

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. И. Дубовицкий, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 6, 1124.
2. Ф. И. Дубовицкий, Ю. И. Рубцов и др. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 6, 1926.
3. Н. Г. Самойленко, А. А. Винокуров и др. ЖФХ, 1970, 44, 1, 39.
4. A. G. Merzhanov. Combustion and Flame, 1969, 13, 2.
5. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1624.
6. W. Chute, K. Herring. a. o. Can. J. Res, 1948. 26B, 89.
7. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Докл. АН СССР, 1963, 152, 143.
8. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Изв. АН СССР, сер. хим. наук, 1964, 8, 1509.
9. Э. И. Максимов, Ю. М. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1967, 3, 3, 323.
10. Э. И. Максимов, Б. Б. Серков, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1968, 4, 4, 600.
11. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11—12, 498.

УДК 662.236+536.46

ГОРЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Б. Н. Кондриков, Е. М. Свиридов

(Москва)

Нитропроизводные ароматического ряда находят широкое применение в качестве ВВ, промежуточных продуктов для синтеза красителей, лекарственных препаратов, высокомолекулярных соединений и т. п. Многие из них в той или иной мере способны к самостоятельному, без доступа воздуха, горению за счет кислорода нитрогрупп, однако далеко не для всех этот процесс воспроизведен и изучен. Данные по скорости нормального горения и зависимости ее от давления получены лишь для давно применяемых вторичных ВВ — тротила, тетрила и пикриновой кислоты [1]. Для тринитробензола, тринитроксилола и стифниновой кислоты имеются лишь отрывочные результаты. Другие члены ряда практически не затрагивались.

В данной работе изучалось горение гексанитропроизводных дифенила, дифениламина и дифенилсульфида; тринитропроизводных бензола, анилина, хлорбензола, бензойной кислоты, *m*-ксилола и резорцина; динитропроизводных бензола, толуола, резорцина, дифенила и нафталина, а также парамононитротолуола (см. таблицу). Для всех этих соединений, в том числе и для последнего, получено устойчивое горение и установлена зависимость его скорости от давления.

Опыты проводились в бомбе постоянного давления [2] в атмосфере азота с зарядами, полученными прессованием вещества до относительной плотности $\gamma=0.95$ в плексиглазовые трубки внутренним диаметром 7, наружным 10 и высотой 35 мм. Воспламенение осуществлялось накаливаемой электрическим током нихромовой проволокой. Свечение при горении регистрировалось с помощью барабанного фоторегистра.

Данные по скорости горения нитросоединений на основе бензола и однозамещенных производных толуола, анилина, бензойной кислоты и хлорбензола приведены в логарифмическом масштабе на рис. 1. Для сравнения здесь же кривыми без точек даны зависимости $\lg u_{\infty}(\lg p)$ для тротила и тетрила. Легко заметить, что для всех изучавшихся тринитросоединений кривые состоят из двух участков: линейная зависимость, близкая к прямой пропорциональности в области высоких давле-

Вещество	Кислородный баланс	$p_*, ат$	u_m^* $г/см^2 сек$	ν
Тринитробензол	-56,3	~ 50	~0,5	0,95
Тринитроанилин	-56,6	100	0,5	0,94
Тринитробензойная кислота	-46,7	100	0,5	0,94
Динитрорезорцин	-64,0	100	0,5	0,89
Динитротолуол	-114,4	200	0,5	1,1
Динитробензол	-95,3	200	0,5	1,1
Тринитроксил	-89,6	100	0,6	1,0
Гексанитродифенилсульфид	-45,6	~ 30	~0,6	0,86
Гексанитродифениламин	-52,8	60	0,7	0,97
Тринитротолуол	-74,0	100	0,75	0,95
Тринитрофенол	-45,4	100	0,8	0,95
Гексанитродифенил	-52,8	~ 30	~0,8	0,76
Тринитрохлорбензол	-42,1	150	1,1	0,95
Тринитрорезорцин	-35,9	~200	~2,0	1,6
Тетрил	-47,4	160	2,9	0,92
Динитронафталин	-139,4	—	—	0,97
Динитродифенил	-157,4	—	—	1,17
Мононитротолуол	-181,0	—	—	1,40

ний (выше 100—200 ат), и выпуклая кривая, либо прямая, идущая с меньшим наклоном,— в области умеренно повышенных давлений. Аналогичная картина наблюдается также для динитропроизводных.

