

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ГОРЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Ю. М. Михайлов, В. В. Алешин, В. Н. Леонова

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, vva@icp.ac.ru

В системах, наполненных инертными добавками, горение нитрата целлюлозы (НЦ) протекает в беспламенном низкотемпературном режиме с малой линейной скоростью. При нормальной температуре показатель степени в законе горения НЦ в балластированных смесях в интервале давлений $0.1 \div 10$ МПа в несколько раз ниже, чем в случае чистого НЦ, и составляет 0.23. Установлен качественный и количественный состав газообразных продуктов беспламенного превращения НЦ. Отмечено, что он примерно соответствует литературным данным для продуктов термического разложения НЦ при относительно низких температурах. Исходя из этого, а также из факта слабой зависимости скорости горения НЦ от давления в балластированных системах высказано предположение, что процесс в данных условиях контролируется превращением энергетического компонента преимущественно в конденсированной фазе. Показано, что в случае композита на основе НЦ, карбида кремния и полимерного связующего для образцов диаметром $10 \div 25$ мм наличие бронировки практически не сказывается на параметрах горения. Горение этой же смеси при меньших диаметрах небронированных образцов происходит в неустойчивом режиме. Наличие бронировки приводит к четкому проявлению критического диаметра горения в исследованных системах.

Ключевые слова: нитрат целлюлозы, балластированные энергетические системы, низкотемпературное беспламенное горение, критический диаметр.

ВВЕДЕНИЕ

Сравнительно недавно были обнаружены режимы беспламенного низкотемпературного горения композиций, содержащих твердые частицы энергетических компонентов и инертных наполнителей. Основным отличительным признаком протекания процесса в подобных случаях для определенной области составов композитов являются отсутствие пламени, относительно низкие максимальные температуры во фронте горения ($T_{\max} = 540 \div 670$ К) и скорости его распространения ($0.05 \div 0.10$ мм/с) [1–3]. Было показано, что изменение внешних условий, природы и соотношения инертных и энергетических наполнителей, включение в состав реакционноспособных компонентов полимерных связующих открывает широкие возможности для управления физико-химическими параметрами реакционной зоны и для формирования новых подходов к получению композиционных материалов с перспективным комплексом свойств. Например, можно организовать получение пористых компози-

ционных материалов, наполненных инертными наполнителями. В частности, был предложен новый метод получения пористых полирующих абразивных материалов [4].

Наиболее типичные особенности процесса, отдельные результаты предварительного теоретического анализа и математического моделирования процессов горения, происходящих в данных условиях, описаны в работах [5, 6].

Было установлено, что устойчивое беспламенное горение балластированных составов на основе нитрата целлюлозы (НЦ), динитрата N,N-диэтанолнитрамина, циклотриметилентринитрамина и т. д. при атмосферном давлении происходит при содержании горючего в исходной смеси не менее $10 \div 12$ % [4]. Минимальные значения максимальной температуры при этом не превышают $540 \div 550$ К, а ширина реакционной зоны достигает нескольких миллиметров.

В настоящей статье продолжено исследование влияния свойств исходных компонентов и внешних условий — давления, диаметра образца и его бронировки — на основные закономерности процессов горения НЦ в наполненных системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-08-50190).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Энергетическим компонентом состава служил нитрат целлюлозы с содержанием азота 12.6 % в виде сферических частиц размером $20 \div 40$ мкм. В качестве инертного балластирующего наполнителя применяли карбид кремния, хлорид натрия и оксид цинка с размером частиц $5 \div 10$ мкм. Для формирования полимерного связующего преимущественно использовали олигоизоцианурат, содержащий 40 % групп NCO, который в результате полимеризации образовывал сшитый полимер — полиизоцианурат. Катализатором процесса полимеризации служил дибутилдиоксид олова.

Компоненты исходных смесей в необходимом соотношении смешивали при комнатной температуре. Из полученной массы методом глухого прессования при давлении ≈ 30 МПа формировали цилиндрические образцы высотой примерно $1.0 \div 1.5$ диаметра. В отдельных случаях опытные образцы предварительно отверждали при температуре 340 К в течение 4 ч, в остальных отверждение происходило непосредственно в волне горения. Для бронирования боковой поверхности образцов использовали композиционный материал на основе смеси силикатного клея с оксидом магния.

Изготовленные образцы помещали в специальный, продуваемый азотом реактор для сжигания объемом ≈ 310 см³. Процесс горения инициировали подачей теплового импульса на торец блока с помощью нихромовой спирали накаливания, нагретой до температуры ≈ 750 К.

Линейную скорость горения (u) определяли по перемещению фронта горения, за который принимали движущуюся границу изменения светло-серой окраски исходного образца на темную окраску продуктов горения.

