

**О СВЯЗИ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВОГО СОСТАВА
С ХИМИЧЕСКИМ СТРОЕНИЕМ ГОРЮЧЕГО**

Л. Д. Ромоданова, В. И. Пепекин, А. Я. Апин, П. Ф. Похил
(Москва)

Известно, что скорость горения смесевых составов существенно зависит от природы горючего [1]. При этом под природой горючего обычно подразумевается его теплотворная способность и физические свойства (температура плавления, кипения, теплота испарения и т. д.).



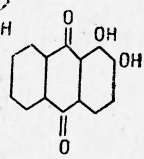


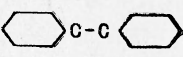
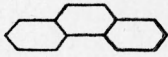

Вопрос о связи скорости горения смесевого состава с химическим строением в литературе практически не исследовался, однако имеются качественные указания о том, что скорость горения составов определяется химическим строением горючего [2]. В настоящей работе проведено изучение скорости горения смесевых составов на основе перхлората аммония (ПХА) и горючего, содержавшего различные функциональные группировки. Для этих же составов экспериментально определялась теплотворная способность. Экспериментальные величины скоростей горения рассматривались с точки зрения теплотворной способности составов и прочности химических связей горючего.

В качестве горючих в работе были исследованы следующие классы органических соединений: одноосновные и двухосновные ненасыщенные кислоты, насыщенные жирные кислоты, ароматические углеводороды, амины, нитрамины, полинитросоединения и металлоорганические соединения. На основе приведенных выше горючих готовились стехиометрические составы с ПХА. Составы запрессовывались в прессформе диаметром 5 мм до максимальной плотности. Размер частиц ПХА был $< 100 \mu$. Сжигание составов проводилось в бомбе под давлением азота, скорость горения определялась с помощью фоторегистра. Определение теплотворной способности составов проводилось на калориметрической установке [3] с тепловым эквивалентом $2702,6 \pm 1,1 \text{ кал/град}$.

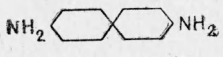

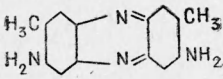

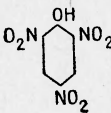
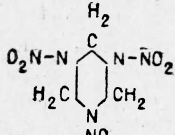
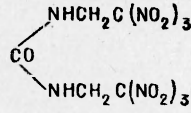
В работе была использована бомба, футерованная платиной. Сжигание образцов производилось в инертной среде аргона при давлении 30 атм. Отдельные опыты были выполнены при давлении в бомбе 50 атм, при этом теплоты сгорания, определенные при разных давлениях, практически не отличались (см. таблицу).

Как видно из данных таблицы, наиболее низкими скоростями горения обладают составы на основе одноосновных ненасыщенных кислот. Скорость их горения составляет в среднем 0,30 см/сек с небольшим разбросом $\pm 0,01 \text{ см/сек}$. К этой же группе можно отнести и состав на основе фталевой кислоты. Теплоты сгорания этих составов различаются незначительно и лежат в интервале 900—1100 кал/г. Скорость горения этих составов определяется прочностью одинарной углерод-углеродной

Скорости и теплоты горения составов на основе различных горючих

| Горючее | Формула | Скорость горения $p = 20 \text{ кг/см}^2$ | Теплота сгорания, ккал/г |
|-------------------------------------|---|--|-----------------------------|
| Кислоты | | | |
| Акриловая кислота | $\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$ | 0,30 | 1067,0 |
| Фумаровая кислота | $\text{HOOCCH} = \text{CHCOOH}$ | 0,30 | 1083,1 |
| Малеиновая кислота | $\text{HOOCCH} = \text{CHCOOH}$ | 0,28 | 1119,6 |
| Фталева кислота |  | 0,32 | 894,5 |
| | | $0,30 \pm 0,01$ | |
| Миристиновая кислота | $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{12} \text{COOH}$ | 0,54 | 1264,9 |
| Пальмитиновая кислота | $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{14} \text{COOH}$ | 0,47 | 1316,9 |
| Стеариновая кислота | $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$ | 0,57 | 1322,2 |
| | | $0,52 \pm 0,03$ | |
| Спирты | | | |
| Гидрохинон |  | 0,50 | 1256,9 |
| Ализарин |  | 0,58 | 1401,0 |
| Пентаэритрит | $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ | 0,30 | 1220,9 |
| Резорцин |  | 0,42 | 1172,6 |
| | | $0,45 \pm 0,1$ | |
| Углеводороды (ароматические) | | | |
| Дифенилацетилен | $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5$ | 0,50 | 1271,8 |
| Нафталин |  | 0,47 | 1211,4 |
| Дифенил |  | 0,42 | 1233,3 |
| Фенантрен |  | 0,46 | 1186,9 |
| Флуорен |  | 0,54 | 138,9 |
| | | $0,48 \pm 0,03$ | |

Окончание табл.

