

учета функции Ψ позволяет описать изменение скорости разложения образца полимера в большем диапазоне ϵ , чем уравнение (1) с константами (3).

Анализ кинетических констант (4) показывает, что в случае разложения ПТФЭ имеет место реакция, протекающая с разрывом полимерной цепи по «закону случая», так как энергия активации процесса равна энергии разрыва связи С—С исходного полимера. Меньшие значения энергии активации ПММА и ПС указывают на возможность цепного механизма процесса термического разложения этих полимеров.

Поступила в редакцию
6/V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Мадорский. Термическое разложение органических полимеров. М., «Мир», 1967.
2. Е. П. Гончаров, А. Г. Мержанов, А. С. Штейнберг. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
3. А. С. Штейнберг, В. Б. Улыбин и др. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
4. А. Вотинов, П. Кобеко, Ф. Марей. ЖФХ, 1942, 16, 3—4.
5. А. Е. Степаньян, Ю. Г. Покулов и др. Высокомолекулярные соединения, 1972, (А)14, 10.
6. Р. З. Магарил. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М., «Химия», 1970.
7. Ю. А. Кирсанов. Тр. КАИ, вып. 158, 1973.
8. В. К. Шукин, Ф. Н. Дресвянников, Ю. А. Кирсанов. Изв. вузов, «Авиационная техника», 1973, 4.

УДК 6623 : 536.46 : 541.128

О ВЛИЯНИИ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ РЬО И САЖЕЙ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ БАЛЛИСТИТНОГО ПОРОХА

А. П. Денисюк, Т. М. Козырева, В. Г. Хубаев

(Москва)

Известно, что сажа значительно усиливает действие свинецсодержащих катализаторов при горении баллиститных порохов различного состава [1], причем в случае высококалорийных составов соединения свинца в отсутствие сажи или веществ, заменяющих ее, лишь слабо влияют на скорость горения [2]. Механизм усиливающего влияния сажи не ясен, однако накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по влиянию комбинированных катализаторов на скорость горения баллиститных порохов позволяет считать наиболее вероятными следующие варианты:

сажа является катализатором проявляющим свое действие в присутствии соединений свинца;

сажа является добавкой, способствующей удержанию катализатора в зоне влияния и тем самым увеличивающей его эффективную концентрацию.

С целью выяснения особенностей действия свинецсодержащего катализатора в присутствии сажи было изучено влияние соотношения между РЬО и сажей на скорость горения модельного высококалорийного баллиститного пороха. Использовали РЬО с размером частиц около 1 мк ($S_{уд} = 8000 \text{ см}^2/\text{г}$) и сажу марки ПМ-50 ($S_{уд} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$). Заряды

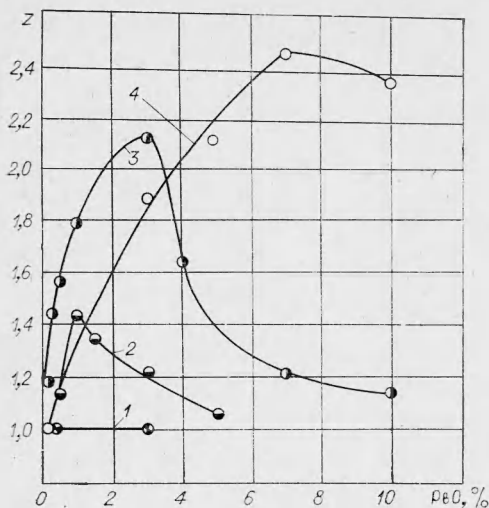


Рис. 1. Изменение z в зависимости от количества PbO при постоянном содержании сажи.

Сажа, %: 1 — 0,3; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 3.

