

лучены приближенные аналитические соотношения, с помощью которых можно установить зависимость основных параметров горящего пороха в функции времени в нестационарном режиме.

Поступила в редакцию
19/VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Новожилов. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М., «Наука», 1973.
2. О. Я. Романов. ФГВ, 1975, 11, 2.
3. Ю. А. Гостинцев, А. А. Суханов, П. Ф. Похил. ПМТФ, 1971, 5.
4. Д. Иваненко, А. Соколов. Классическая теория поля. М.—Л., ГИТТЛ, 1951.
5. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
6. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1964, 6.
7. В. А. Диткин, А. П. Прудников. Справочник по операционному исчислению. М., «Высшая школа», 1965.

УДК 662.221.1

О ВЛИЯНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В МОЛЕКУЛЕ ИНГИБИТОРА НА ГОРЕНИЕ ГЕКСОГЕНА

*А. П. Глазкова, Э. Г. Розанцев, О. К. Андреев,
В. К. Боболев*

(Москва)

Проведенные ранее исследования позволили установить наиболее мощные ингибиторы горения гексогена [1—3], к числу которых относятся соединения ароматического ряда. В настоящей работе приведены результаты дальнейших исследований по выяснению влияния химической природы ингибитора на его эффективность при горении гексогена. Из соединений ароматического ряда в качестве ингибиторов были выбраны карбоновые кислоты с различным содержанием карбо- и оксигрупп, полициклические соединения и некоторые красители. Эффективность действия добавок оценивалась, как и ранее [1], коэффициентом ингибирования. Опыты проводились в бомбе постоянного давления в атмосфере азота, в интервале давлений от 1 до 100 ат по фотографической методике [4], добавки вводились в количестве 10% по весу.

В табл. 1 приведены результаты опытов по влиянию карбоновых кислот на горение гексогена. Как было установлено в работе [2], при добавлении к гексогену бензойной кислоты скорость его горения уменьшалась при 12 ат в 2,86 раза. Введение в молекулу кислоты оксигруппы, как это видно из табл. 1, уменьшило ингибирующее действие добавки до 2,3, а введение двух и более карбоксильных групп привело к уменьшению эффекта ингибирования до 2,0. Интересно отметить, что введение в молекулу кислоты трех оксигрупп (галловая кислота) не повлияло на ингибирующий эффект добавки. Наименьшую эффективность дает карбоновая кислота жирного ряда — шавелевая (дигидрат).

С ростом давления эффективность ингибирующего действия падала. В табл. 2 приведены результаты опытов по влиянию некоторых ароматических соединений на скорость горения гексогена. Как было

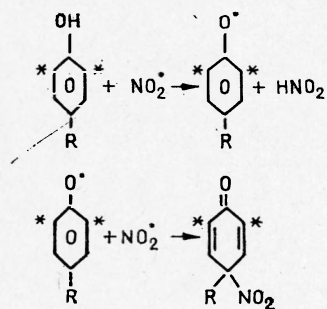
Таблица 1

Значения коэффициента ингибирования при горении гексогена с карбоновыми кислотами

Добавка	I _n при p, ат			B	v	Интервал давлений, ат
	12	50	100			
Чистый гексоген	0,60	1,82	3,20	0,0618	0,856	1—100
Кислоты:						
галловая	2,86	1,76	1,49	0,054	0,811	5—100
салициловая	2,31	1,52	1,35	0,027	0,97	10—100
фталевая	2,00	1,36	1,20	0,0236	1,035	10—100
терефталевая	2,00	1,72	1,54	0,033	0,90	10—100
пиромелитовая	2,00	1,24	1,20	0,044	0,88	10—100
щавелевая	1,58	1,38	1,23	0,028	0,982	10—150

установлено ранее [2], добавление к гексогену дифенила приводило к уменьшению скорости горения в 3,53 раза. По сравнению с дифениламином, который уменьшал скорость горения гексогена при 12 ат в 2 раза [1], введение в его молекулу двух метоксигрупп (см. табл. 2) увеличивало коэффициент ингибирования до 2,5, а введение шести метоксигрупп — до 2,4. Еще сильнее возрастало ингибирующее действие (до 3,0) при введении в молекулу дифениламина двух оксигрупп — 4,4'-диоксидифениламина.

