

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Титов, Ю. И. Фадеенко, Н. С. Титова. Докл. АН СССР, 1968, 180, 5.
2. Ю. И. Фадеенко. ФГВ, 1967, 3, 2.
3. Н. М. Кузнецов. Термодинамические функции и ударные диабаты воздуха при высоких температурах. М., Машгиз, 1965.

УДК 662.312

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРОГЛИЦЕРИНОВОГО ПОРОХА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

О. П. Коробейничев, С. С. Хлевной
(Новосибирск)

Долгое время считалось, что первичной стадией распада нитроэфиров является отрыв NO_2 -группы. В последнее время появились работы [1], ставящие под сомнение это утверждение применительно к двухосновным твердым топливам $D=4$, состоящим главным образом из нитроклетчатки и нитроглицерина. В этих работах проводились масс-спектрометрические исследования летучих продуктов, выделяющихся из пороха на разных стадиях при его зажигании с помощью лучистой энергии от дуговой отражательной печи и при его горении. На основании анализа своих данных авторы [1] пришли к выводу, что первичным продуктом распада двухосновных топлив является отрыв радикала NO_3 . В этих работах исследования проводились в неизотермических условиях и при давлениях $10\text{--}100$ мм рт. ст., где не исключалась возможность протекания вторичных реакций в газовой фазе.

Для изучения первичных стадий распада нитроглицеринового пороха в изотермических условиях при повышенных температурах, близких к температурам на поверхности горящего пороха ($170\text{--}290^\circ\text{C}$), была применена описанная ранее методика [2—4]

импульсного нагрева малой навески пороха толщиной в несколько микрон) в ионном источнике время-пролетного масс-спектрометра при давлении 10^{-5} мм рт. ст., при котором вторичные реакции в газовой фазе заведомо исключены. Исследовавшийся порох Н имеет состав: нитроклетчатка (58% весовых), нитроглицерин (28%), динитротолуол (10%), центрилит (3%), добавки (1%).

На рис. 1 приведен масс-спектр продуктов термического распада пороха Н. Наиболее интенсивными являются пики масс 46 (100%), 30 (28%), 29 (19%), 76 (8,5%), 89 (4%), 62 (3%), 120 (3%), 165 (1%). Массы от 62 до 89 определены с точностью до ± 1 а. е. м., а массы 120 и 165 с точностью до ± 2 а. е. м. Соотношение между интенсивностями пиков в масс-спектре при 170°C менялось незначительно в ходе реакции.

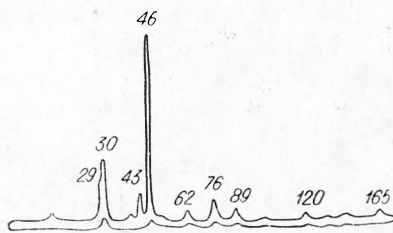


Рис. 1. Масс-спектр продуктов распада нитроглицеринового пороха при $170\text{--}200^\circ\text{C}$.

Сопоставление приведенного на рис. 1 масс-спектра с масс-спектрами нитроглицерина [5] и ряда динитротолуолов [6] показывает, что в первичной стадии разложения при температурах $170\text{--}200^\circ\text{C}$ в вакууме основным процессом является испарение нитроглицерина (главным образом) и динитротолуола, а распад нитроклетчатки протекает с крайне малой скоростью. Действительно, линия массы 76 (наиболее интенсивная из серии линий с массами 62, 76, 89, 165) может быть отнесена лишь к нитроглицерину, поскольку в масс-спектрах всех динитротолуолов эта линия составляет менее 50% от наиболее интенсивных линий с массами 89 и 165. На факт испарения указывает и очень малый температурный коэффициент скорости распада при этих температурах. Возможно, что здесь скорость испарения лимитируется диффузией молекул нитроглицерина и динитротолуола через нитроклетчатку.

При более высоких температурах ($220\text{--}290^\circ\text{C}$), где скорости распада нитроклетчатки [4] и испарения нитроглицерина из-за разных температурных коэффициентов стано-

ваться соизмеримыми (температурный коэффициент скорости значительно выше для распада нитроклетчатки, чем для испарения нитроглицерина), соотношение интенсивностей линий в масс-спектре меняется в ходе реакции. На рис. 2 и 3 приведены кинетические кривые зависимости от времени интенсивностей линий в масс-спектре продуктов распада при 245 и 290°С, которые пропорциональны скоростям образования компонентов, вносящих вклад в эти линии. Из рисунков видно, что при малых временах реакции

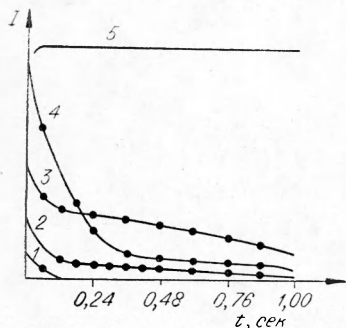


Рис. 2. Зависимость интенсивностей пиков масс 76 (1), 29 (2), 30 (3) и 46 (4) от времени реакции при температуре 245°С (5).

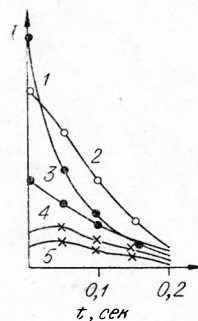


Рис. 3. Зависимость интенсивностей пиков масс 46 (1), 30 (2), 29 (3), 28 (4), 44 (5) от времени реакции при температуре 290°С.