| Горючее | Формула | Скорость горения, $p=20 \text{ кг/см}^2$ | Теплота сгорания, ккал/г |
|--|---|---|-----------------------------|
| Амины | | | |
| Бензидин |  | 0,46 | 1304,8 |
| Парафенилен |  | 0,56 | 1255,9 |
| Сафранин |  | 0,60 | 998,6 |
| Азобензол | $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ | 0,54 | 1312,3 |
| | | $0,54 \pm 0,05$ | |
| Нитросоединения | | | |
| Динитротолуол |  | 0,54 | 1254,8 |
| Пикриновая кислота |  | 0,66 | 1321,8 |
| | | $0,6 \pm 0,06$ | |
| Нитрамины | | | |
| Гексоген |  | 0,69 | |
| НЭП | $CH_3COO \left[CH_2 \overset{N}{\underset{NO_2}{ }} \right]_3 CH_2OCOSCH_3$ | 0,72 | |
| | | $0,70 \pm 0,01$ | |
| N, N'-бис- -(β, β, β) тринитроэтил- мочевина |  | 0,76 | |
| Ферроцен | $(C_2H_5)_2 Fe$ | 1,5 | |

связи, которая составляет 85 ккал [4]. Углерод-кислородная связь (C—O) вряд ли оказывает существенное влияние на скорость горения, поскольку ее прочность 88 ккал превышает прочность углерод-углеродной связи. Величина энергии углерод-кислородной связи принята по данным работы [4] с учетом значения энергии связи водород—кислород (110,8 ккал), вычисленной на основе энтальпии образования воды $\Delta H_j^0 (\text{H}_2\text{O})_r = -57,798$ ккал/моль. Энергия двойной углерод-углеродной связи (145 ккал/моль) [4] намного превышает энергии связей C—C и C—O и поэтому не должна оказывать влияния на скорость горения составов. Несколько большей скоростью обладают составы на основе жирных насыщенных кислот. Вследствие большого процентного содержания горючих элементов (углерода и водорода) в этих соединениях, составы на основе жирных кислот имеют большие величины теплот сгорания (~ 1300 ккал/г).

Поскольку наименее прочные связи в жирных кислотах такие же, как и в ненасыщенных, то большое увеличение скорости для этих соединений, возможно, обусловлено повышенной теплотворной способностью. Следует также отметить, что скорости горения составов на основе кислот близки к скоростям горения составов на основе ароматических углеводов.

Средняя скорость горения составляет величину $0,48 \pm 0,03$ см/сек. Близость скоростей горения можно объяснить равенством прочностей слабейших связей, определяющих процесс горения составов на основе этих соединений. В самом деле, слабейшей связью в жирных кислотах и ароматических углеводородах является углерод-углеродная связь, и с этой точки зрения составы на основе жирных кислот и ароматических углеводов по скоростям горения не должны сильно различаться. Дифенилацетилен, имеющий в своей структуре тройную углерод-углеродную связь, отнесен авторами к ароматическим углеводородам. Прочность C \equiv C-связи очень велика (~ 200 ккал) [4], и она не является определяющей в процессе горения. Иными словами, дифенилацетилен с этих позиций адекватен нафталину, дифенилу и другим производным ароматических углеводородов. Несколько повышенная скорость наблюдается у состава на основе флуорена — $0,54$ см/сек. Она связана с уменьшением прочности углерод-углеродной связи, обусловленной наличием пятичленного цикла. Как известно [5], пятичленные циклы вследствие угловой деформации являются напряженными системами, энергия этого напряжения ~ 5 ккал.

Скорость горения составов на основе спиртов составляет величину $0,45 \pm 0,1$ см/сек и также близка к скоростям горения составов на основе кислот и ароматических углеводородов. Это вполне понятно, так как прочность связи гидроксильной группы в спиртах практически одинакова с прочностью углерод-кислородной связи в кислотах. Поэтому определяющей скоростью горения является углерод-углеродная связь.

Повышение скорости горения наблюдается у составов на основе органических аминов — $0,54 \pm 0,05$ см/сек.

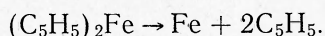
Известно, что прочность связи углерод—азот в органических аминах составляет 73,0 ккал/моль [6], которая заметно меньше энергии углерод-углеродной связи. По этой причине составы на основе бензидина, парафенилендиамина, сафранина и азобензола имеют более высокие скорости по сравнению с составами на основе кислот и ароматических углеводородов. Энергия связи углерод—азот в нитросоединениях составляет 60 ккал/моль. Это значение вычислено на основе энтальпии образования нитрометана в газовой фазе $\Delta H_j^0 [\text{CH}_3\text{NO}_2]_r = -17,86$ ккал/моль [7].

По сравнению с органическими аминами величина энергии связи в нитросоединениях уменьшается на 13 ккал. Ослабление прочности связи и приводит к увеличению скорости горения до $0,6 \pm 0,06$ см/сек.

Величина энергии связи азот — азот в органических нитроaminaх 42,0 ккал/моль [8, 9], т. е. натраины обладают наиболее слабой связью по сравнению с другими изученными соединениями. Это обстоятельство и обуславливает высокую скорость горения составов на основе гексогена и нитрозаполиэфира $0,70 \pm 0,01$ см/сек.