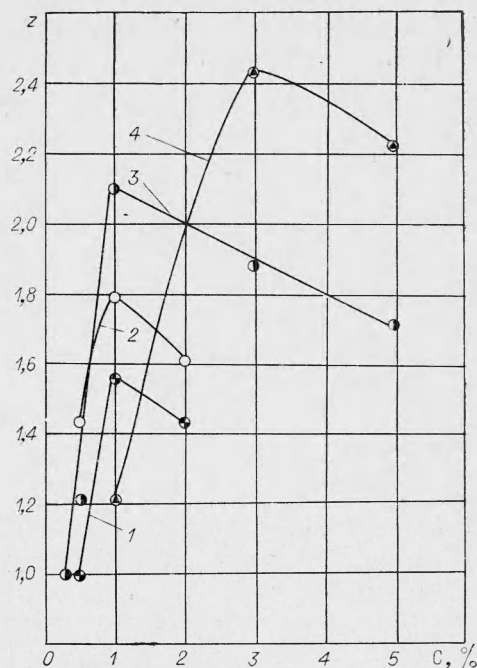


Рис. 2. Изменение z в зависимости от количества сажи при постоянном содержании PbO .

PbO , %: 1 — 0,5; 2 — 1; 3 — 3; 4 — 7.

диаметром 7 мм сжигали в бомбе постоянного давления в атмосфере азота при давлении $40 \text{ кг} \cdot \text{с}/\text{см}^2$. Скорость горения определяли с помощью барабанного фоторегистра. Эффективность действия катализатора характеризовали величиной $z = u/u_0$, где u и u_0 — скорость горения состава с катализатором и без катализатора. Скорость горения эталонного состава при $40 \text{ кг} \cdot \text{с}/\text{см}^2$ составила $7 \text{ мм}/\text{с}$.

Отметим наиболее характерные особенности действия катализатора (рис. 1, 2). Окись свинца даже в большом количестве (до 10%) без сажи или с малым (0,3%) количеством сажи не оказывает влияния на скорость горения пороха (см. таблицу). Одна сажа (до 5%) на скорость горения данной системы также не влияет. Однако в присутствии 1% сажи уже 0,1% PbO увеличивает скорость горения на 20%, а 3% PbO — более чем в 2 раза. Интересно, что скорость горения и величина z при одновременном увеличении содержания PbO и сажи растут вплоть до их суммарного количества 15% (опыты с большим процентом не проводили), и добавки (при соотношении PbO и сажи, близком к оптимальному) в порядке уменьшения их эффективности действия можно представить в виде ряда (первое число — PbO , %, второе — сажа, %):

$$[10+5] > [7+3] > [3+1] > [1+0,5].$$

Общий вид кривых для всех составов один и тот же, во всех случаях имеется ярко выраженный максимум, который при разном содержании сажи достигается также и при различном содержании PbO , однако соотношение между PbO и сажей в случаях z_{max} примерно одинаково и составляет $2 \div 3/1$. Если рост z по мере увеличения процента сажи и PbO крутой, то спад (правее z_{max}) для сажи (см. рис. 2) пологий, а для PbO (см. рис. 1) — более резкий. Такой вид кривой в общем случае не характерен для зависимости z . В некоторых работах, например в [3], отмечается, что эффективность действия катализатора после достижения максимума остается в довольно широком интервале концентраций катализатора постоянной или слабо уменьшается. Резкое ос-

Зависимость эффективности действия катализатора от соотношения PbO и сажи

κ PbO, %	Сажа, %						
	0	0,3	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
0	1,0	—	—	1,0	—	—	0,98
0,1	—	—	—	1,2	—	1,0	—
0,25	—	1,0	—	1,4	—	—	—
0,5	1,0	—	1,1	1,6	—	—	—
1,0	—	—	1,4	1,8	1,6	—	—
1,5	—	—	1,3	—	—	—	—
3,0	1,0	1,0	1,2	2,1	—	1,9	1,7
4,0	—	—	—	1,6	—	—	—
5,0	—	—	1,1	—	—	2,1	—
7,0	—	—	—	1,2	—	2,4	2,2
10,0	1,0	—	—	1,1	—	2,3	2,6
5% PbO ₂	1,4						
10% SiO ₂	0,9						

лабление действия катализатора в данном случае, можно, видимо, объяснить тем, что вместе с увеличением количества одного из компонентов происходит изменение соотношения между PbO и сажей от оптимального до малоэффективного. Полученные результаты указывают на то, что это соотношение играет очень важную роль. Так, например, 1% PbO+1% сажи действуют с высокой эффективностью ($z=1,8$). Еще сильнее действуют 3% PbO+1% сажи ($z=2,1$), но 7% PbO+1% сажи и 10% PbO+1% сажи оказывают уже слабое влияние на горение пороха ($z=1,2$ и $z=1,1$). Можно было бы полагать, что причиной этого является избыточное количество PbO. Однако введение дополнительного количества сажи приводит здесь к резкому увеличению эффективности действия катализатора и для 7% PbO+3% сажи $z=2,4$ (соотношение PbO и сажи 2,3/1), а в случае 10% PbO+5% сажи $z=2,6$ (соотношение 2/1).