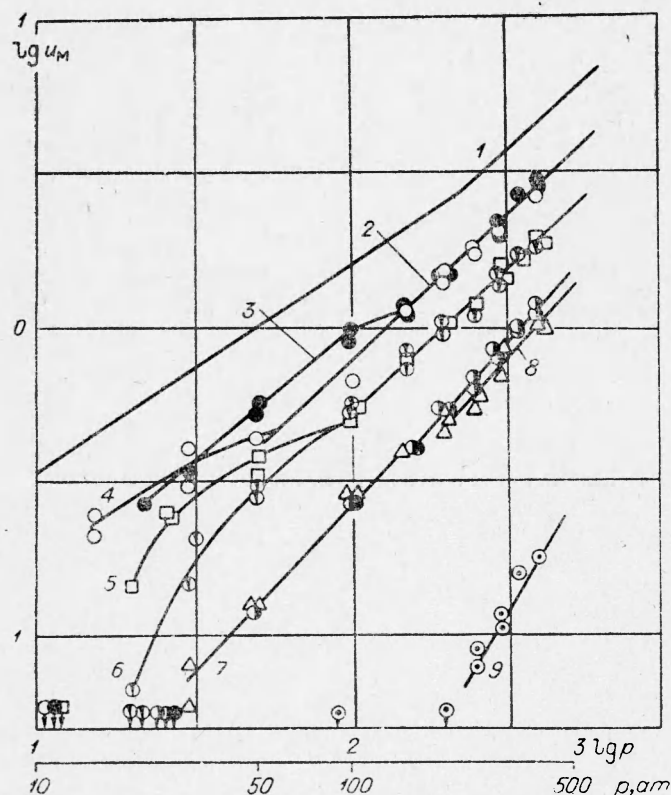


Рис. 1. Зависимость скорости горения нитросоединений бензольного ряда от давления.

1 — тетрил; 2 — тротил; 3 — тринитрохлорбензол; 4 — тринитробензол; 5 — тринитроанилин; 6 — тринитробензойная кислота; 7 — динитробензол; 8 — динитротолуол; 9 — мононитротолуол.

