

А. Е. ФОГЕЛЬЗАНГ, Б. С. СВЕТЛОВ

О СВЯЗИ СТРОЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ СО СКОРОСТЬЮ ИХ ГОРЕНИЯ

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 6 I 1970)

В работе изучено горение перхлоратов и нитратов алифатических и ароматических моно- и полиаминов. Показано, что скорость горения взрывчатых веществ (в.в.) в основном определяется реакционной способностью горючей части молекулы и групп, содержащих окислитель.

Большинство индивидуальных взрывчатых веществ содержит в химически связанном состоянии окислитель и горючее, поэтому процесс горения в.в. можно представить схематично двумя последовательными стадиями: распад молекулы с освобождением окислителя и горючего и реакция между ними. Первая стадия обеспечивает необходимую концентрацию активных компонентов, в результате реакции которых между собой на второй стадии выделяется основное тепло для реализации первой стадии и, следовательно, всего процесса. Можно ожидать, что на скорость горения будут оказывать влияние, с одной стороны, концентрация окислителя и горючего в зоне реакции (устойчивость молекулы) и, с другой стороны, активность продуктов, образующихся

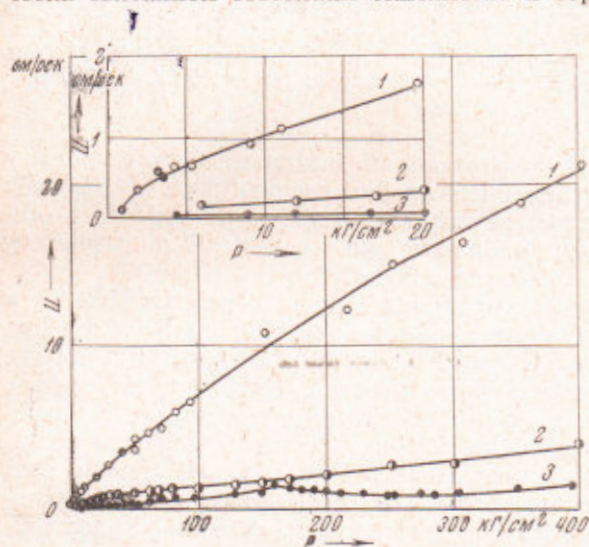


Рис. 1. Зависимость $U(\rho)$ диперхлората этилендиамина (1), этилендинитроамина (2) и динитрата этилендиамина (3)

в результате разложения в.в. Чем легче будет происходить распад и чем более реакционноспособные продукты будут образовываться при этом, тем выше должна быть скорость горения, и наоборот.

Выяснить влияние на скорость горения реакционной способности обеих частей молекулы и устойчивости самого соединения можно было, исследовав в.в., различающиеся или строением группы, содержащей окислитель ($R\cdot NO_2$, $R\cdot HNO_3$, $R\cdot HClO_4$ и $R^+ClO_4^-$), или строением органической части молекулы.

Опыты в бомбе постоянного давления и синтез перхлоратов и нитратов проводили аналогично тому, как это описано в работе (1).

Остановимся сначала на горении веществ, имеющих одинаковую горючую часть молекулы и различающихся строением группы, содержащей окислитель. На рис. 1 представлены зависимости $U(\rho)$ ряда производных

этилендиамин: диперхлората этилендиамина ($O_4ClH \cdot H_2N(CH_2)_2NH_2 \cdot HClO_4$) динитрата этилендиамина ($O_2NH \cdot H_2N(CH_2)_2NH_2 \cdot HNO_3$) и этилендинитроамина ($O_2N-NH(CH_2)_2NH-NO_2$). Динитрат этилендиамина и этилендинитроамин (ЭДНА), окислителями в которых служат кислородсодержащие соединения азота, горят с близкими скоростями и значительно медленнее (в 7—30 раз) диперхлората этилендиамина (1), содержащего в молекуле более активный окислитель — хлорную кислоту. Отметим, что нитрогликоль (3% желатина), у которого строение и устойчивость молекулы близки к ЭДНА, горит приблизительно с той же скоростью (2).

Кривая $U(P)$ для динитрата этилендиамина имеет максимум при 170 и минимум при 260 ат и описывается уравнениями соответственно $U = 0,00147P^{1,32}$, $U = 213P^{-1}$, $U = 0,00147P^{1,14}$. ЭДНА в исследованном интервале давлений горит несколько быстрее динитрата ($U = 0,029P^{0,82}$), что, возможно, связано с меньшей устойчивостью молекулы, поскольку температура ее вспышки* $240^\circ C$, а у динитрата и диперхлората 365 и 355° соответственно. С этих позиций можно объяснить разницу в скоростях горения нитрогликоля и нитро-

