

интегрируя которое по  $\eta$  от  $\eta_1$  до  $\eta_m$ , а по  $l$  от  $l_1$  до 0, имеем:

$$\frac{1}{\alpha+1} \exp\left(-\frac{A}{B+1}\right) \{\varepsilon_i[\chi(\eta_1)] - \varepsilon_i[\chi(\eta_m)]\} - \frac{1}{\alpha+1} \exp\left(\frac{\alpha A}{1-\alpha B}\right) \{\varepsilon_i[\varphi(\eta_1)] - \varepsilon_i[\varphi(\eta_m)]\} = \frac{2k_{p0} \exp\left(-\frac{ac}{RL}\right) V \bar{l}_1}{V \bar{k}_{i0} k_i}, \quad (26)$$

$$\text{где } \chi(\eta) = \frac{A}{B+1} \frac{1-\eta}{B+\eta}; \quad \varphi(\eta) = \frac{A}{1-\alpha B} \frac{1+\alpha\eta}{B+\eta}; \quad A = \frac{cT_0}{L} + \frac{E_i - b}{a};$$

$$B = \frac{cT_0}{L}.$$

Трансцендентное уравнение (26) позволяет найти  $\eta_m$ , если известны  $\eta_1$  и  $T_1$ .

Зависимость  $T(x)$  в этой зоне для случая  $1-\eta_m \ll 1$  приведена в работе [2]. Учет выгорания инициатора не изменит данной зависимости, как не изменяет другие характеристики процесса, найденные выше, поскольку глубокие стадии превращения возможны, только если начальная концентрация инициатора так велика, что можно пренебречь его расходом. В случае  $\eta_m \ll 1$  эта зависимость может быть легко найдена с использованием приведенных выше формул, но особенного интереса не представляет, так как при этом реакция скорее всего не дойдет до  $\eta_1$ .

Поступила в редакцию  
25/1 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Чечило, Р. Я. Хвиливцкий, Н. С. Ениколопян. Докл. АН СССР, 1972, 204, 1180.
2. Б. Б. Ханукаев и др. ФГВ, 1974, 10, 1.
3. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Т. В. Королев. Полиэфиракрилаты. М., «Наука», 1967.
4. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 151.
5. С. Е. Н. Вауп, S. F. Mellish. Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 1216.

УДК 541.427.6+662.343

#### О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ГОРЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА МЕТИЛАМИНА

А. М. Викторенко, Г. В. Иванов, О. М. Марков

(Томск)

Перхлорат метиламина (ПХМА) является простейшим из органических перхлоратов и ближайшим аналогом перхлората аммония (ПХА), отличаясь от последнего только тем, что атом водорода аммиака замещен метильной группой; ПХМА горит в 9—10 раз быстрее, чем ПХА. Опубликованные в [1, 2] данные о горении чистого ПХМА отчасти противоречивы. По данным [1], ПХМА устойчиво горит, начиная с 2 атм, со скоростью 2,1 мм/с. В интервале давлений 11—60 атм горение не наблюдается. При более высоких давлениях (до 300 атм) горение вновь распространяется устойчиво. В работе [2] приведена

теоретическая скорость горения ПХМА, которая при невысоких давлениях (несколько атмосфер) удовлетворительно совпадает с измеренной экспериментально, причем горение начинает распространяться с атмосферного давления со скоростью 1,44 мм/с.

В настоящей работе проведено подробное изучение закономерностей горения чистого ПХМА с целью накопления экспериментальных данных и установления механизма горения.

ПХМА получали нейтрализацией 25%-го раствора метиламина 56%-ной хлорной кислотой до слабощелочной реакции. Раствор упаривали при 45°С, а выделенный продукт при этой же температуре сушили до постоянного веса, перекристаллизовывали и проводили анализ содержания примесей [3]. Заряды запрессовывались в плексигласовые трубки диаметром 4; 5; 7 или 10 мм до максимальной плотности. Готовый продукт и заряды хранились в эксикаторе над пятиокисью фосфора.