Обсуждение результатов

Как видно из представленных данных, сажа играет очень важную роль в катализе горения. Небольшие изменения ее концентрации, особенно в области с невысоким содержанием сажи, способны приводить к значительному изменению эффективности действия PbO.

Сажа, видимо, является катализатором горения, но катализатором весьма своеобразным, проявляющим свое действие лишь в присутствии соединений свинца. Роль ее может заключаться в том, что она ускоряет взаимодействие между продуктами, образовавшимися в результате гетерогенной реакции на поверхности PbO, и пришедшими из объема пороха. Оптимальное соотношение между PbO и сажей по весу составляет приблизительно $2 \div 3/1$, в то же время это соотношение по суммарной поверхности добавки в порохе составляет $1/20$, т. е. по поверхности сажи нужно значительно больше, чем PbO. Здесь, видимо, важную роль играет непосредственный контакт между частицами PbO и сажи.

Как видно, PbO без сажи даже в количестве 10% не оказывает влияния на скорость горения пороха. Возникает вопрос, а возможно ли вообще каталитическое воздействие соединений свинца на горение композиций, не содержащих сажу или не образующих ее при горении? Для выяснения этого вопроса исследовалось влияние на горение пороха более эффективного, чем PbO, свинецсодержащего катализатора — PbO₂. Двуокись свинца в количестве 5% заметно увеличила скорость горения

($z=1,4$), и можно было бы думать, что PbO_2 действует и без сажи. Однако при горении пороха с этим катализатором наблюдалось сильное сажеобразование. Вполне возможно, что под влиянием PbO_2 образование продуктов с высоким содержанием углерода происходило уже в реакционном слое к-фазы, и выделившийся углерод усиливал действие PbO_2 .

На возможность образования таких продуктов в присутствии свинецсодержащих катализаторов указывают данные по влиянию PbO и PbO_2 на термическое разложение нитроцеллюлозы (опыты проведены А. П. Денисюком и А. С. Андросовым). В их присутствии повышается содержание CO_2 в газовой фазе, а CO не образуется совсем (на начальных стадиях), т. е. имеет место обогащение к-фазы углеродом.

Таким образом, можно предположить, что высокоэффективное действие свинецсодержащих катализаторов при горении баллиститного пороха возможно только в присутствии сажи (добавленной или образовавшейся в процессе горения), а без сажи катализ если и имеет место, то лишь в слабой мере.

*Поступила в редакцию
18/IV 1974*

ЛИТЕРАТУРА

1. D. I. Hewkin, I. A. Hicks a. o. Combustion Science and Technology, 1971, 2, 307.
2. Прекел. Ракетная техника и космонавтика, 1965, 2, 238.
3. В. И. Авдюнин, Н. Н. Бахман и др. Изв. вузов, Химия и химическая технология, 1971, XIV, 5.

УДК 533.6.011.72

ПРИБЛИЖЕННЫЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ НОРМАЛЬНОГО ОТРАЖЕНИЯ УДАРНЫХ ВОЛН В РЕАЛЬНЫХ ГАЗАХ

А. К. Станюкович

(Москва)

Для решения ряда задач прикладной газовой динамики, связанных с сильными ударными волнами, необходимо знание параметров не только падающих, но и отраженных ударных волн, в частности, давления газа за фронтом нормально отраженной ударной волны, что для слабых волн не представляет трудности. Для сильных ударных волн расчет нормального отражения обычно проводится весьма трудоемкими численными методами [1]. Вместе с тем термодинамические свойства некоторых газов за падающей волной обычно заранее известны [2].

Введение в законы сохранения для ударных волн параметра $\gamma_e = h_1/\epsilon_1$, где h_1 — удельная энтальпия, ϵ_1 — удельная внутренняя энергия газа за падающей волной, позволяет получить приближенные аналитические зависимости, дающие удовлетворительную точность для оценочных расчетов давления за отраженной волной.