Температуру в зоне реакции, с учетом ее достаточно большой протяженности, измеряли хромель-копелевой термопарой диаметром 180 мкм. Сигнал термопары после оцифровки на АЦП L-780 «L-Card» записывался и обрабатывался на компьютере с помощью программного осциллографа Power Graph 3.3.1 «Интероптика-С». Точность измерения температуры составляла ± 5 К, времени — ± 0.1 с.

Влияние внешнего давления на процесс горения изучали в бомбе постоянного давления объемом 2.5 дм³ в среде азота при комнатной температуре в интервале давлений $0.1 \div 10$ МПа. Скорость горения образцов в этих условиях определяли по сигналам двух термо-

пар, расположенных в образце на фиксированном расстоянии друг от друга.

Состав газообразных продуктов горения исследовали с помощью масс-спектрометра МИ-1201 и газового хроматографа ЛХМ-2000. Экспериментальные данные по теплоте сгорания энергетических материалов в отсутствие кислорода получены с помощью калориметра сжигания АКС-3М.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После инициирования процесса горения в беспламенном режиме по образцу распространялась низкотемпературная зона реакции. По завершении процесса образец обычно сохранял свои размеры и представлял собой темно-серый пористый материал. Газообразные продукты разложения энергетического компонента в виде белого дыма выделялись наружу, фильтруясь через образующийся пористый остаток в непосредственной близости от фронта горения.

Для оценки влияния внешних условий на процесс превращения НЦ в составе балластированных систем было изучено воздействие внешнего давления (p) в диапазоне от атмосферного до 10 МПа и начальной температуры в интервале $T_0 = 293 \div 353$ К. Установлено, что степенной закон горения ($u = u_1 p^\nu$) удовлетворительно описывает горение композиций с различным содержанием НЦ и инертного наполнителя (карбид кремния) при температуре $T_0 = 293$ К (табл. 1). Из полученных данных следует, что показатель степени в законе горения сохраняет свое значение при изменении содержания НЦ в составе композита. Его значение ($\nu = 0.23$) заметно меньше, чем в законе горения для чистого НЦ, где оно близко к единице [7]. С увеличением содержания НЦ в исходном составе несколько возрастает только значение коэффициента скорости горения u_1 .

Основные параметры горения (T_{\max} и u) растут с увеличением начальной температуры (рис. 1). Причем скорость горения в изученном диапазоне температур возрастает примерно в 1.7 раза, что соответствует значению температурного коэффициента скорости горения, характеризующего изменение скорости горения при изменении температуры на один градус, $\beta = 13 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Отметим, что для пироксилиновых порохов, состоящих практически из чистого нитрата целлюлозы, значение температурного коэффициента несколько

Таблица 1
Скорость распространения фронта
и параметры закона горения
в интервале давлений 0.1 ÷ 10 МПа
для различных составов композитов на основе НЦ,
карбида кремния и 16 % олигоизоцианурата

Содержание НЦ, %	p , МПа	u , мм/с	u_1	ν
18	9.7	2.51	1.44	0.23
	4.2	2.07		
	1.7	1.51		
	0.7	1.32		
	0.1	0.87		
20	10.1	2.68	1.55	0.23
	4.6	2.23		
	1.6	1.63		
	1.0	1.50		
	0.1	0.95		
22	9.9	2.92	1.72	0.23
	5.1	2.45		
	3.1	2.35		
	1.6	1.82		
	0.1	1.03		

ниже — $\beta = (2 \div 5) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [8]. Соответственно возрастает и максимальная температура во фронте горения. Это объясняется тем, что теплотери на нагрев балластирующего наполнителя в составе композита в значительной мере компенсируются за счет внешнего предварительного подогрева системы.

Обращает на себя внимание слабая зависимость максимальной температуры горения от теплоты сгорания энергетического наполнителя, которую увеличивали, предварительно вводя нитроглицерин (НГ) в гранулы НЦ или уменьшали, добавляя дибутилфталат (ДФ) (табл. 2). Это, по-видимому, можно объяснить тем, что, вследствие балластирующего влияния инертного наполнителя при беспламенном режиме горения НЦ в композите, газофазные реакции превращения в промежуточных продуктах распада протекают с низкими скоростями и реализуются не в полной мере, а основные экзотермические реакции происходят в конденсированной и пародымогазовой фазах [3, 5]. Специальные опыты показали, что