Из добавок, представленных в табл. 2, наиболее эффективными являются первые три соединения, имеющие стерически затрудненный фенольный гидроксил. Такого рода соединения способны обрывать кинетические цепи с промежуточным образованием стабильных феноксильных радикалов [5], которые в свою очередь могут рекомбинировать с активными свободными радикалами [6], например, по схеме



Достаточно эффективен как ингибитор горения фенилуретан фенола (напомним, что сам уретан снижал скорость горения гексогена в 2,7 раза [1]).

В табл. 3 представлены результаты экспериментов по влиянию на горение гексогена соединений с тремя и более фенильными кольцами. Как и в предыдущих случаях, соединения в таблице расположены по мере убывания ингибирующего действия. Среди соединений подобного типа ранее были обнаружены наиболее эффективные ингибиторы горения гексогена [3], уменьшающие скорость его горения в 3—4 раза. Из вновь изученных соединений наибольшей ингибирующей эффективностью обладают первые пять соединений, представленные в табл. 3.

Что касается влияния различных заместителей, то картина, аналогичная описанной выше, наблюдалась и в ряду трифенильных соединений, из которых наибольшим ингибирующим эффектом обладал трифенилметан (I_n=4,0). При введении в молекулу трифенилметана заместителей наблюдалось снижение ингибирующего действия: так, для трифенилметил-*n*-анизиламина I_n=3,30, для *n*-хлорфенилтри-фенилметиламина и трифенилметил-*n*-толуиламина I_n=3,0. До такой же вели-

Таблица 2

Значения коэффициента ингибирования при горении гексогена с ароматическими соединениями

Добавка	In при p, ат			B	v	p, ат
	12	50	100			
Диэтил (3,5-дитрет-бутил-4-оксibenзилен) малонат	4,00	3,03	2,13	0,012	1,04	10—100
Этил-α-ацетил-3,5-дитрет-бутил-4-оксидинамат	3,00	2,76	1,78	0,074	0,43	10—30
α-ацетил-3,5-дитрет-бутил-4-оксидинамилметан	3,00	3,64	2,13	0,050 0,00165	0,529 1,465	10—30 30—100
Фенилуретан фенола	3,00	2,72	2,44	0,033	0,80	10—100
4,4'-Диоксидифениламин	3,00	2,14	1,88	0,014	1,04	10—100
4,4'-Диметоксидифениламин	2,50	2,20	1,60	0,034	0,87	10—100
Салол	2,40	1,40	1,22	0,025	1,0	10—100
Гексаметоксидифениламин	2,40	2,14	1,85	0,031	0,853	10—100
Дифенилметан	1,70	1,60	1,49	0,038	0,88	10—100

Примечание. $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ *-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ для 2-й и 3-й добавок.

чины коэффициента ингибирования приводит и увеличение числа фенильных групп до трех и выше — тетрафенилметан и гексафенилметан замедляли горение гексогена втрое; для трифенилметил-*n*-фенетиламина и трифенилметил-*o*-анизиламина $In=2,72$ и $2,40$ соответственно. Еще меньшим ингибирующим действием обладает трифенилметил-*o*-толиламин ($In=1,76$).