Для состава, содержащего в качестве горючего органическое соединение с тринитрометильной группировкой, получена скорость горения 0,76 см/сек. Этой скорости соответствует величина энергии связи углерод — азот — 40 ккал/моль [10].

Интересными представляются данные, полученные для состава на основе ферроцена. По величине энергии связи углерод — железо в ферроцене, равной 75,0 ккал/моль [5], составы на его основе по скорости горения должны быть близки к составам на основе органических аминов. Эксперимент же показывает, что скорость горения состава на основе ферроцена почти втрое превосходит скорость горения состава на основе аминов. Столь большое увеличение скорости горения, по-видимому, связано с тем, что при горении ферроцен распадается по уравнению:



Образующиеся при разложении реакционноспособные атомы железа переходят в окись железа, которая катализирует процесс горения.

Таким образом, можно отметить, что скорость горения составов определяется наименее прочной связью в молекуле горючего. В этом отношении кислоты, спирты и углеводороды должны обладать близкими скоростями горения, так как наиболее слабой связью в этих соединениях является углерод-углеродная связь.

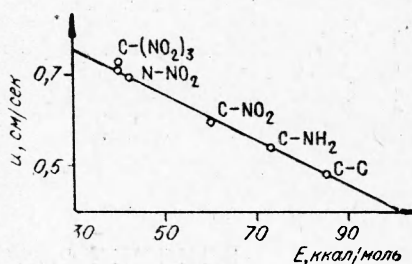
С этой точки зрения теплотворная способность не является определяющей характеристикой скорости горения. Тем не менее, не исключено, что для органических соединений, имеющих одинаковые функциональные группировки, теплотворная способность может быть связана в некоторой степени со скоростью горения, как это имело место при рассмотрении ненасыщенных кислот и кислот жирного ряда. Вывод о том, что скорость горения смесевых составов определяется прочностью слабой связи в молекуле горючего, наглядно проиллюстрирован на рисунке.

Обработка экспериментальных данных по методу наименьших квадратов приводит к зависимости:

$$u = 0,9 - 0,005 E \text{ см/сек},$$

где u — скорость горения состава, E — величина наименее прочной связи в молекуле горючего, ккал.

Следует заметить, что в работе [2] авторы, опираясь на литературные данные по теплотам сгорания органических горючих в кислороде, делают вывод о том, что калорийность горючего определяет скорость горения составов. Постановка задачи о нахождении связи между скоростью горения и теплотворной способностью горючего может быть корректна только в случае сбалансированных по кислороду составов, так как в



этом случае энергия, выделяемая при сгорании горючего в составе будет пропорциональна теплоте сгорания индивидуального горючего в кислороде. Составы, изученные в работе [2], были несбалансированными по кислороду ($\alpha < 1$), что должно приводить к неполноте сгорания горючих элементов (выделение сажи, продуктов осмоления и т. д.) и, следовательно, к неполному тепловыделению энергии, имеющейся в горючем.

Результаты настоящей работы, полученные на составах с $\alpha = 1$, свидетельствуют о том, что скорость горения не зависит от калорийности состава, а определяется прочностью слабейшей связи в молекуле горючего. В работе [2] авторы пользуются величинами энергии связи для объяснения повышенных скоростей горения составов на основе аминосоединений, но это объяснение носит чисто качественный характер. Более строгий подбор полифункциональных органических горючих позволил придать количественный характер зависимости скорости горения от прочности химических связей.

Поступила в редакцию
25/XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
2. Г. В. Иванов, Г. И. Шибаев и др. ФГВ, 1967, 3, 2.
3. В. И. Пепекин, Г. Н. Дымова и др. ЖФХ, 1964, 37, 1024.
4. K. Laidler Canad. J. Chem, 1956, 34, 411.
5. К. Мортимер. Теплота реакций и прочность связей. М., «Мир», 1964.
6. R. C. Cass, S. E. Fletcher a. o. J. Chem. Soc., 1958, 958.
7. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968.
8. Б. Л. Корсунский, В. И. Пепекин и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 3, 525.
9. Б. Л. Корсунский, Ф. И. Дубовицкий, Е. А. Шурыгин. Изв. АН СССР, 1967, 2, 1452.
10. Г. М. Назин, Г. Б. Манелис, Ф. И. Дубовицкий. Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2, 389.

УДК 536.46+662.217.7

ВЛИЯНИЕ РАСПЛАВЛЕННОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯДА НА ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ОТ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Ю. С. Кичин, Н. Н. Бахман
(Москва)

В работе [1] было показано, что добавки, образующие на поверхности горящего заряда жидкий слой (КС1, LiF и др.), существенно влияют на скорость горения u и зависимость скорости горения от давления p . Были обнаружены парадоксальные эффекты. Так, для ряда смесей в интервале давления 20—40 атм указанные добавки резко (до 3—4 раз) увеличивали скорость горения (несмотря на то, что теплота горения только снижалась при введении добавок). При $p = 70—100$ атм u возрастала