отношение интенсивностей $\frac{I_{46}}{I_{30}} > 1$, а при больших временах $\frac{I_{46}}{I_{30}} < 1$. При этом с ростом температуры уменьшается и время, за которое интенсивности пиков масс 46 и 30 сравниваются. Такие зависимости интенсивности пиков от времени можно объяснить наложением двух параллельно протекающих процессов, идущих с разными, но соизмеримыми скоростями: более быстрого при 170°–290°С процесса испарения нитроглицерина, для которого $\frac{I_{46}}{I_{30}} > 1$ [5], и более медленного распада нитроклетчатки, для которого $\frac{I_{46}}{I_{30}} < 1$ [4].

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что первичным процессом превращения нитроглицеринового пороха Н при 170°–290°С является не отрыв NO_3 радикала, а испарение молекул нитроглицерина (на что уже указывалось в [7]) и параллельно с ним протекающий распад нитроклетчатки. Если NO_3 и образуется, как утверждается в работах [1], то только в результате вторичных реакций распада молекул нитроглицерина в газовой фазе при повышенных давлениях. При температурах, близких к температуре на поверхности горящего пороха, испарение нитроглицерина протекает со скоростью, сравнимой со скоростью разложения нитроклетчатки.

Таким образом, с помощью время-пролетного масс-спектрометра и методики импульсного нагрева исследована кинетика термического разложения нитроглицеринового пороха Н при 170°–290°С в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.).

Установлено, что первичным процессом превращения пороха в этих условиях является не отрыв радикала NO_3 , как утверждается в ряде работ [1], а испарение нитроглицерина и параллельно с ним протекающий распад нитроклетчатки по [4]. При 245°–290°С испарение нитроглицерина из пороха и разложение нитроклетчатки идет со сравнимыми скоростями.

Поступила в редакцию
30/1 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Dauerman, G. E. Salser, Y. S. Tajima. J. Chem. Phys., 1965, 69, 10; AIAAJ, 1966, 5, 11; AIAAJ, 1968, 6, 4; AIAAJ, 1968, 6, 8.
2. О. П. Коробейничев, В. В. Болдырев, Ю. Я. Карпенко. ФГВ, 1968, 1.

3. В. В. Болдырев, О. П. Коробейничев, Ю. Я. Карпенко. Изв. АН СССР,
4. О. П. Коробейничев, В. В. Александров, Н. З. Ляхов. Изв. АН СССР, ОХН. (в печати), 1969. ОХН, 1968, 6.
5. R. T. M. Fraser, N. C. Paul. J. Chem. Soc. (B), Phys. Organic, 1968, 6.
6. J. H. Beynon, R. A. Saunders, A. E. Williams. Ind. Chem. Belge, 1964, 4.
7. L. Phillips. J. Phys. Chem. 1968, 72, 6.

УДК 636.46

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В ВОДОРОДО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЯХ В ДИАПАЗОНЕ НАЧАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ ОТ 1 ДО 100 АТА

С. М. Козарко, О. Б. Рябиков
(Москва)

Изучение концентрационных пределов распространения пламени в водородо-кислородных смесях при высоких давлениях представляет практический интерес с точки зрения взрывобезопасности различных технологических процессов при использовании указанных смесей. В настоящей работе исследовались концентрационные пределы распространения пламени в водородо-кислородных смесях при начальном давлении до 100 ата и начальной температуре 20° С.

Определению концентрационных пределов распространения пламени в указанных выше смесях посвящено несколько работ [1—3], где исследования проводились только при давлении 1 ата и ниже, а в работе [4] до давления 20 ата. При более высоких давлениях концентрационные пределы распространения пламени оставались неисследованными. Известна также работа [5] по определению пределов распространения пламени в водородо-воздушных смесях до давлений 100 атм и выше, по данным которой можно получить представление о поведении нижней ветви для водородо-кислородных смесей, так как известно, что нижние пределы водородо-кислородных и водородо-воздушных смесей отличаются мало. Следует отметить, что пределы распространения пламени как для водородных, так и для углеводородных пламен, расширяются с ростом давления в основном за счет верхней ветви [6].

Методика экспериментов

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Пределы распространения пламени в водородо-кислородных смесях определялись в стальном сферическом реакционном сосуде (СРС-1000) диаметром 160 мм и рабочим

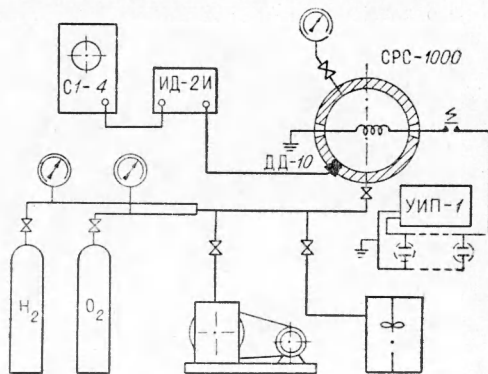


Рис. 1.

объемом 2100 см³. Верхняя полусфера сосуда была съемной и имела систему уплотняющих прокладок. Запас рабочей смеси нужного состава приготовлялся из компонентов путем впуска их (по давлению) в специальный смеситель высокого давления, снабженный электромагнитной мешалкой. Перед опытом бомба откачивалась форвакуумным насосом до давления 10⁻² мм рт. ст. Тщательно перемешанная смесь исследуемого состава подавалась в СРС-1000 до требуемого начального давления. Зажигание смеси производилось пережиганием нихромовой спирали Ø 0,35 мм, установленной в центре СРС-1000 путем разряда на нее батареи конденсаторов. Электрическая мощность одного разряда составляла около 14 дж.