

УДК 662.352:662.311.11

К.А. Прасол, Ю.С. Березин, В.А. Сизов, А.П. Денисюк*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

* e-mail: denisap@rctu.ru

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И МОДЕЛЬНОГО ПОРОХА НА ЕЁ ОСНОВЕ

Исследовано влияние катализаторов на скорость горения и термическое разложение нитроцеллюлозы (НЦ) и модельного пороха на ее основе. Показано, что исследованные катализаторы не оказывают влияния на скорость горения и замедляют термическое разложение НЦ, но существенно увеличивают скорость горения и распад пороха. Значительное увеличение скорости горения пороха с катализаторами обусловлено их влиянием на сажином каркасом, образующимся на поверхности горения пороха, при этом ведущей зоной горения становится зона над поверхностью горения.

Ключевые слова: термический распад, катализ, скорость горения, углеродные нанотрубки, нитроцеллюлоза, порох.

В работе [1] изучено влияние высокоэффективных катализаторов как на скорость горения, так и на термическое разложение нитроцеллюлозы (НЦ) и модельного пороха А, состоящим из 50% НЦ и 50% нитроглицерина (НГЦ). Установлено, что катализаторы гораздо эффективнее влияют на скорость горения пороха, по сравнению с НЦ (при давлении 2 МПа $Z = 4$ для пороха и 1,2 для НЦ, где $Z = U_k/U_o$, где U_k и U_o - скорость горения образца с катализатором и без него, соответственно). Цель данной работы – выяснить, как будут влиять другие катализаторы на горение и термическое разложение указанного пороха и НЦ при давлении 0,1 – 2 МПа.

В качестве катализаторов использовались органические соли меди и никеля в сочетании с углеродными нанотрубками, которые существенно повышали эффективность действия катализаторов при горении низкокалорийного порохов [2] и не оказывали влияния на скорость их термического разложения [3]. Катализаторы вводили в повышенном количестве (14%) для того, чтобы увеличить поверхность контакта добавок с нитроцеллюлозой или с порохом. Добавки вводили в порох перед стадией вальцевания во влажную массу и из полученного полотна получали методом проходного прессования шашки диаметром 7 мм для определения скорости горения в приборе постоянного давления. Нитроцеллюлоза предварительно подсушивалась и в сухую массу вводили добавки и тщательно перемешивали, после чего методом глухого прессования изготавливали шашки.

Образцы сжигали в бронировке в интервале давления 0,1 – 2 МПа, в котором катализаторы оказывают наибольшее влияние на скорость горения порохов практически любого состава. Эксперименты показали, что добавки не оказывают влияния на скорость горения нитроцеллюлозы, и значительно увеличивают скорость горения пороха: при давлении 0,1 МПа в 4 раза, и в 5,4 раза при 1 МПа, зависимость $Z(p)$ проходит через максимум (рис. 1).

Термическое разложение пороха и НЦ проводили в стеклянных компенсационных манометрах типа Бурдона при 120 °С: для образца без катализаторов значение m/v равно 0,0151 г/см³, для образца с катализаторами - 0,0052 г/см³. Эвакуирование воздуха из реакционного сосуда производилось в течение ~ 25 минут при комнатной температуре и ~ 15 минут при температуре 70 °С. За это время из образца пороха произошло полное удаление влаги. Для образца с катализаторами полное удаление влаги произошло при температуре опыта. Возможно, это обусловлено наличием сорбированной влаги и летучих продуктов на внутренней поверхности углеродных нанотрубок и на катализаторах. После выделения летучих продуктов распад образца идет с постоянной скоростью, равной 0,165 см³/г*мин, что в ~ 6 раз выше, чем для пороха без катализаторов. Результаты представлены на рис. 2.

Образцы нитроцеллюлозы с катализаторами и без них были исследованы при температуре 145 °С, $m/v \sim 0,01$ г/см³. В отличие от пороха распад образца нитроцеллюлозы без катализаторов идет с большей скоростью, чем образца с катализаторами (рис. 3).