Гетерогенные добавки  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  имели удельную поверхность соответственно 24,3; 5,0; 3,2 и  $\sim 0,3$  м/г<sup>2</sup> и вводились в количестве 2% (весовых) сверх 100%, кроме случая, когда исследовалась эффективность действия добавки в зависимости от ее концентрации.

Влияние начальной температуры  $T_0$  на скорость горения ПХМА было изучено при атмосферном давлении в интервале температур от комнатной до 170°С и от комнатной до 100°С в интервале давлений 1—40 атм. Для термостатирования зарядов использовалась электропечь с окном для измерения скорости горения. Время прогрева заряда до заданной температуры было тем больше, чем выше начальная температура, но не менее 30 мин. Начальная температура образцов контролировалась с помощью манганин-константовых термопар толщиной 50 мк, которые вводились в образец до прессования.

Опыты проводились в бомбе постоянного давления в атмосфере азота. Интервал исследуемых давлений 1—100 атм. Характер и скорость горения фиксировались фоторегистром.

### Горение ПХМА при атмосферном давлении

Следует отметить хорошую прессуемость ПХМА. Ниже представлена зависимость относительной плотности образцов от давления прессования, из которой видно, что уже при давлении прессования  $\sim 2000$  кг/см<sup>2</sup> достигается плотность, близкая к максимальной.

$\rho$ , кг/см <sup>2</sup> . . . . .	250	500	800	1000	2000	3000
$\rho$ , отн. . . . .	0,72	0,82	0,88	0,94	0,98	0,98

Заряды, запрессованные под давлением 5000 кг/см<sup>2</sup>, были прозрачными.

При атмосферном давлении и комнатной температуре заряды ПХМА (диаметр трубки 7 мм) воспламеняются накаливаемой проволокой с трудом. Использование воспламенительной присыпки (смесь ПХА и антрацена  $\alpha=1$ ) обеспечивает надежное воспламенение и позволяет получить хорошо воспроизводимые результаты. После зажигания горение распространяется устойчиво со скоростью 1,5 мм/с. На поверхности имеется расплавленный слой, который интенсивно разбрызгивается. Если к пламени поднести холодную пластину, то на ее поверхность налипают капельки расплава желтоватого цвета. Визуальное изучение под микроскопом поверхности горения затухших или специально загашенных образцов позволяет отчетливо видеть, что расплавленный слой насыщен множеством больших и маленьких пузырьков и многочисленными раковинами. Следов сажи, которая могла после сгорания воспла-

менительной присыпки удерживаться на поверхности горения, не было.

Попытка определить температуру кипения ПХМА при пониженных давлениях по методике, предложенной в [4], оказалась безуспешной. Непосредственно после плавления ( $T_{пл} = 254^\circ\text{C}$ ) расплав окрашивался в желтоватый цвет, начиналось интенсивное выделение пузырьков, процесс ускорялся, и при выбросах пены из ячейки происходили интенсивные голубоватые вспышки на значительном удалении от поверхности расплава.

### Зависимость скорости горения ПХМА от давления

Изменение давления существенно меняет скорость горения ПХМА: при давлениях ниже атмосферного он не горит. При поджигании происходит интенсивная вспышка, расплавленный слой выгорает и горение на этом прекращается. Использование каталитических добавок не приводит к устойчивому горению и не меняет характера вспышки.

При давлениях выше атмосферного (до 100 атм) горение распространяется устойчиво. В отдельных случаях отмечался проскок пламени вдоль стенок заряда, что приводило к взрыву и дроблению оболочки на мелкие осколки. Фоторегистрограммы горения зарядов ПХМА, полученные при различных давлениях, свидетельствуют о том, что фронт горения ровный, яркость пламени усиливается с ростом давления. Четкой границы между конденсированной и газовой фазами нет, так как заряд прозрачный и просвечивается излучением из зоны пламени.

Линейная скорость горения ПХМА как функция давления представлена на рис. 1. Для сравнения на этом же рисунке приведена эта зависимость для ПХА (кривая II).

