

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПИРОКСИЛИНА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В. В. Александров, В. Г. Морозов, С. С. Хлевной

(Новосибирск)

При горении порохов температура в конденсированной фазе изменяется от начальной (обычно комнатной) до $\sim 300^\circ\text{C}$ на горячей поверхности [1, 2]. Однако измерения теплоемкости порохов до сих пор проводились при температурах не выше $90\div 100^\circ\text{C}$ [1, 3, 4]. Это связано с тем, что при более высоких температурах за время измерения с помощью классических методов в порохе (или взрывчатом веществе) могут произойти заметные химические (а также и физические) изменения [2, 5].

Ниже описывается импульсный метод измерения теплоемкости веществ, обладающих изоляционными свойствами, если их можно нанести в виде тонкого однородного слоя на металл; а также приведены результаты измерений теплоемкости пироксилина в интервале $45\text{—}280^\circ\text{C}$.

ОПИСАНИЕ МЕТОДА

Для измерения теплоемкости применена импульсная калориметрическая установка [6].

Исследуемое вещество тонким слоем наносится на внутреннюю сторону титановых пластин, сложенных вместе и составляющих таким образом калориметрический пакет. Благодаря малой толщине слоя вещество имеет температуру, равную температуре пластин. Калориметрический пакет дважды импульсно нагревается: один раз с веществом, второй — без него. В первом случае благодаря присутствию добавочной теплоемкости температура пакета сразу после импульсного нагрева ниже, чем во втором. Удельная теплоемкость вещества рассчитывается по измеренному недогреву и тепло- и электрофизическим параметрам пакета.

Разогрев центрального участка с нанесенным веществом в течение импульсной стадии описывается уравнением

$$[c \cdot \chi(T) + m \cdot c_b(T)] \frac{dT}{d\tau} = 0,24 I^2 \Pi \varphi(T). \quad (1)$$

Здесь c и Π — теплоемкость и сопротивление центрального участка при 0°C ; $\chi(T)$ и $\varphi(T)$ — безразмерные функции, описывающие температурную зависимость теплоемкости и электрического сопротивления пакета; m — навеска вещества; $c_b(T)$ — удельная теплоемкость исследуемого вещества при температуре T ; I — мгновенное значение силы тока; τ — время.

Интегрирование уравнения (1) дает

$$\int_{T_k}^{T_1} \frac{\chi}{\varphi} dT + \frac{m}{c} \int_{T_k}^{T_1} \frac{c_b}{\varphi} dT = 0,24 \frac{\Pi}{c} \int_0^{\tau_1} I^2 d\tau, \quad (2)$$

где T_1 — температура, достигнутая в конце импульсного нагрева, продолжительность которого τ_1 ; T_k — начальная (комнатная) температура.

Для второго («холостого») нагрева уравнение (2) принимает вид

$$\int_{T_k}^{T_1 + \Delta T} \frac{\chi}{\varphi} dT = 0,24 \frac{\Pi}{c} \int_0^{\tau_2} I^2 d\tau, \quad (3)$$

поскольку теперь $m=0$, а конечная температура больше, чем T_1 на величину ΔT . Вычитая (3) из (2), получаем

$$\frac{m}{c} \int_{T_k}^{T_1} \frac{c_v}{\varphi} dT = \int_{T_1}^{T_1 + \Delta T} \frac{\chi}{\varphi} dT, \quad (4)$$

так как благодаря применению плавких проволочек калиброванного сечения для осуществления импульсного нагрева пакетов [7, 6] интеграл $\int I^2 d\tau$ одинаков в обоих случаях.

Поскольку обычно ΔT мало, $\frac{\chi}{\varphi}$ — практически постоянная величина. Отсюда

$$\int_{T_k}^{T_1} \frac{c_v}{\varphi} dT = G(T_1) \approx \frac{c}{m} \cdot \frac{\chi(T_1)}{\varphi(T_1)} \cdot \Delta T. \quad (5)$$

Погрешность такого приближения в подавляющем большинстве случаев не превышает 0,5%.

