ . Среднее квадратичное отклонение

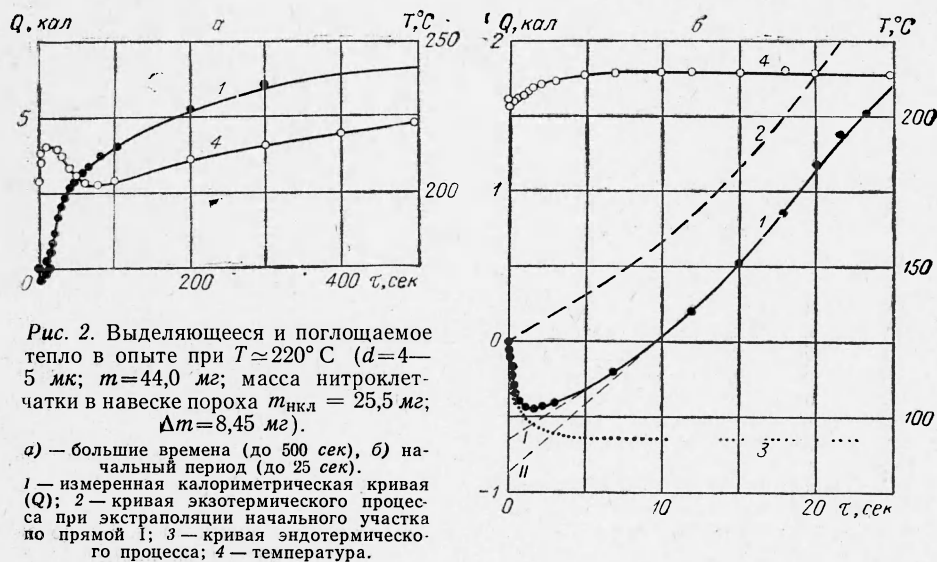


Рис. 2. Выделяющееся и поглощаемое тепло в опыте при  $T \approx 220^\circ\text{C}$  ( $d=4-5 \text{ мк}$ ;  $m=44,0 \text{ мг}$ ; масса нитроклетчатки в навеске пороха  $m_{\text{нкл}} = 25,5 \text{ мг}$ ;  $\Delta t=8,45 \text{ мг}$ ).

а) — большие времена (до 500 сек) начальный период (до 25 сек).  
1 — измеренная калориметрическая кривая ( $Q$ ); 2 — кривая экзотермического процесса при экстраполяции начального участка по прямой I; 3 — кривая эндотермического процесса; 4 — температура.

$r_r \approx 13 \text{ кал/г} \approx 2,8 \text{ ккал/моль}$  (предполагается, что соотношение между летучими компонентами не изменяется при переходе в пар, поскольку в калориметрических опытах не было замечено какой-либо зависимости удельной теплоты испарения  $r$  от количества испарившихся летучих. В исходном порохе содержалось  $\sim 28\%$  нитроглицерина и  $\sim 11\%$  динитротолуола).

Во всех опытах свыше  $180^\circ\text{C}$  регистрируется экзотермическая стадия. По этой причине при вычислении эндоэффектов учитывалась компенсация за счет тепловыделения. При этом полагалось, что скорость выделения тепла в начальном периоде постоянна. В качестве примера на рис. 2 показаны возможные варианты такого учета (прямые I и II). Эндоэффект с учетом компенсации равен разности ординат: точки на кривой 1 в начальный момент и точки пересечения прямой I и II с осью  $Q$ . Видно, что поправка может быть значительной. Надо отметить, что, начиная с температуры  $\sim 220^\circ\text{C}$ , активное выделение тепла значительно усложняет разделение эндо- и экзотермического эффекта и при  $T \approx 280^\circ\text{C}$  практически его невозможно сделать (рис. 3). Ниже  $180^\circ\text{C}$  тепловыделение идет с очень малой скоростью и поэтому нет необходимости делать поправку.

Суммарный экзотермический эффект с повышением температуры от 180 до  $280^\circ\text{C}$  снижается с 300 до  $200 \text{ кал/г}$  в расчете на нитроклетчатку.