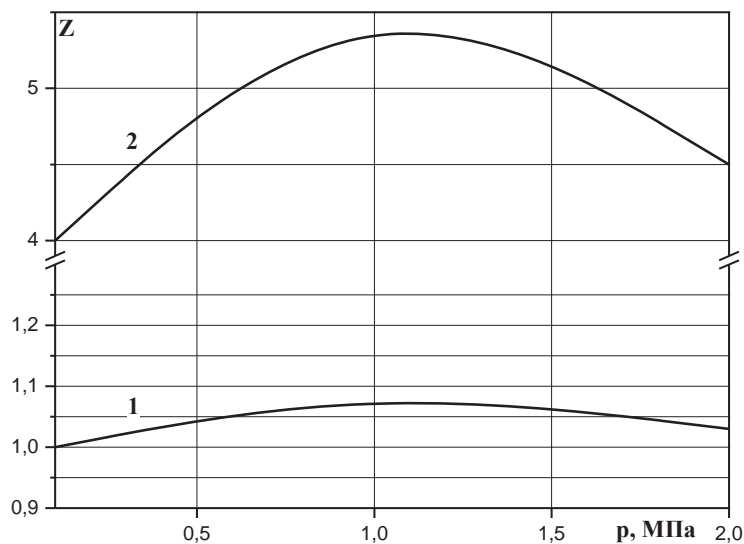


Рис. 1. Зависимость эффективности действия катализаторов от давления: 1 – НЦ + 14% катализаторов, 2 – порошок + 14% катализаторов

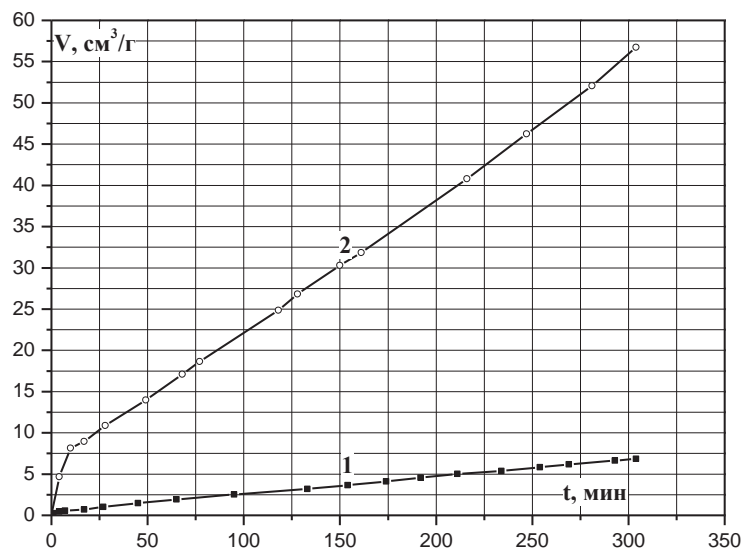


Рис. 2. Влияние катализаторов на термическое разложение пороха при температуре 120 °С: 1 - без катализаторов; 2 – 14% катализаторов

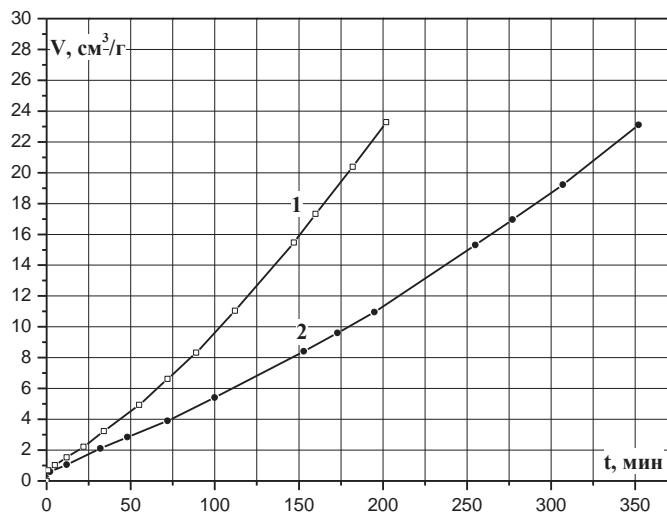


Рис. 3. Влияние катализаторов на термическое разложение нитроцеллюлозы при температуре 145 °С: 1 - без катализаторов; 2 – 14% катализаторов