Таким образом, недогреву ΔT пропорциональна величина $G(T_1)$. Недогрев ΔT вызывает уменьшение электрического сопротивления calorиметрического пакета на величину π . Связь между ними очевидна:

$$\Delta T = \frac{\pi}{\beta(T_1) \Pi}, \quad (6)$$

где $\beta(T_1)$ — температурный коэффициент сопротивления при температуре T_1 . Подставляя это выражение в формулу (5), получаем

$$G(T_1) = \frac{1}{m} \cdot \frac{c}{\beta \cdot \Pi} \cdot \frac{\chi(T_1)}{\varphi(T_1)} \cdot \pi, \quad (7)$$

так как c и Π пропорциональны длине центрального участка и входят в формулу (7) в комбинации $\frac{c}{\Pi}$, то при расчетах их удобно относить ко всей длине пакета.

Зависимость теплоемкости исследуемого вещества от температуры определяется по формуле

$$c_v(T) = \varphi(T) \cdot \frac{dG}{dT} \quad (8)$$

Для титана $\varphi(T) = 1 + \beta \cdot T$, где $\beta = 3,4 \cdot 10^{-3}$ 1/град.

В этом случае прирост энтальпии ΔH равен

$$H(T) - H(T_k) = \Delta H = \int_{T_k}^T c_v dT = (1 + \beta T) \cdot G - \beta \int_{T_k}^T G \cdot dT \quad (9)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов по предлагаемой методике использовалась установка [6]. Полезный сигнал π рассчитывался как разность показаний гальванометра, включенного в диагональ моста, в основном

и холостом нагревах. За нуль в обоих случаях принимались показания гальванометра при комнатной температуре. Для нахождения нуля до и после импульсного нагрева проводился обычный опыт, но без плавкой проволоочки. Замеры показаний гальванометров, необходимые для расчета π и температуры, проводились спустя 30 мсек после окончания импульсного нагрева (нагрев пластин осуществлялся обычно за 5 : 10 мсек). Калориметрические пакеты изготовлялись из титановых лент толщиной 40 мк и длиной 300 мм. Ширина в разных сериях бралась различной с целью варьирования температуры импульсного нагрева при одном и том же диаметре плавкой проволоочки. Пироксилин наносился на пластины пакета посредством вытягивания их с постоянной скоростью из раствора пироксилина в ацетоне. Таким способом были получены хорошие однородные пленки толщиной $\gtrsim 1$ мк. Пироксилин оставлялся на внутреннем центральном участке пластин длиной ~ 200 мм. С остальных частей он смывался ваткой, смоченной в ацетоне.

Проверка предлагаемого импульсного метода в области высоких температур была осуществлена на термостойком полимере поли-2,2-бис(4'-метокси-3'-этинилфенил)-пропане (сокращенно ПМЭФП), предложенном в [8], путем сравнения прироста энтальпий, измеренных импульсным методом и классическим методом смешения [9].

В методе смешения применялся миниатюрный калориметр из алюминия с тепловым значением 3,98 кал/град. Таблетка полимера диаметром 6 мм и высотой 8 мм (вес $\sim 0,2$ г) прессовалась до давления 200 атм с выдержкой ~ 10 мин. Полимеризация ее, так же как и слоев ПМЭФП на калориметрических пластинах, проводилась в сушильном шкафу при температуре $180 \div 210^\circ\text{C}$ приблизительно в течение часа. Таблетка нагревалась до нужной температуры в массивном медном контейнере, а затем сбрасывалась в калориметр. Теплотери учитывались путем анализа темпа остывания в каждом опыте.

Проверка калориметра была проведена по электролитической меди. Рассеяние экспериментальных точек характеризуется средним квадратичным отклонением 3—4% от значений, даваемых эмпирической формулой прироста энтальпии

$$\Delta H = 9,492 \cdot 10^{-2} \cdot (T - 20) - 6,308 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 20)^2, \quad (10)$$

где ΔH измеряется в кал/г, T — в градусах Цельсия. Согласие с литературными данными [10—11] хорошее (рис. 1).