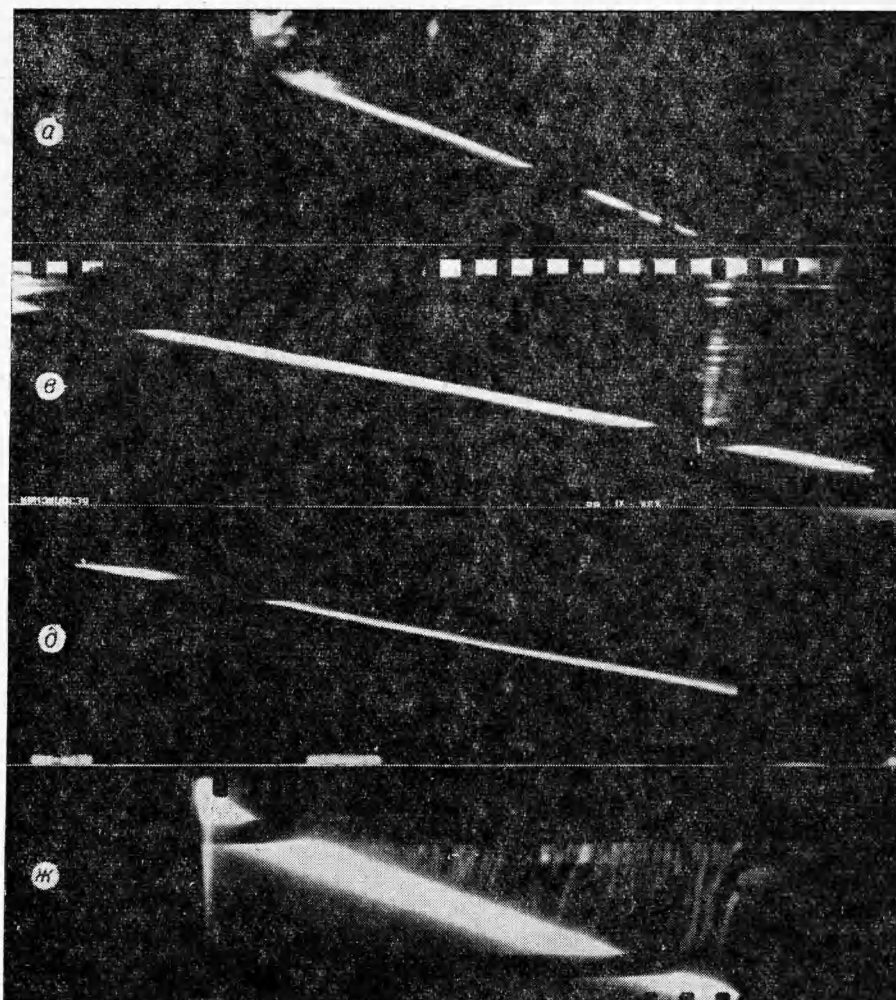


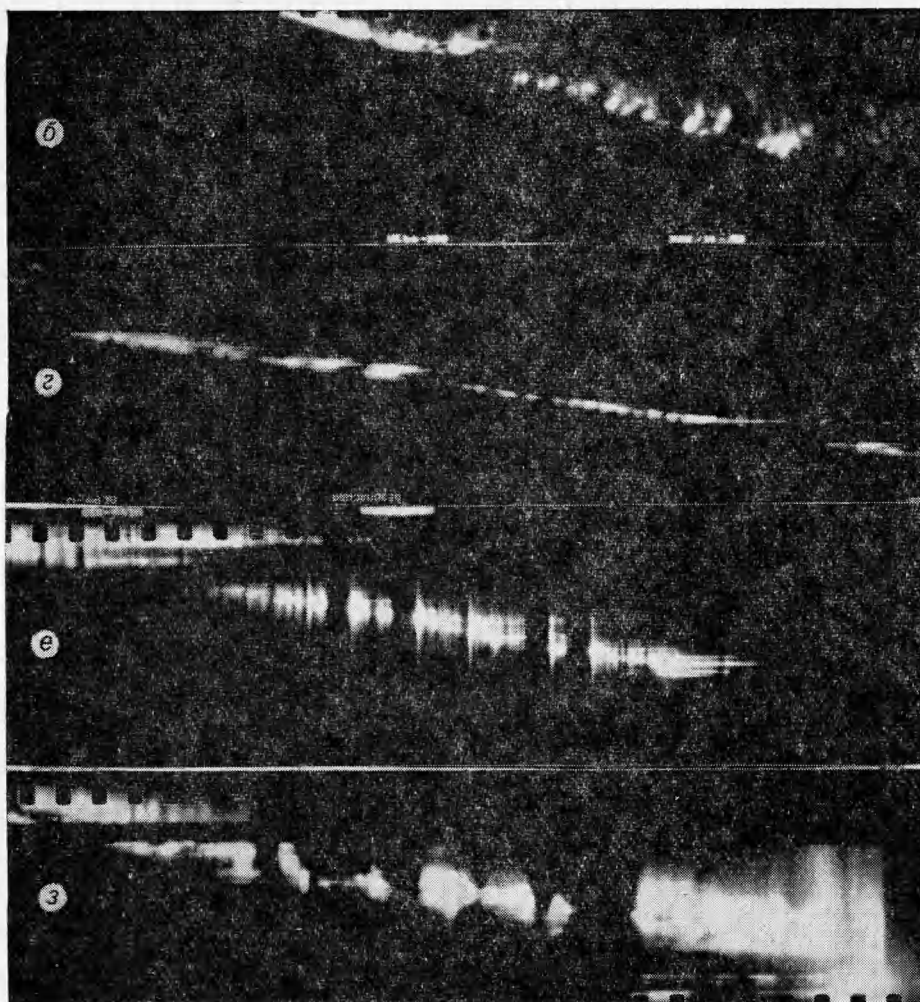
Рис. 2. Фоторегистрограммы горения динитролифенила 300 ат (а) и 200 ат (б); (в) и 32 ат (г); динитробензола