Таблица 3

Влияние полифенильных соединений на характеристики горения гексогена

Добавка	In при p, ат			B	v	p, ат
	12	50	100			
Трифенил- <i>n</i> -анизилметан	3,33	2,40	2,06	0,015	1,01	10—100
Гексафенилэтан 1 и 2%	3,00	2,22	2,96	0,26 0,17	0,895 0,41	10—50 50—100
Тетрафенилметан	1,50 3,00	1,27 2,89	1,39 2,67	0,06 0,032	0,80 0,795	10—100 10—100
<i>n</i> -Хлорфенилтрифенилметиламин	3,00	2,28	1,13	0,014	1,06	10—100
Фенилтрифенилметиламин	3,00	2,43	1,92	0,024	0,92	10—100
Трифенилметил- <i>n</i> -фенетиламин	2,72	2,60	2,04	0,039	0,75	10—50
<i>N-N'</i> -дифенил- <i>n</i> -фенилендиамин	2,50	2,07	1,66	0,022	0,927	10—70
Трифенилметил- <i>o</i> -анизиламин	2,40	2,42	2,00	0,043	0,775	10—100
Фенилуретан- <i>n</i> -оксидифениламин	2,00	1,40	1,37	0,028	0,96	10—100
5,5'-Тиабиссалол	2,00	1,65	1,30	0,025	0,99	10—100
5,5'-Сульфобиссалол	1,76	1,46	1,31	0,0375	0,91	10—100
Трифенилметилметил- <i>o</i> -толиламин	1,76	1,96	1,72	0,072 0,016	0,66 1,03	10—50 50—100
Тригидроксиэтилрутин	1,67	1,30	1,14	0,031	0,97	10—100
Полифенол-9	1,50	1,46	2,28	0,16 0,0245	0,39 0,875	10—50 50—100

Примечательно, что гексафенилэтан даже при добавлении его к гексогену в количестве 1 и 2% снижал скорость горения в 1,5 раза. Зависимость скорости горения от давления для гексогена с 10% гексафенилэтана, как это видно из рис. 1, можно разбить на три характерные области: линейный рост скорости горения с давлением наблюдался в интервале 5—50 ат, в области 50—100 ат скорость горения слабо зависела от давления ($\nu=0,41$), а при дальнейшем повышении p резко увеличивалась скорость горения.

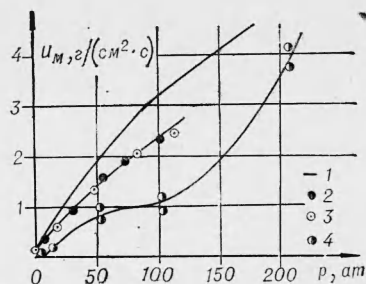


Рис. 1. Зависимость скорости горения от давления гексогена (1) с содержанием гексафенилэтана 1% (2), 2 (3) и 10% (4).

Фенилуретанфенол и *n*-оксидифениламин уменьшали скорость горения гексогена в три раза (см. табл. 2), однако совмещение их в одной молекуле, но без фенола (фенилуретан-*n*-оксидифениламин) привело к резкому снижению ингибирующего действия до 2,0. Соединения, содержащие в молекуле серу, обладают значительно меньшей ингибирующей эффективностью, что находится в соответствии с данными, полученными ранее [3]. Наконец, наименьшей эффективностью из соединений, представленных в табл. 3, обладает полифенол-9, снижающий скорость горения гексогена всего лишь в 1,5 раза.

Результаты опытов по ингибированию горения гексогена полициклическими соединениями и некоторыми красителями представлены в табл. 4, из них наибольшей эффективностью обладает фенантрен ($Ip=3,33$). Следует отметить при этом, что он слабее антацена, который замедляет горение гексогена при низких давлениях в 3,8 раза [3]. Так же, как и в случае накопления фенильных групп, накопление числа конденсированных бензольных колец не приводит к увеличению эффективности ингибитора. Так, β -нафтол и динафтол имели равную эффективность, а 9—10-динафтил-1—2-бензантрацен был даже менее эффек-

Таблица 4

Влияние полициклических соединений и некоторых красителей на скорость горения гексогена