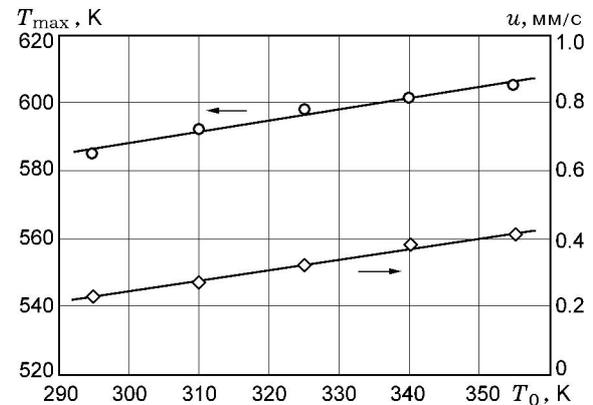


Рис. 1. Зависимость максимальной температуры и линейной скорости горения смеси 16 % НЦ, 14 % олигомера, 70 % карбида кремния от начальной температуры

при нормальных условиях в среде азота даже при содержании НЦ около 70 % в составе системы, газообразные продукты его разложения воспламеняются вне образца.

Кроме влияния давления и температуры на примере композиции, содержащей 14 % НЦ, 70 % карбида кремния и 16 % полиизоцианурата, рассмотрено влияние геометрических размеров (диаметра) образцов на скорость и максимальную температуру горения при нормальных условиях. Оказалось, что изменение диаметра в интервале $d = 10 \div 25$ мм практически не влияет на параметры горения (рис. 2). Вместе с тем при $d < 10$ мм горение изучаемого состава становится неустойчивым. В этом случае после зажигания отдельные образцы сгорают полностью, а некоторые — не до конца. Причем с уменьшением их диаметра увеличивается отклонение максимальной температуры и скорости горения (в меньшую сторону) и сни-

Таблица 2

Влияние теплоты сгорания энергетического компонента (Q_f) и удельного теплового эффекта его превращения (Q) на максимальную температуру и скорость горения его смесей с 16 % олигомера и 70 % NaCl

Энергетический наполнитель	Q_f , кДж/кг	Q , кДж/кг	u , мм/с	T_{\max} , К
НЦ + 8 % НГ	3 700	518	0.42	608
НЦ	3 198	447	0.42	593
НЦ + 11 % ДБФ	2 416	339	0.38	588
НЦ + 16 % ДБФ	1 601	226	0.30	573

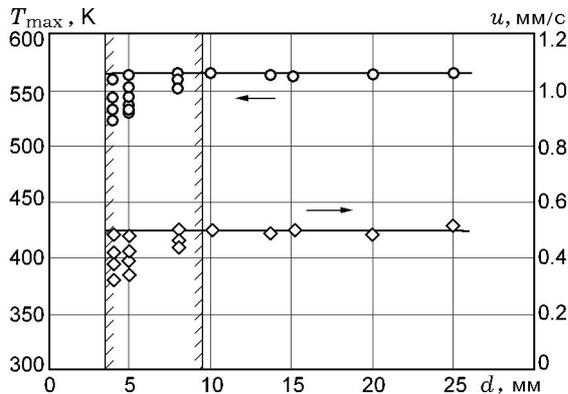


Рис. 2. Зависимость максимальной температуры и линейной скорости горения смеси 16 % НЦ, 14 % олигомера, 70 % карбида кремния от диаметра образца (выделена область неустойчивого горения)

жается вероятность полного сгорания образца. Соответствующий интервал значений диаметров выделен на рис. 2. Отметим, что аналогичный эффект наблюдался при горении баллистического пороха вблизи критического диаметра [9]. Возможным объяснением установленного факта может служить неоднородный характер распространения поперечных волн горения в таких системах [10] или очаговый, эстафетный механизм процесса горения в гетерогенных смесях [11].

Бронировка боковой поверхности образцов не приводит к существенному изменению исследуемых параметров горения образцов. Максимальная температура и линейная скорость горения не зависят от диаметра образца. Имеет место лишь незначительное (на $20 \div 30$ К) увеличение максимальной температуры. Характерно, что критический диаметр горения в данном случае составляет примерно 8 мм, а неустойчивые режимы горения не наблюдались. Это может быть обусловлено более стабильными условиями теплообмена на поверхности бронированных образцов.

Для более детального анализа особенностей превращения энергетического компонента в балластированных системах были изучены составы, не содержащие полимерной связки. Помимо измерения максимальной температуры и скорости движения фронта горения был выполнен также анализ газообразных продуктов превращения НЦ. В качестве инертного наполнителя использовался оксид цинка, так как исследовать горение бинарных составов с кар-

бидом кремния не удавалось из-за недостаточной прочности образцов.