В большинстве случаев при повышении давления меняется также характер горения. До 100—150 ат горение происходит неравномерно, сопровождается более или менее интенсивной пульсацией свечения, фронт горения обычно неровный. На рисунках точки, отвечающие пульсирующему горению, помечены наклонной черточкой.

При $p \geq 200$ ат горение становится более равномерным, пульсации пламени исчезают, поверхность конденсированной фазы выравнивается. Несколько характерных фотографий горения приведены на рис. 2.

Скорости горения тринитропроизводных при высоком (200—400 ат) давлении различаются слабо. Тринитробензол, тротил и тринитрохлорбензол горят с одинаковой скоростью, пикриновая кислота несколько быстрее, тринитроанилин и тринитробензойная кислота — раза в 1,5 медленнее.

Скорости горения динитропроизводных бензола и толуола в 2,5 раза ниже, чем соответствующих тринитропроизводных. Еще медленнее горит



тринитроанилина 400 ат (а) и 100 ат (б); тринитробензойной кислоты 350 ат (г) и 50 ат (з).

моонитротолуол. При 250 ат скорость его горения в 20 раз меньше, чем тринитротолуола и близка к скорости горения тетрила при атмосферном давлении. Свечение при горении моонитротолуола очень слабое, в трубке после опыта остается большое количество сажи и черная маслянистая жидкость с резким запахом. Значительное количество сажи образуется также при горении ди- и тринитросоединений. Показатель степени в законе $u = b p^v$ в области высоких давлений для тринитропроизводных 0,92—0,98, для динитробензола и динитротолуола — 1,07, для моонитротолуола — 1,4.

Гексанитродифенил (рис. 3) горит гораздо (в 2—2,5 раза) быстрее тринитробензола, хотя очень близок к нему по кислородному балансу и структуре. Гексил (так же как в ряду тринитросоединений производное анилина) горит медленнее гексанитродифелина, сульфид занимает промежуточное положение. Гексанитросоединения обнаруживают ту же закономерность, что и тринитропроизводные: при достижении некоторого