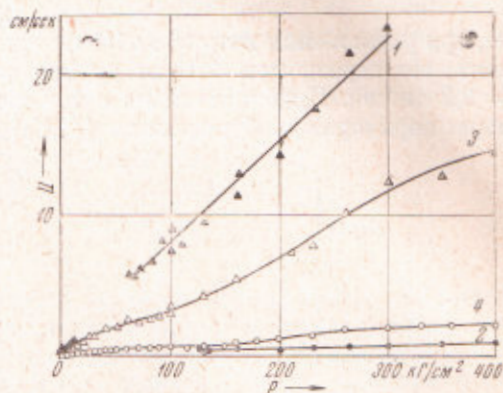


Рис. 2. Зависимость $U(P)$ перхлората метиламина (1), нитрата метиламина (2), перхлората (3) и нитрата анилина (4)

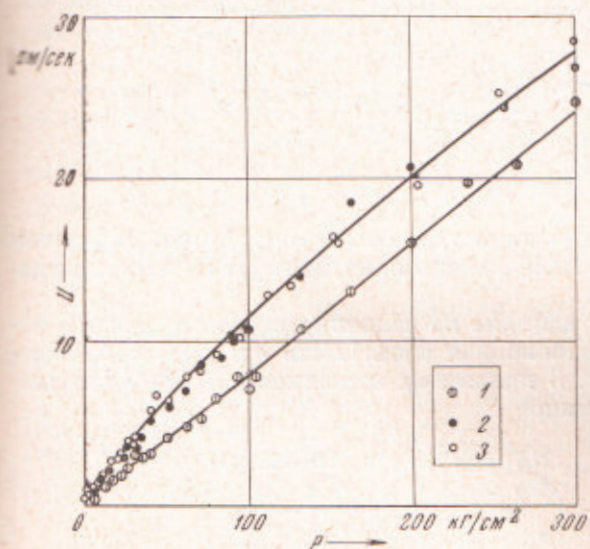


Рис. 3. Зависимость $U(P)$ диперхлоратов *o*-фенилендиамина (1), *m*-фенилендиамина (2) и *p*-фенилендиамина (3)

глицерина (2), продукты разложения, которых, по-видимому, мало чем различаются (3), в то время как первый разлагается существенно медленнее второго (4).

Сравнение скоростей горения нитрата метиламина ($CH_3NH_2 \cdot HNO_3$) и перхлората метиламина ($CH_3NH_2 \cdot HClO_4$), нитрата анилина ($C_6H_5NH_2 \cdot HNO_3$) и перхлората анилина ($C_6H_5NH_2 \cdot HClO_4$) (рис. 2) также показывает, что с большей скоростью горят перхлораты — вещества, содержащие в молекуле более активный окислитель. Отметим, что перхлорат метиламина горит в 25—30 раз быстрее соответствующего нитрата. Однако для него, как и для диперхлората тетраметилэтилендиамина (1), обнаружена область давлений (11—60 ат), где поджечь заряд не удается.

* Температура вспышки с задержкой 5 сек. 50 мг вещества.

Интересно сравнить изомеры, содержащие в качестве окислителя хлорную кислоту или ион ClO_4^- : перхлораты бутиламина ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \cdot \text{HClO}_4$) и тетраметиламмония ($((\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-)$). Перхлорат *n*-бутиламина,

при разложении которого образуется очень активный окислитель HClO_4 , начинает гореть при 120 ат со скоростью 0,4 см/сек, а при 400 ат $U = 2,2$ см/сек. Приблизительно с той же скоростью горят два других изомера: перхлорат изобутиламина ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HClO}_4$) и диэтиламина

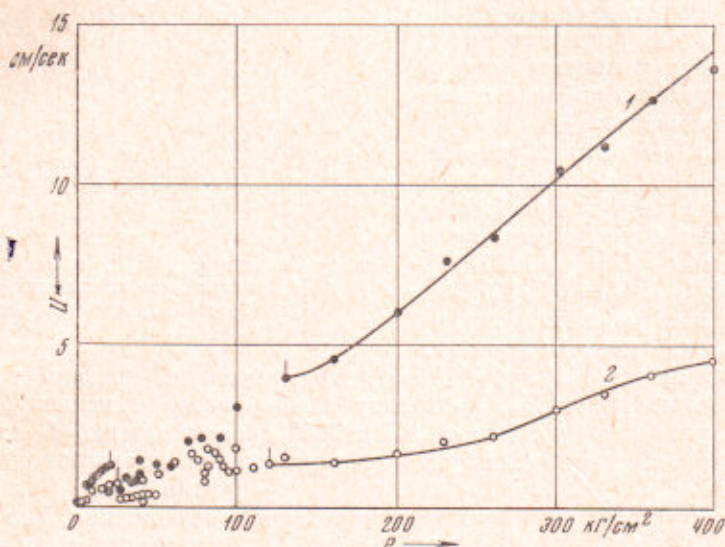
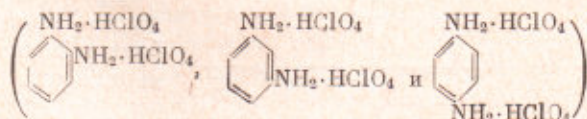


Рис. 4. Зависимость $U(P)$ перхлоратов *o*-толуидина (1) и бензиламина (2)

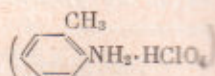
($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH} \cdot \text{HClO}_4$). Перхлорат тетраметиламмония, при первичном распаде которого образование HClO_4 невозможно, не горит во всем исследованном интервале давлений.

