

быть использовано для нахождения характерных времен горения топливо-воздушных смесей по измерению частоты колебаний фронта пламени и скорости потока. Методика измерения частоты отличается большой простотой и высокой точностью.

Поступила в редакцию  
28/II 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Баев, П. К. Третьяков. ФГВ, 1968, 4, 3.
2. Н. Ф. Дубовкин. Справочник по углеводородным топливам и их продуктам сгорания. ГЭИ, 1962.

УДК 662.222.2

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА СМЕСЕВОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ И ПОЛИСТИРОЛА С ПОМОЩЬЮ ВРЕМЯ-ПРОЛЕТНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

*О. П. Коробейников, Ю. Я. Карпенко, В. В. Болдырев  
(Новосибирск)*

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению горения перхлората аммония и смесевых топлив на его основе, в настоящее время не существует единого мнения по механизму горения. Так, в работе [1] содержатся указания на то, что скорость горения перхлората аммония определяется реакциями в конденсированной и дымогазовой фазах. В работе [2] делаются выводы о взаимодействии окислителя и связки в конденсированной фазе. В [3] постулируется, что в условиях горения смесевых твердых топлив окислитель и связка сублимируют независимо друг от друга, а взаимодействие между продуктами их диссоциации протекает в газовой фазе. Достаточно полно эти вопросы освещены в [4]. Большую помощь в выборе той или иной модели горения должны оказывать исследования кинетики и механизма распада топлива и отдельных его компонентов в области высоких температур, близких к температуре на поверхности горящего топлива. К таким исследованиям следует отнести исследования по линейному пиролизу и задержке вспышки.

Значительно меньше работ [5] имеется по масс-спектрометрическому изучению высокотемпературного распада смесевых твердых топлив.

В настоящей работе приводятся результаты исследования кинетики и механизма высокотемпературного распада модельного смесевого состава на основе перхлората аммония и полистирола.

#### Методика эксперимента

Состав продуктов распада и скорость их образования изучались с помощью описанной ранее [6, 7, 8] методики, включающей в себя импульсный нагрев малой навески и регистрацию продуктов распада с помощью время-пролетного масс-спектрометра. Навеска располагалась в ионном источнике на расстоянии 3 мм от пространства ионизации. Благодаря тому, что скорость откачки ионного источника была значительно выше скорости реакции, скорость образования любого компонента в результате реакции пропорциональна его давлению в пространстве ионизации, которое пропорционально интенсивности соответствующего пика в масс-спектре. Используемый смесевой состав готовился следующим образом. Перхлорат аммония растворялся в спирте, а полистирол — в толуоле. Затем оба раствора смешивались и смесь энергично встряхивалась до образования суспензии (20% полистирола и 80% перхлората аммония). Капля суспензии наносилась на титановую ленту, служившую нагревателем. При испарении капли образовалась тонкая пленка (толщиной не больше 10 мк) смесевых компонентов. Проводились такие опыты с пленкой, состоящей из нескольких слоев окислителя и связки. Температуру ленты измеряли термопарой манганин — константан диаметром 50 м (использовались также ленточные термопары толщиной 5 м). Масс-спектр фотографировался с экрана осциллографа киноаппаратом «Конвас».

### Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 приведен масс-спектр продуктов распада пленки полистирола при  $400^{\circ}\text{C}$  и давлении  $10^{-5}$  мм рт. ст. Наиболее интенсивными являются пики, связанные с массами 104, 91, 78, 51. По мнению авторов работы [9], в которой распад полистирола исследовался в ионном источнике масс-спектрометра, массы 104, 78, 51 относятся к спектру мономера — стирола, тогда как пик масс 91 — к спектру димер-тримерной смеси. Некоторое расхождение приведенных данных с данными [9] в соотношении между количествами мономера и димера могут быть связаны с различием в температурах (в проведенных опытах температура была выше и мономера взято больше). Скорость распада полистирола уменьшалась по мере протекания реакции. Изменений в соотношении между пиками по мере протекания реакции не обнаружено. На рис. 2 представлен масс-спектр продуктов распада перхлората аммония при  $400^{\circ}\text{C}$ . Массы 16 и 17 относятся к аммиаку, массы 100, 83, 67 и 51 — к хлорной кислоте. Некоторое отличие в соотношениях интенсивностей масс 16 и 83 в спектрах, приведенных на рис. 2 и в работе [10], объясняется различиями в условиях эксперимента и в способах регистрации.

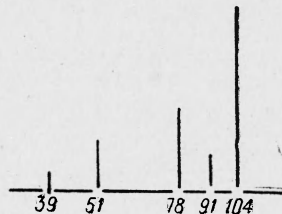


Рис. 1.

На рис. 3 показан масс-спектр продуктов распада смеси перхлорат аммония — полистирол в один из моментов времени при  $400^{\circ}\text{C}$ . При этой температуре смесь распадалась за несколько десятых доли секунды, при этом перхлорат аммония распадается со значительно большей скоростью, чем полистирол. Из сопоставления рис. 1, 2 с рис. 3 видно, что масс-спектр продуктов распада смеси представляет собой сумму масс-спектров продуктов распада отдельных компонентов, входящих в состав смеси.

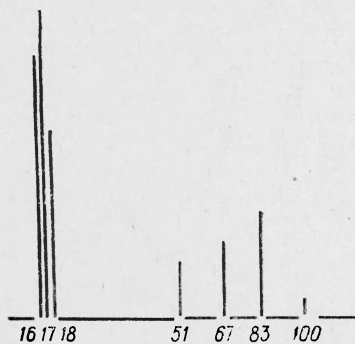


Рис. 2.