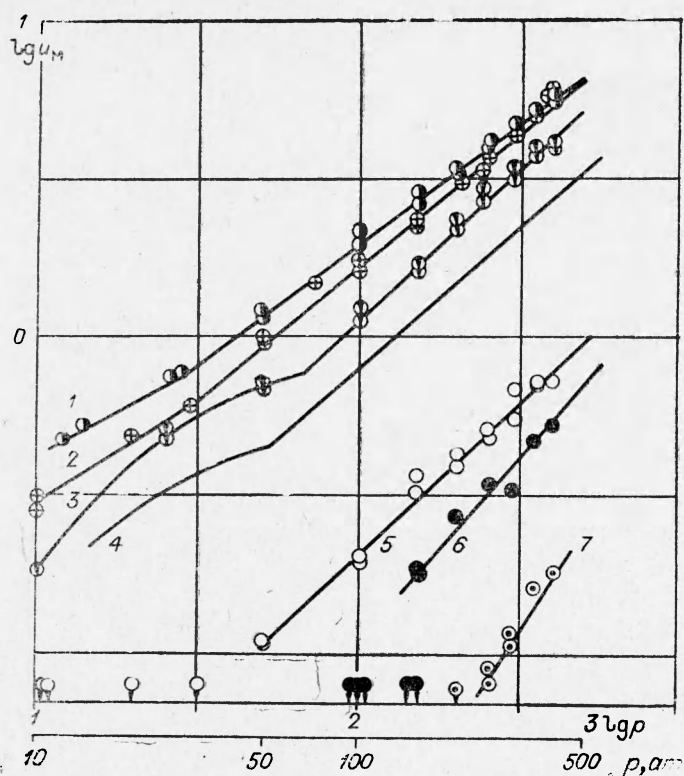


Рис. 3. Зависимость скорости горения нитросоединений дифенильного ряда от давления.

1 — гексанитродифенил; 2 — гексанитродифенилсульфид; 3 — гексанитродифениламин; 4 — тринитробензол (для сравнения); 5 — динитронафталин; 6 — динитродифенил; 7 — моонитротолуол (для сравнения).

давления зависимость скорости их горения от давления меняется. Точка перехода наблюдается в среднем при меньшем давлении, но большей скорости горения, чем в предыдущем случае.

При горении производных дифениламина и отчасти дифенилсульфида (ниже 100 ат) наблюдается значительная пульсация; гексанитродифенил пульсирующего характера горения не обнаруживает. Соотношение между скоростью горения гекса- и динитродифенила почти такое же, как в случае три- и моонитротолуола (в интервале 200—400 ат они различаются в 10—14 раз).

Величина ν при давлении выше 50—100 ат для гексанитродифенила равна 0,76, для сульфида — 0,86, анилина — 0,97, динитродифенила — 1,2.

Из соединений, содержащих, кроме нитрогрупп, два заместителя в бензольном ядре, изучались тринитроксил, а также три- и динитро-резорцины (рис. 4). Для сравнения проведены (без точек) кривые для тротила и пикриновой кислоты.

Тринитроксил по характеру зависимости $\lg u_m (\lg p)$ не отличается от уже описанных тринитропроизводных: выше 100 ат литейная зависимость ($\nu=1,0$), ниже — кривая, обращенная выпуклостью к оси ординат. В случае динитрорезорцина разница между зонами высокого и умеренно повышенного давления больше: выше 100 ат устойчивое горение с линейной зависимостью $\lg u_m$ от $\lg p$ ($\nu=0,89$), ниже — менее