Соединение	Ip при p, ат			B	ν	p, ат
	12	50	100			
Фенантрен	3,33	2,50	2,24	0,032 0,0086	0,72 1,09	10—30 30—90
β -Нафтол	3,00	2,60	1,78	0,045 0,0034	0,645 1,35	10—40 40—100
Динафтол	3,00	2,14	1,80	0,0165	1,01	10—100
9-10-Диметил-1-2-бенз-антрацен	3,00	2,12	2,09	0,0185	0,966	10—100
Индиго синее	3,00	1,94	1,69	0,0195	1,00	10—100
Индол	3,00	1,82	1,52	0,0185	1,02	10—100
3—5-Диметилпиразол (имидазол)	2,72	2,28	1,72	0,0185	1,00	10—100
Нафталин	2,60	2,12	1,66	0,0115	1,11	10—100
3-фенил-5-диэтиламино-этил-1,2,4-оксидиазолфосфат	2,60	2,07	1,82	0,023	0,95	10—100
Тио-индиго	2,40	1,90	1,53	0,0174	1,04	10—100
Изовиолантрон	2,00	1,48	1,32	0,024	1,00	10—100
Родамин 6Ж	1,88	2,02	1,55	0,020	1,015	10—100
Люминол	1,80	1,43	1,27	0,025	1,005	10—100
Динафтил- <i>n</i> -фенилендиамин	1,71	1,45	1,37	0,038	0,886	10—100
Ализарин	1,43	1,20	1,14	0,043	0,91	10—100

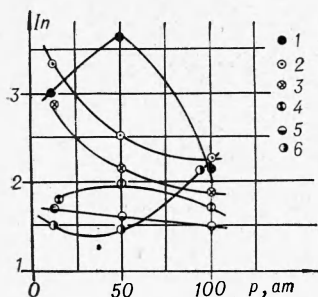


Рис. 2. Изменение ингибирующего действия добавок с давлением при горении гексогена:

1 — с этил- α -ацетил-3,5-дитрет-бутил-4-оксициннаматом; 2 — с фенантреном; 3 — с 4,4'-диоксидифениламином; 4 — с трифенилметил-*o*-толиламином; 5 — с дифенилметаном; 6 — с полифенолом-9.

ло, падала. Однако характер изменения кривых $I_p(p)$ для добавок, изученных в настоящей работе, различен. На рис. 2 приведены наиболее характерные данные. Так, для этил- α -ацетил-3—5-дитрет-бутил-4-оксициннамата и трифенилметил-*o*-толиламина на кривой $I_p(p)$ имеется более или менее выраженный максимум при 50 ат, для фенантрена и *n*-оксидифениламина наблюдается резкое падение коэффициента ингибирования с ростом давления, а для дифенилметана — постепенное уменьшение эффективности действия с увеличением давления. Уменьшение I_p с ростом давления наблюдалось, как это видно из табл. 1, и для гексогена с карбоновыми кислотами. Наконец, для полифенола-9 картина прямо противоположная: с ростом давления сначала наблюдается очень небольшое уменьшение ингибирующего действия, а затем при $p > 50$ ат коэффициент ингибирования резко возрастает.

В табл. 1—4 помимо коэффициента ингибирования приведены значения B и ν в уравнении горения в изученном диапазоне давлений. Анализ влияния изученных добавок на эти характеристики показывает, что уменьшение скорости горения связано, как правило, с уменьшением B и увеличением ν . Так, для наиболее мощного ингибитора горения диэтил (3—5-дитрет-бутил-4-оксибензилиден) малоната B уменьшилось от 0,0618 до 0,012, а ν , напротив, возросло от 0,835 до 1,04.

Как уже отмечалось ранее [1, 3], ингибирующее действие добавок проявляется в конденсированной фазе, при этом направление течения химических реакций в зависимости от природы добавки может быть различным. Отщепляющиеся в ходе первичной реакции окислы азота могут или присоединяться к молекуле ингибитора с образованием менее активных, чем исходный гексоген, нитросоединений или восстанавливаться непосредственно в конденсированной фазе до NO, которая обладает значительно меньшей окислительной способностью, чем NO₂ [6]. В результате скорость окислительных процессов в конденсированной фазе уменьшится, а в газовую фазу будут в итоге поступать менее активные промежуточные продукты горения; все это приведет к уменьшению скорости горения.