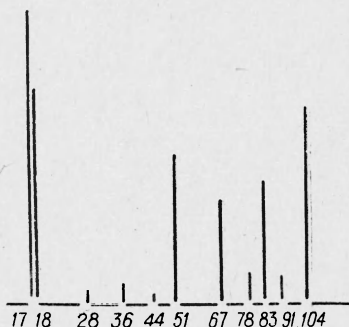


Рис. 3.

Интенсивности пиков масс 28 ( $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ), 36 ( $\text{HCl}$ ), 44 ( $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ) составляют несколько процентов от интенсивности пика массы 16 ( $\text{NH}_3$ ). Расчет показывает, что доли этих газов составляют 2% ( $\text{CO} + \text{N}_2$ ), 2,5% ( $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ), 2,5% ( $\text{HCl}$ ) от суммы  $\text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ . На основании этого можно полагать, что при  $400^{\circ}\text{C}$  и давлении  $10^{-5}$  мм рт. ст. существенного взаимодействия между окислителем и связкой не происходит, а главным образом происходят два независимых процесса: диссоциация окислителя на аммиак и хлорную кислоту и разложение связки. Тот факт, что при повышенных давлениях экзотермические реакции в конденсированной фазе проявляются в большей степени, может быть объяснен тем, что взаимодействие между первичными продуктами распада окислителя и связки, которые находятся также в адсорбированном на поверхностях окислителя и связки слоя, возрастает с ростом давления. Это можно связать с тем, что с давлением возрастает концентрация адсорбированных частиц, а следовательно, и скорость их взаимодействия.

В настоящей работе исследования проводились в условиях глубокого вакуума, безусловно отличающихся от реальных условий, в которых происходит горение. Однако проведение реакции именно в этих условиях позволило исключить реакции в газовой фазе и выявить в чистом виде реакции твердого с твердым — окислителя со связкой.

Поступила в редакцию  
28/1 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. Э. И. Максимов, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 3, 422.
2. H. Selzer. 11-th Symposium (International) on Combustion, 1966, 439—446.
3. M. Sammerfeld et al. Solid Propellant Rocketry. v. I. N. Y., Academic Press, 1960.
4. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
5. R. L. Coats. Final report Research on Combustion of solids propellants. Lockheed Co, Redlands, Calif., 641-F (December 1965).
6. В. В. Болдырев, О. П. Коробейничев, В. П. Паньков. Кинетика и катализ, 1968, 1, 218.
7. О. П. Коробейничев, В. В. Болдырев, Ю. Я. Карпенко. ФГВ, 1968, 4, 1.
8. О. П. Коробейничев, В. В. Александров, Н. З. Ляхов. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 3.
9. P. Bradt, V. H. Dibeller, F. L. Mohler. J. Res. Nat. Bur. Standard, 1953, 50, 201.
10. В. В. Болдырев, О. П. Коробейничев, Ю. Я. Карпенко. Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 6, 1372.

УДК 532.593

### О ФОРМЕ ИМПУЛЬСА СЖАТИЯ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ВЗРЫВЕ ПРОВОЛОЧЕК В ВОДЕ

*В. А. Коротков, Г. А. Несветайлов*

*(Минск)*

Мощный искровой заряд находит широкое применение как источник возмущений в различных средах, преимущественно в воде [1—3]. Главным действующим фактором при этом является ударная волна, профиль которой обычно близок к экспоненте и характеризуется амплитудой давления и постоянной времени.

В большинстве научно-технических задач необходимо контролируемое изменение амплитуды и длительности импульса с обеспечением их воспроизводимости от разряда к разряду. При заданных свойствах среды и заданном линейном размере источника возмущений изменить характеристики волны давления от разряда можно лишь вариацией параметров разрядного контура, что технически сложно и не всегда осуществимо.

Задача затрудняется статистической природой процесса пробоя жидкости, в результате чего можно говорить лишь о вероятностных значениях возникающего давления.

В связи с этим значительный интерес представляет формирование ударной волны в воде с помощью электрического взрыва проводников, в частности проволочек [4]. Можно предполагать, что материал и размеры проволочки должны оказывать влияние на характеристики импульса сжатия, однако убедительные данные по этому вопросу отсутствуют. В работе [5] экспериментально исследованы вопросы моделирования подводных взрывов, однако эксперименты проводились только с нихромовой проволочкой фиксированных размеров, в то время как в работе [6] показано, что размеры проволочки существенно влияют на амплитуду давления. Параметры импульса сжатия оценивались в работе [7] для ближней зоны электрического взрыва в полиэтилене и воде по пластической деформации стальной трубки, причем для всех режимов априорно предполагалась экспоненциальная форма импульса.

Целью настоящей работы является исследование влияния режима взрыва и материала взрывающейся проволочки на характеристики волны давления в воде при фиксированных параметрах разрядного контура:  $u=25$  кв,  $C=9$  мкф,  $L=4,5$  мкн. Режим взрыва регулировался путем изменения диаметра проволочки. Для разделения во времени электрической наводки от разряда и сигнала от датчика давление фиксировалось в точке, удаленной от взрывающей проволочки на 0,6 м. Датчик давления (турмалиновый точечный) изготовлен по методике И. Б. Синани [8].

На рисунке представлены осциллограммы изменения давления в воде и тока для искрового разряда при длине разрядного промежутка 25 мм, что в условиях данного эксперимента обеспечивает аperiодический режим разряда, который обычно в