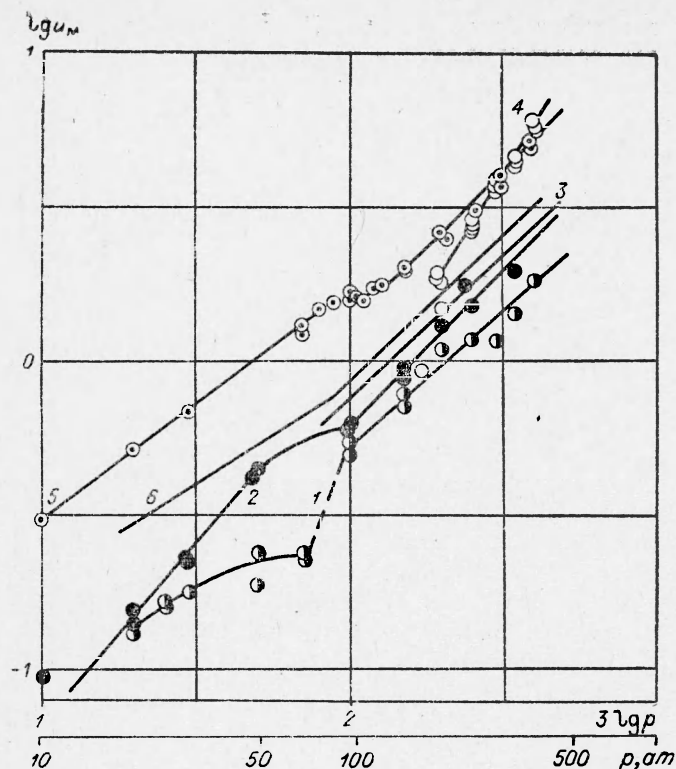


Рис. 4. Зависимость скорости горения нитросоединений бензольного ряда с двумя заместителями от давления.
1 — динитрорезорцин; 2 — тринитрорезорцин; 3 — тротил (для сравнения); 4 — тринитрорезорцин + 5% сажи; 5 — тринитрорезорцин + 5% фенол (для сравнения); 6 — тринитрофенол (для сравнения).

равномерное горение с резким падением скорости в интервале 100—70 ат и нелинейной связью между $\lg u_m$ и $\lg p$ при 70—20 ат.

Своеобразно ведет себя тринитрорезорцин. Ниже 150—170 ат это вещество не способно к устойчивому горению. При поджигании горение возникает, после удаления поверхности ВВ от поджигающей проволоочки — затухает. При более высоком давлении тринитрорезорцин горит со значительной скоростью и очень высокой зависимостью ее от давления¹. При 200—400 ат $\nu = 1,6$, при 170—200 ат — еще больше.

Основным из полученных здесь результатов является существование двух режимов горения большинства исследовавшихся веществ по давлению. В зоне высокого давления горение равномерное, фронт ровный, зависимость скорости от давления имеет вид $u = b p^\nu$, причем величина ν постоянна и близка к единице. При более низком давлении горение менее равномерное, нередко пульсирующее, скорость меняется с давлением обычно более сложным образом, во многих случаях ν существенно уменьшается с давлением, а вблизи точки перехода всегда меньше, чем в зоне высокого давления. Давление, при котором происходит смена режимов горения (p_*), для разных веществ различно, меняясь от 300 до 200 ат. При этом скорость горения (u_*) меняется от

¹ Аналогичные результаты были получены в 1960 г. Б. С. Светловым и В. И. Димитровым.

вещества к веществу более слабо. В таблице приведены значения u_* и p_* для 15 веществ.

Основная причина наличия двух зон по давлению заключается, по-видимому, в двустадийности химической реакции: скорость первой реакции ($\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$) велика, она идет в зоне умеренного давления, скорость второй реакции ($\text{NO} \rightarrow \text{N}_2$) становится существенной при высоком давлении. Нелинейная зависимость скорости горения в первой зоне от давления связана, видимо, с прохождением реакции в конденсированной фазе или дисперсной среде. В первом случае $v = E/2\lambda$ [3], где λ — теплота испарения. При большей теплоте испарения получается $v < 1$. Во втором случае теория [4, 5] дает $v = 0,5$.

В действительности явление может быть более сложным. При горении всех рассматриваемых нитросоединений (кроме стифниновой кислоты) выделяется большое количество сажи, о каталитическом действии которой на горение ВВ известно давно [6]. Возможно, что именно образованием и накоплением в прогретом слое сажи объясняется возможность и значительная скорость горения ряда нитросоединений в зоне умеренного давления. С образованием сажи может быть связан также пульсирующий характер горения: сажа собирается в поверхностном слое, ускоряет тепло- и газовыделение в нем, периодически накапливается и уносится образующимися при горении газами. Если сажа введена во взрывчатое вещество предварительно, процесс накопления ее становится несущественным, и горение стабилизируется.