Таким образом, исследованные катализаторы не оказывают влияния на скорость горения НЦ и замедляют её термическое разложение. В отличие от НЦ они существенно увеличивают скорость горения пороха, в 4 – 5,4 раза, но при этом значительно увеличивают скорость его термического разложения, что в принципе может отразиться на химической стойкости пороха. Этот результат принципиально отличается от результатов по влиянию эффективного катализатора горения - фталата никеля-свинца [3], который совершенно не влияет на термическое разложение низкокалорийного пороха. В отношении зоны влияния исследованного катализатора при горении высококалорийного пороха отметим следующее: увеличение скорости его горения не может быть связано с влиянием на

разложение. Предварительные исследования на порохе с более высоким (60%) количеством НЦ показали, что катализаторы, увеличивая скорость разложения, снижают его энергию активации, и потому их влияние не будет проявляться при горении в реакционном слое к-фазы при температуре, намного превышающей температуры, при которых проводились эксперименты. Таким образом, как было установлено ранее [4,5], значительное увеличение скорости горения пороха с катализаторами обусловлено их влиянием на сажистом каркасе, образующимся на поверхности горения пороха, ведущей зоной горения является зона над поверхностью горения, а не реакционный слой к-фазы.

Прасол Кристина Александровна, студентка 5 курса инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Березин Юрий Сергеевич, студент 5 курса инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Сизов Владимир Александрович, аспирант, ведущий инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Денисюк Анатолий Петрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Сизов В.А., Денисюк А.П., Алфимов В.Н., Родионова Л.В., Мисюрин Ю.А. Влияние катализаторов на разложение и горение нитроцеллюлозы и модельного пороха на её основе/ Успехи в химии и химической технологии – 2014 – Т.ХХVIII. – С.94-99.
2. Киричко В.А., Сизов В.А., Денисюк А.П. Влияние углеродных нанотрубок на эффективность действия катализаторов горения низкокалорийного пороха// Статья в этом сборнике
3. Березин Ю.С., Сизов В.А., Денисюк А.П. Влияние катализаторов на горение и термический распад низкокалорийного пороха// Статья в этом сборнике
4. Сизов В.А., Демидова Л.А., Денисюк А.П. Механизм влияния катализаторов при горении низкокалорийного пороха// Успехи в химии и химической технологии – 2015 – Т.ХХIX. - №8. – С.16-20
5. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Галкин В.И. Ведущая зона горения баллистических порохов с катализаторами// Физика горения и взрыва. – 1995. - Т.31. - №2. - С.32-40.

Prasol Kristina Aleksandrovna, Berezin Yury Sergeevich, Sizov Vladimir Aleksandrovich, Denisjuk Anatoliy Petrovich,*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: denisap@rctu.ru

CATALYST INFLUENCE ON THE BURNING RATE AND THERMAL DECOMPOSITION OF NITROCELLULOSE AND MODEL PROPELLANT

Abstract

Influence of catalysts on the burning rate and thermal decomposition of nitrocellulose and model propellant was investigated. It was shown that catalysts significantly accelerate burning rate and decomposition of the propellant but slowing decomposition and doesn't effect on the burning rate of nitrocellulose. Formation of the carbon frame on the combustion surface is making for increase of the burning rate of the propellant.

Key words: thermal decomposition, catalysis, burning rate, nitrocellulose, carbon nanotubes, propellant.