На рис. 2 нанесены экспериментальные точки для функции G , вычисляемой по формуле (7) (каждая точка — среднее значение из нескольких опытов). Нахождение прироста энтальпии ΔH из опытов с им-

пульсным нагревом проводилось по формуле (9), где интеграл $\int_{T_k}^T G \cdot dT$ вычислялся графически, как площадь под кривой A , проведенной по этим точкам.

Там же нанесены значения ΔH , найденные методом смешения при высоких температурах (каждая точка — среднее из нескольких опытов).

Сопоставление результатов позволяет сделать заключение о хорошей точности предлагаемого импульсного метода.

На рис. 3 показаны результаты, полученные импульсным методом для пироксилина с содержанием азота $\sim 12\%$. Как можно видеть, зависимость величины G от температуры в интервале $45—280^\circ\text{C}$ является линейной. Поскольку для титана $\beta = 3,4 \cdot 10^{-3}$ 1/град, то теплоемкость

пироксилина в этой области температур можно описать зависимостью

$$c_B = 0,26 + 8,8 \cdot 10^{-4} \cdot T \text{ кал/г} \cdot \text{град},$$

где T измеряется в градусах Цельсия.

Сравнение результатов, полученных в опытах с импульсным нагревом и при помощи метода смешения при низких температурах, по приросту энтальпии говорит о согласии между этими методами.

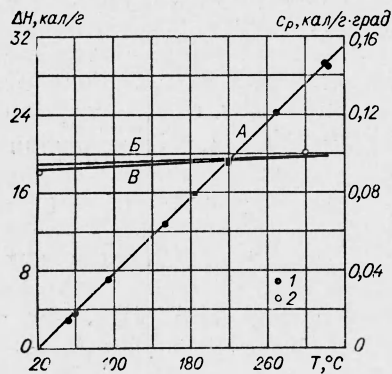


Рис. 1. Сопоставление полученных методом смешения результатов для электролитической меди с литературными данными.

1 — экспериментальные точки для прироста энтальпии ΔH ; 2 — теплоемкость меди, согласно [10]. А — изменение энтальпии по формуле (10); Б — ход теплоемкости, полученный дифференцированием формулы (10); В — теплоемкость, согласно [11].

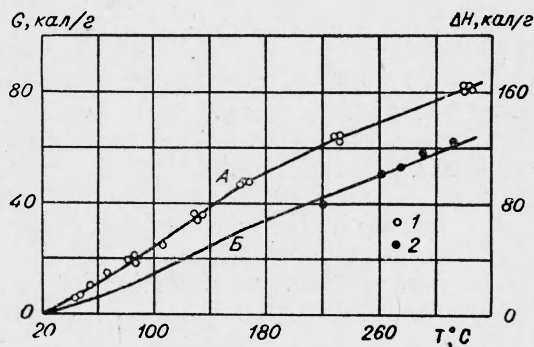


Рис. 2. Сопоставление показаний импульсного метода и метода смешения на примере ПМЭФП при высоких температурах.

Экспериментальные точки: 1 — для $G(T)$ в импульсном методе; 2 — для ΔH в методе смешения. А — для функции $G(T)$ (проведена по точкам 1); Б — для прироста энтальпии ΔH , вычисленного из кривой А по формуле (9).

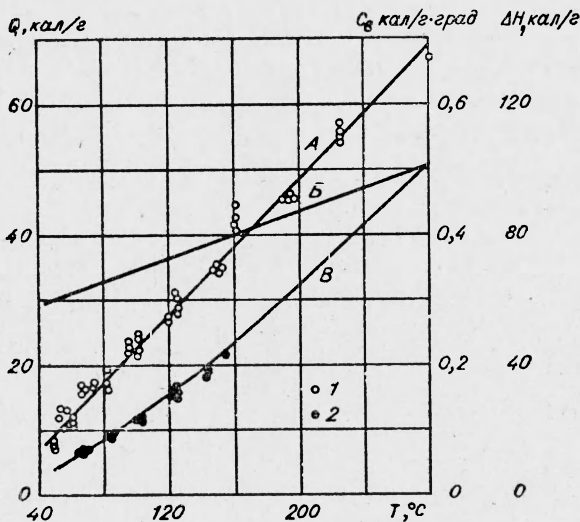


Рис. 3. Зависимость энтальпии и теплоемкости пироксилина от температуры.