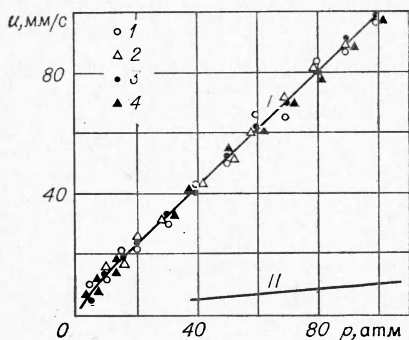


Рис. 1. Зависимость скорости горения перхлоратов от давления в оболочках различного диаметра. I — ПХМА: 1 —  $d=4$  мм, 2 —  $d=5$  мм, 3 —  $d=7$  мм, 4 —  $d=10$  мм; II — ПХА.

но при горении зарядов в трубках с  $d=4$  мм наблюдались случаи затухания при давлениях ниже 40 атм. По-видимому, указанный диаметр заряда близок к предельному. Изменение размера частиц ПХМА от 5—10 до 450—600 мк при плотности зарядов, близкой к максимальной, не меняет скорости горения, что, очевидно, связано с образованием на поверхности сплошного расплавленного слоя.

### Влияние добавок

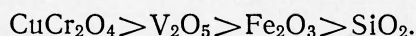
Катализаторы выбирались, исходя из сведений о их влиянии на медленное термическое разложение ПХМА [3];  $V_2O_5$  — наиболее эффективная добавка,  $Fe_2O_3$  — средней активности и  $SiO_2$  вообще не влияет.

Влияние давления на эффективность действия добавок (2%) на скорость горения ПХМА ( $u$ , мм/с)

$p$ , атм	Чистый ПХМА, $u$	Добавки							
		SiO <sub>2</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
		$u$	$z$	$u$	$z$	$u$	$z$	$u$	$z$
2	3,07	3,10	1,01	2,96	0,96	3,9	1,27	4,41	1,44
3	4,51	4,88	1,08	5,73	1,27	7,37	1,64	8,0	1,78
4	5,18	6,17	1,19	7,01	1,35	8,61	1,66	9,2	1,78
5	6,02	8,28	1,38	8,37	1,39	10,35	1,72	10,0	1,66
6	7,30	8,76	1,20	9,12	1,25	11,67	1,60	11,0	1,50
10	13,60	13,0	0,96	14,07	1,04	17,0	1,25	16,2	1,19
20	23,30	24,5	1,05	24,50	1,05	28,5	1,22	31,9	1,37
30	34,10	33,0	0,97	35,21	1,03	35,2	1,03	37,14	1,09
40	42,60	41,8	0,98	42,8	1,0	44,3	1,09	43,48	1,02
60	61,90	62,10	1,0	63,8	1,03	60,7	0,98	—	—
80	79,60	80,10	1,01	81,44	1,02	78,91	0,99	—	—
100	98,79	99,24	1,00	104,5	1,06	96,2	0,97	—	—

Эффективность действия добавок на скорость горения будем характеризовать, как принято в [5], величиной  $z = u_s/u_0$ , где  $u_s$ ,  $u_0$  — скорость горения с добавками и без добавок соответственно. Результаты опытов представлены в таблице, из которой следует, что добавки, увеличивающие скорость горения ряда перхлоратов, в том числе и ПХА, оказывают влияние на скорость горения ПХМА только при низких давлениях. При  $p \sim 4-6$  атм скорость горения увеличивается в 1,6—1,8 раза (CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). С ростом давления эффективность действия добавок снижается и при давлениях выше 20÷25 атм ни одна добавка почти не увеличивает скорость горения ПХМА. Кроме того, снижение давления ниже 4—6 атм сказывается аналогичным образом — величина  $z$  для всех добавок уменьшается.