Рассмотрим теперь, какое влияние на величину скорости горения может оказывать строение и реакционная способность органической, горючей, части молекулы. На рис. 3 приведены зависимости $U(P)$ диперхлоратов *o*-, *m*- и *n*-фенилендиаминов



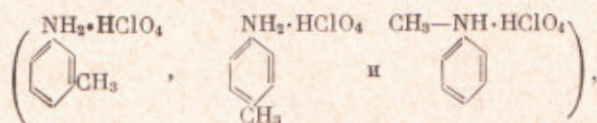
Горючая часть молекулы диперхлоратов — фенилендиамины являются слабыми основаниями и относительно легко окисляются, причем разница в склонности к окислению и в константах диссоциации незначительна. Соответственно скорости горения диперхлоратов фенилендиаминов мало различаются при переходе от одного соединения к другому (10—30%) и очень велики (при 300 ат 25—28 см/сек).

Однако, если сравнить перхлораты *o*-толуидина



и бензиламина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HClO}_4$), то, как видно из рис. 4*, скорости их горения различаются в 3—4 раза, причем с большей скоростью горит соль *o*-толуидина, который обладает свойствами ароматических аминов: является слабым основанием и легко окисляется, например кислородом воздуха даже при комнатной температуре. Горячая часть молекулы другого перхлората (бензиламин) ближе по свойствам к алифатическим аминам, т. е. является сильным основанием** (молекула соли более устойчива) и менее склонна к окислению.

Было также исследовано горение перхлоратов *m*- и *p*-толуидина и *N*-метиланилина



органическая часть молекулы которых близка к *o*-толуиду, соответственно и скорости их горения также близки к скорости горения перхлората *o*-толуидина и в 3—4 раза выше скорости горения перхлората бензиламина. Таким образом, с меньшей скоростью горит в.в., в котором прочность присоединения окислителя наибольшая, а склонность к окислению органической части молекулы наименьшая.

С этим согласуется разница скоростей горения нитратов анилина и метиламина (рис. 2). С большей скоростью горит нитрат анилина, менее устойчивый из-за слабой основности анилина и имеющий органическую часть молекулы, более склонную к окислению.

Таким образом, изменение реакционной способности группы, содержащей окислитель, при одинаковой горючей части молекулы приводит к изменению скорости горения на порядок и более, в то время как изменение строения органической части молекулы влияет значительно слабее. Действительно, если сравнить скорости горения всех изученных вторичных в.в., а также баллистических и пероксилиновых порохов^(5, 2), содержащих в качестве окислителя группу NO_2 , то можно отметить, что разница в скоростях горения не превышает трех-четыре раз и только при переходе к органическим перхлоратам — веществам, мало отличающимся от вторичных в.в. и по стойкости и по энергетическим характеристикам, получаем увеличение скорости горения на порядок и более.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
30 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Д. Алешин, Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг, ДАН, 185, 856 (1969).
² К. К. Андреев, Термическое разложение и горение ВВ, М., 1966. ³ К. К. Андреев, А. П. Глазкова и др., ЖФХ, 32, 1726 (1958). ⁴ Б. С. Светлов, Научн. докл. высшей школы, хим. и хим. технол., № 3, 422 (1958); C. Waring, Armed Forces Chem. J., 13, 28 (1959); Б. Н. Кондриков, Теория ВВ. Сборн. статей, М., 1963.
⁵ А. П. Глазкова, И. А. Терешкин, ЖФХ, 35, № 7, 1624 (1961). ⁶ J. L. Mask, G. V. Wilmot, J. Phys. Chem., 71, № 7, 2155 (1967).

* В интервале давлений 15—130 ат, где наблюдается большой разброс, горение идет или на пульсирующем режиме, или с очень неравномерной скоростью. Такое же явление обнаружено при горении трех других изомеров: перхлоратов *m*- и *p*-толуидина и *N*-метиланилина. Это явление и разрывы на кривых $U(P)$, по-видимому, объясняются так же, как это сделано в работе⁽¹⁾ для дихлората тетраметиленамина.

** В работе⁽⁶⁾ показано, что температура испарения твердых органических перхлоратов с образованием амина и HClO_4 коррелируется с pK_a основания в водном растворе.