Экспериментальные точки: 1 — для $G(T)$ в импульсном методе; 2 — для ΔH в методе смешения. А — для функции $G(T)$ (проведена по точкам 1); Б — для теплоемкости c_B (рассчитана из кривой 1 по формуле (8)); В — для прироста энтальпии (получена из кривой А по формуле (9)).

Следует подчеркнуть, что полученные результаты согласуются с имеющимися в литературе. По измерениям Лейпунского и Аристовой [1], которые представляются наиболее надежными, в интервале от комнатной температуры до 100°C для пироксилина $c_v = 0,29 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$. Из других значений можно указать $0,35 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ [12] и $0,27 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ [13]. П. Ф. Похил [2] при оценке количества тепла, выделяющегося в конденсированной фазе при беспламенном горении, принял теплоемкость пироксилинового пороха равной $0,4 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ в интервале от 100 до 300°C . Это значение не намного меньше полученных в настоящей работе.

Поступила в редакцию
1/III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. З. И. Аристова, О. И. Лейпунский. ЖФХ, 1946, **20**, 11, 1391.
2. П. Ф. Похил. Докт. дисс. ИХФ АН СССР, 1954.
3. Д. Б. Балашов. ЖФХ, 1967, **41**, 1, 126.
4. В. Ф. Жданов, В. П. Маслов, С. С. Хлевой. ФГВ, 1967, **3**, 1, 40.
5. А. И. Коротков, О. И. Лейпунский. Сб. «Физика взрыва», № 2, М., изд. АН СССР, 1953, 2, 213.
6. В. В. Александров, В. Г. Морозов, С. С. Хлевой. ПМТФ, 1969, **5**, 149.
7. В. В. Александров, В. Г. Морозов. ЖФХ, 1968, **42**, 8, 2128.
8. А. С. Занина, И. Л. Котляревский и др. Высокомол. соед. 1967, **96**, 6.
9. В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин. Исследование термодинамических свойств веществ. М.—Л., ГЭИ, 1963, стр. 354.
10. В. С. Чиркин. Теплопроводность промышленных материалов. М., Машгиз, 1962, стр. 176.
11. Дж. Кэй и Т. Лэби. Таблицы физических и химических постоянных. М., Физматгиз, 1962, стр. 169.
12. Г. Брунсвиг. Бездымный порох. М.—Л., ОНТИ, Госхимтехиздат, 1933, стр. 97.
13. Венен, Бюрло, Лекорше. Пороха и взрывчатые вещества. М., ОНТИ, 1936.

УДК 532.593

О ШИРИНЕ СТАЦИОНАРНОЙ ЗОНЫ В ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛНАХ

В. Н. Зубарев, Н. В. Панов, Г. С. Телегин
(Москва)

Измерение интенсивности ударных волн, формирующихся в преградах при отражении от них детонационных волн, является наиболее распространенным методом определения параметров детонации [1—3] и изучения структуры детонационных волн [4—7].

Этот метод отражения или «откола» использован и в настоящей работе. Максимальные давления в детонационной волне достигаются на переднем фронте зоны химической реакции. В дальнейшем происходит падение давлений и уменьшение массовой скорости реагирующего вещества. Согласно представлениям гидродинамической теории [8—10], в плоской детонационной волне следует различать две зоны, разделенные состоянием (плоскостью) Жуге. Ширина (a) примыкающей к ударному фронту зоны повышенных давлений («химпик», химическая зона) определяется скоростью химических процессов и в установившемся