Таким образом, имеется четко выраженный максимум эффективности действия добавок. Это наглядно показано на рис. 2. Условно (ввиду разных удельных поверхностей) активность катализаторов может быть представлена следующим рядом:



Следует отметить, что полученный ряд активности совпадает с рядом активности действия этих же добавок на процесс медленного термического разложения ПХМА [3], выполненный на тех же препаратах. Такую необычную зависимость  $z(p)$  можно попытаться объяснить, исходя из следующих соображений. Выше прямыми опытами было показано, что горение ПХМА при невысоких давлениях сопровождается диспергированием. Роль диспергирования при горении [6, 7] может быть решающей и оно снижает эффективность действия катализаторов [8]. Поскольку с увеличением давления диспергирование существенно подавляется, эффективность действия добавок должна возрастать. С другой стороны, эффективность катализаторов может быть связана с временем пребывания их в расплавленном слое, который образуется на поверхности горения ПХМА.

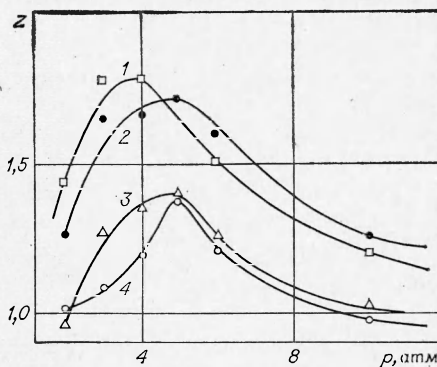


Рис. 2. Зависимость эффективности действия добавок на скорость горения чистого ПХМА от давления. 1 — CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 2 — V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 3 — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 — SiO<sub>2</sub>.

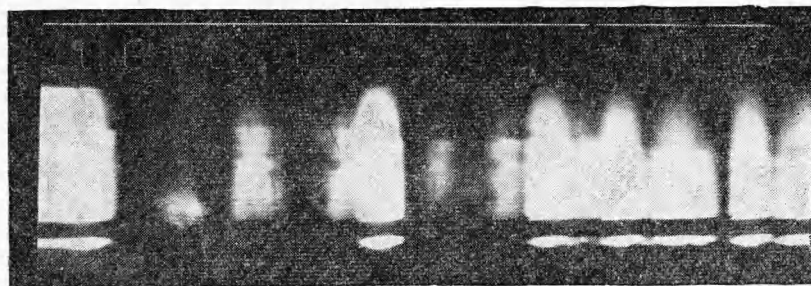


Рис. 3. Фоторегистрограмма горения ПХМА с 2,5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при давлении 30 атм.

Ширина этого слоя, а следовательно, и время пребывания в нем частиц катализатора с ростом давления сильно уменьшаются. Таким образом, эффективность действия добавок должна уменьшаться с увеличением давления. Поскольку эти два конкурирующих процесса действуют одновременно, то на кривой  $z(p)$  должен быть максимум (см. рис. 2), положение которого определенным образом указывает на то, что начиная с давлений  $\sim 4$ — $6$  атм важную роль приобретают реакции в газовой фазе. С дальнейшим увеличением давления роль этих реакций возрастает.

Наличие нескольких процентов хлористого аммония оказывает значительное ингибирующее влияние на скорость горения ПХМА и особенно при низких давлениях. При добавлении 3%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ПХМА не способен устойчиво гореть при давлениях ниже 50 атм. Это, вероятно, связано со следующим. Во-первых, разложение  $\text{NH}_4\text{Cl}$  протекает с поглощением тепла и, во-вторых, хлористый аммоний с ПХМА образует эвтектику с температурой плавления  $130^\circ\text{C}$ , что приводит к образованию аномально широкого расплавленного слоя. Если горение и распространяется, то оно неустойчивое, пульсирующее: наблюдаются отдельные яркие вспышки и остановки горения. Это хорошо видно на фоторегистрограмме горения ПХМА с 2,5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (рис. 3).

#### Влияние начальной температуры

С увеличением начальной температуры ( $T_0$ ) скорость горения ПХМА, как и большинства вторичных взрывчатых веществ, монотонно возрастает. На рис. 4 приведена зависимость  $u(T_0)$  для ПХМА при атмосферном давлении, из которой следует, что температурный коэффициент горения ПХМА ( $\beta$ ) в интервале  $T_0 = 20$ — $170^\circ\text{C}$  постоянный и равен  $4,4 \cdot 10^{-3}$  1/град. Согласно, [9], повышенное значение  $\beta$  указывает на то, что ведущая реакция идет в зоне сравнительно низких температур.