Стифниновая кислота, кислородный баланс которой наибольший из рассмотренных ВВ и при горении которой сажи образуется очень мало, к горению вплоть до 150—170 ат не способна. Достаточно, однако, добавить к ней 5% сажи, чтобы она устойчиво горела во всем изученном интервале давлений, начиная с 1 ат (см. рис. 4). Кривая $u(p)$ для нее при этом похожа на кривую, полученную для тринитроксилла, при горении которого образуется много сажи.

Следует заметить, что, по данным Л. М. Гориславец, стифниновая кислота (при атмосферном давлении) обладает очень большим температурным коэффициентом скорости горения: $23 \cdot 10^{-3}$ в твердом и $50 \cdot 10^{-3}$ 1/град в жидком состоянии. Высокий температурный коэффициент, как известно [3], означает, что устойчивость горения ВВ мала. Кстати, добавление сажи не только катализирует, но и уменьшает температурный коэффициент скорости горения стифниновой кислоты.

Скорость горения нитросоединений во второй и в первой зоне существенно зависит от температуры, развивающейся при горении. Мононитротолуол горит медленнее, чем динитротолуол, а тот, в свою очередь, медленнее тротила. Однако разница температур, по-видимому, не исчерпывает явления. Трудно ожидать, например, чтобы температура горения гексанитродифенила была выше, чем тетрила или гораздо выше, чем тринитробензола. Между тем разница в скорости горения между ними значительна. Интересно, что тринитроанилин горит медленнее тринитротолуола, а моонитроанилин (по опытам А. Е. Фогельзанга) быстрее моонитротолуола.

Возможно, дело заключается также в различной скорости окисления горючих, образующихся при распаде нитросоединений. Резорцин окисляется легче, чем фенол, а фенол легче бензола или толуола.

Можно полагать, что скорость окисления дифенильных соединений при горении также выше, чем монофенильных.

Поступила в редакцию
26/1 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 1622.
2. А. И. Гольбиндер. Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ. Росвузиздат, 1963.
3. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
4. О. И. Лейпунский. ЖФХ, 1960, 34, 177.
5. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1964, 157, 412.
6. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.

УДК 662.221+536.46

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ НИТРОГАУНИДИНА И ЕГО СМЕСИ С НИТРАТОМ АММОНИЯ

А. П. Глазкова
(Москва)

Молекула вторичных взрывчатых веществ состоит из углерода, водорода, азота и кислорода (последние, как правило, в виде NO_2). При горении ВВ происходит внутримолекулярное окисление, в процессе которого горючие элементы окисляются до углекислоты и воды, а окислы азота, являющиеся окислителем для горючей части молекулы, восстанавливаются при полном сгорании до элементарного азота.

Естественно предположить, что в процессе горения окисление горючих элементов в конечные продукты идет через образование промежуточных соединений более или менее активных, в том числе, возможно, и радикалов. В зависимости от условий, при которых протекает горение (низкие давления, например), промежуточные продукты могут оказаться и конечными.

В настоящее время в литературе почти отсутствуют данные¹ о промежуточных продуктах и механизме химических реакций, протекающих не только при горении, но даже и при термическом распаде. Исключениями являются метилнитрит [1] и этилнитрат [2], достаточно подробно изученные с точки зрения состава продуктов термического распада [3, 4] и горения при давлениях, близких к атмосферному. Для большинства остальных ВВ надежно установленным можно лишь считать, что начальным этапом при термическом распаде является отщепление окислов азота, как это впервые было показано в работе [5] и позже [6—8].

Если предположить, что и при горении ВВ первичным этапом является отщепление окислов азота, то замедлить процесс горения можно добавлением веществ, связывающих окислы азота и тормозящих тем самым дальнейшее окисление горючей части молекулы [9], а ускорить — вводом катализаторов, ускоряющих процесс отщепления окислов азота и окисления ими горючих элементов, иначе говоря, ускоряющих процесс превращения промежуточных продуктов горения в конечные.

¹ Что связано с большими методическими трудностями определения состава продуктов в процессе горения.