Исследование горения бинарной смеси 20 % НЦ с оксидом цинка показало, что процесс характеризуется теми же закономерностями, что и горение композитов с полимерным связующим. Скорость горения составила 0.65 мм/с, а $T_{max} = 650$ К. Результаты масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов реакции свидетельствуют о наличии в них соединений с молекулярными массами 2 (водород), 18 (пары воды), 28 (азот, оксид углерода), 30 (оксид азота) и 44 (диоксид углерода, закись азота). В результате газохроматографического анализа этих же продуктов были обнаружены следующие компоненты: азот (45.0 %), диоксид углерода (13.3 %), оксиды азота (10.0 %) и углерода (31.6 %), а также следовые количества водорода (0.1 %) и закиси азота. Можно отметить, что состав и соотношение газообразных продуктов горения НЦ в условиях беспламенного горения практически такие же, как и в продуктах термоллиза НЦ при температурах $353 \div 393$ К [12], что позволяет предположить идентичность физико-химических процессов в обоих случаях.

ВЫВОДЫ

1. Зависимость скорости горения НЦ от давления в балластированных системах значительно слабее, чем при горении чистого НЦ. Значение показателя степени в законе горения в интервале давлений $0.1 \div 10$ МПа составляет примерно 0.23. С увеличением содержания НЦ заметно возрастает только начальная скорость горения при давлении 1 МПа.

2. Газообразные продукты беспламенного горения НЦ, балластированного инертным наполнителем, содержат в основном азот, диоксид углерода, оксиды азота и углерода, а также следы водорода, закиси азота и пары воды, что близко к составу газообразных продуктов термического разложения НЦ при низких температурах.

3. Наблюдаемая совокупность признаков, в частности слабая зависимость скорости горения НЦ от давления в балластированных системах, а также близость составов газообразных продуктов горения балластированных систем и продуктов термоллиза НЦ, указывают на то, что развитие процесса горения в данных условиях контролируется превращением

энергетического компонента преимущественно в конденсированной фазе.

4. Показано, что изменение диаметра небронированных образцов смеси НЦ с карбидом кремния и полиизоциануратом в интервале $10 \div 25$ мм практически не влияет на параметры их горения. В то же время горение образцов диаметром $4 \div 10$ мм происходит в неустойчивом режиме. Процесс горения бронированных образцов протекает в стационарном режиме вплоть до критического диаметра, равного 8 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов Ю. М., Плишкин Н. А., Григорьева В. А., Батулин С. М. К вопросу о распространении волн физико-химических превращений в полимерных композитах, содержащих инертный и энергосодержащий компонент // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38, № 11. С. 3–8.
2. Михайлов Ю. М., Воюева Б. В., Леонова В. Н. и др. Полимеризация связующих неотвержденных композитов в волне низкотемпературного горения энергосодержащего компонента // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43, № 5. С. 901.
3. Михайлов Ю. М., Леонова В. Н. Низкотемпературные волновые режимы горения энергетических систем, разбавленных инертными наполнителями, и их использование для получения полимерных композитов // Докл. АН. 2002. Т. 386, № 1. С. 61–64.
4. Пат. РФ № 2064856 от 10.08.96 / Михайлов Ю. М., Батулин С. М., Плишкин Н. А., Карлюк Л. В.
5. Михайлов Ю. М., Воюева Б. В., Леонова В. Н., Клевков В. И. Теплообмен в процессе прохождения самораспространяющейся волны горения энергетического компонента в гетерогенных полимерных системах // Тр. IV Междунар. форума по теплообмену. Минск, 2000. Т. 4. С. 314–321.
6. Струнин В. А., Михайлов Ю. М., Дьяков А. П. и др. Особенности горения композиционных систем на основе нитрата целлюлозы и инертных наполнителей // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 4. С. 95–99.
7. Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашпов Л. Я. Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977. С. 320.
8. Энергетические конденсированные системы: Краткий энциклопедический словарь / Под ред. Б. П. Жукова. М.: Янус-К, 1999. С. 164–170.
9. Зенин А. А., Лейпунский О. И., Писковский С. В., Пучков В. М. Горение и погасание баллистического пороха вблизи критического диаметра // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 2. С. 179–185.
10. Маршаков В. Н., Истратов А. Г., Пучков В. М. Неоднородный фронт горения составов на основе нитроклетчатки и нитроглицерина // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 4. С. 100–106.
11. Рогачев А. С., Мукасян А. С., Варма А. Микроструктура самораспространяющейся волны экзотермических реакций в гетерогенных средах // Докл. АН. 1999. Т. 366, № 6. С. 777–780.
12. Корнилова Г. Е., Лурье В. А., Светлов Б. С. О термическом разложении нитратов целлюлозы // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева. 1969. Т. 62. С. 62–66.

Поступила в редакцию 7/II 2006 г.