Температурный коэффициент меняется с давлением (рис. 5). При давлении  $\sim 20$  атм  $\beta = 1,9 \cdot 10^{-3}$  1/град.

Из теории горения Я. Б. Зельдовича [10] может быть получено соотношение, показывающее связь  $\beta$ ,  $T_r$  и  $E$  [9]:

$$\beta = E/2RT_r^2 + \frac{n}{T_r},$$

где  $E$  — энергия активации;  $T_r$  — максимальная температура горения;  $n$  — определяется характером и порядком реакции. Применим это соотношение к ПХМА. Руководствуясь выводами [9], считаем, что поскольку  $\beta$  для ПХМА при определенном давлении принимает постоянное значение, и  $T_r$  не должна меняться, т. е. температура горения достигает

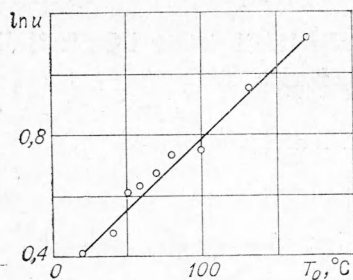


Рис. 4. Зависимость скорости горения ПХМА от температуры при атмосферном давлении.

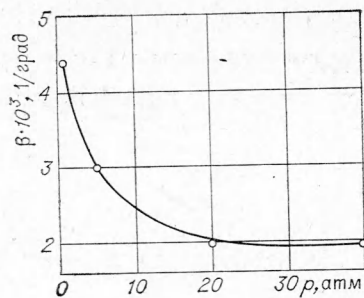


Рис. 5. Зависимость температурного коэффициента скорости горения ПХМА от давления.

своего максимального значения. Для ПХМА  $T_r = 3000^\circ \text{K}$  [2],  $n = 5/2$  (учитывая линейную зависимость  $u(p)$ ). Энергия активации, рассчитанная по этому соотношению, равна  $\approx 38$  ккал/моль. Близость этого значения  $E$  к полученному в ПХМА [3] (40 ккал/моль), возможно, является простой случайностью.

Таким образом, экспериментальные результаты позволяют сделать предположение о том, что при горении ПХМА с изменением давления происходит смена режима горения. При давлениях выше  $\sim 20$  атм, когда значение  $\beta$  мало и постоянно, по-видимому, горение протекает по механизму горения летучих ВВ [10, 11] (ведущая реакция идет при температуре близкой к  $T_r$ ). Повышенное значение  $\beta$ , наличие расплавленного слоя на поверхности горения ПХМА, диспергирование и, наконец, определенный характер влияния катализаторов показывают, что в области низких давлений существенную роль приобретают реакции в расплавленном слое. По-видимому, реакции протекают одновременно в самом расплаве и в газовых пузырьках, которыми он насыщен, а также вблизи от поверхности расплавленного слоя.

Авторы выражают благодарность В. И. Брагинскому, принявшему участие в обсуждении результатов.

Поступила в редакцию  
26/III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фогельзанг, Б. С. Светлов и др. II Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Черноголовка, 1969, стр. 32; ФГВ, 1972, 8, 2.
2. M. Hertzberg. Oxid and Comb. Revs. 1971, 5, 1.
3. Г. В. Иванов, А. М. Викторенко, А. Г. Терещенко. Изв. вузов. Сер. «Химия и хим. технология», 1972, 15, 11.
4. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1948, 22.
5. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
6. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1959, 129, 8; Докл. АН СССР, 1960, 135, 1439.
7. Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1967, 173, 6.
8. A. G. Merzhanov. Comb. and Flame, 1969, 13, 2.
9. А. Ф. Беляев, Г. В. Лукашени. Докл. АН СССР, 1963, 148, 6.
10. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 11—12, 498.
11. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1938, 12, 93.