Зависимость начальной скорости выделения тепла от температуры (опять в расчете на грамм нитроклетчатки) представлена на рис. 5 в аррениусовских координатах. Видно, что экспериментальные точки располагаются полосой, в основном выше прямой 2, полученной ранее [3] для пироксилина без добавок. Расчет методом наименьших квад-

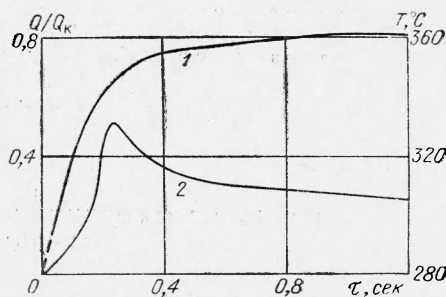


Рис. 3. Отношение выделяющегося тепла  $Q$  к полному экзотермическому эффекту в опыте при  $T \approx 280^\circ\text{C}$  ( $m=28,5 \text{ мг}$ ;  $m_{\text{нкл}}=16,5 \text{ мг}$ ;  $\Delta t=7,8 \text{ мг}$ ).  
1 —  $Q/Q_k$ , 2 — температура (в расчете на массу нитроклетчатки  $Q_k=205 \text{ кал/г}$ ).

ратов по экспериментальным точкам для нитроклетчатки, содержащейся в нитроглицериновом порохе, дает следующие значения кинетических параметров:  $E=40,7 \pm 1,7$  ккал/моль,  $\lg zQ=18,9 \pm 0,7$  (размерность  $zQ$  в ккал/г·сек). В пределах средних квадратичных отклонений они совпадают с кинетическими параметрами пироксилина без добавок ( $E=41,2 \pm 1,7$  ккал/моль,  $\lg zQ=18,8 \pm 0,7$ ) [3]. Этот результат следует рассматривать как еще один аргумент в пользу заключения о том, что из тонких пленок

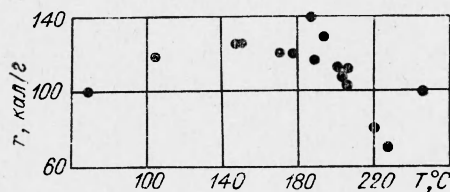


Рис. 4. Теплота испарения летучих из нитроглицеринового пороха при различных температурах.

нитроглицеринового пороха при нагревании до высоких температур (в том числе и в ходе беспламенного горения) вначале происходит быстрое испарение летучих. Тепловыделение от разлагающейся нитроклетчатки происходит одновременно и становится явно заметным после окончания испарения.

Наблюдаемое двухкратное превышение скорости тепловыделения и тепловых эффектов в пороховой нитроклетчатке по сравнению с пироксилином без добавок [3], по-видимому, может быть объяснено вкладом реакций первичных продуктов разложения нитроклетчатки (главным образом  $\text{NO}_2$ ) со стабилизатором (централитом), содержащимся в порохе.

Авторы благодарят С. С. Хлевною и В. С. Бабкина за полезные советы при обсуждении работы и В. Г. Морозова за помощь в проведении опытов.

Поступила в редакцию  
24/XI 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Александров, С. С. Хлевною. ФГВ, 1970, 7, 4.
2. В. В. Александров, В. Г. Морозов, С. С. Хлевною. ПМТФ, 1969, 5, 149.
3. В. В. Александров, С. С. Хлевною. ПМТФ, 1970, 1, 158.

УДК 536.46+662.62

#### К ВОПРОСУ О ГОРЕНИИ КОМБИНИРОВАННЫХ ЗАРЯДОВ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Ю. И. Медведев, Н. П. Медведева, Л. Н. Ревягин  
(Томск)

Рассмотрим топливный образец, составленный из пластин одинаковой ширины  $L$  порохов 1 и 2, с толщинами  $e_1$  и  $e_2$  соответственно, бронированный по боковой поверхности (рис. 1). Скорость горения пороха  $u_2$  существенно больше линейной скорости горения  $u_1$  пороха 1. Через некоторое время после зажигания такого пакета с верхнего торца наступит установившийся режим горения, при котором форма горящей поверх-