Изменение характера горения в присутствии ингибиторов наглядно демонстрируют фотографии горения, наиболее характерные из них представлены на рис. 3. Чистый гексоген, как известно [4], горит с образованием яркого однородного пламени. Добавление к гексогену ингибиторов приводит к тому, что пламя становится менее однородным, а яркое свечение наблюдается лишь вблизи поверхности горящего об-

тивен, чем антрацен и фенантрен. Аналогичная картина предстает и при сравнении действия нафталина и динафтил-*n*-фенилендиамина. Введение в молекулу добавки хлора, серы, кислорода, как и в описанных выше случаях, снижало ингибирующий эффект, что особенно наглядно видно из сопоставления влияния индиго и тию-индиго. Заметим кстати, что из изученных красителей они наиболее эффективны.

Влияние заместителей в молекуле химического соединения на его ингибирующее действие особенно наглядно видно в ряду соединений индольного типа: так, 2-фенилиндол снижал скорость горения гексогена в 4 раза [3], а сам индол — в 3 раза.

Остановимся далее на влиянии давления на ингибирующее действие добавок. Ранее отмечалось, что с увеличением давления ингибирующая эффективность добавок, как прави-

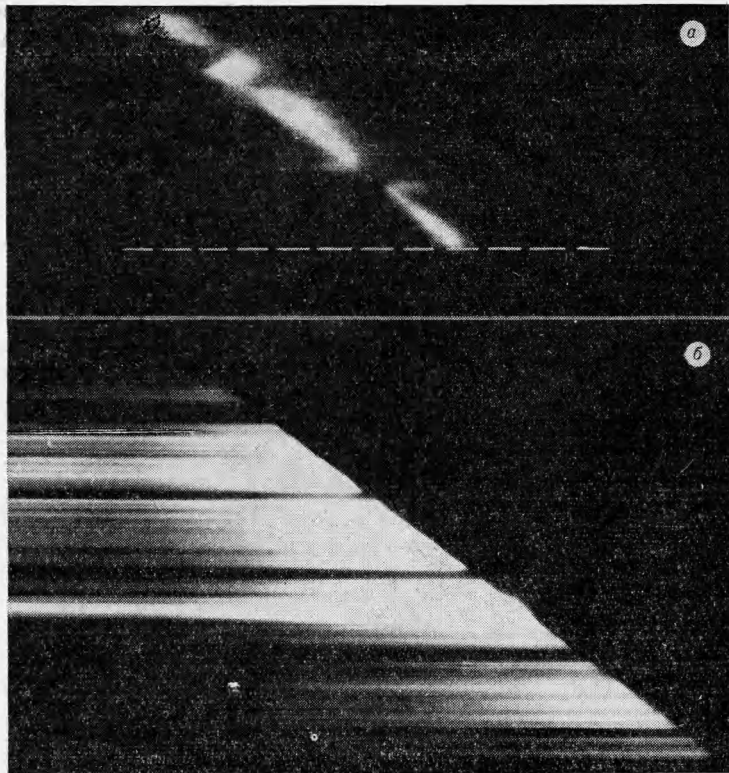


Рис. 3. Фотографии горения гексогена с ингибиторами.

разца. При добавлении 2% гексафенилэтана (48 ат) яркость свечения пламени (рис. 3, а) по мере удаления от поверхности уменьшалась. При большем содержании добавок (10%) наблюдалась узкая область свечения у поверхности при горении гексогена с фенантроном (53 ат) (рис. 3, б) и с N—N'-дифенил-*n*-фенилендиамином (рис. 3, в) (44 ат). Кроме того, при горении гексогена с ингибиторами, особенно при низких давлениях, увеличивается количество образующейся при горении сажи.

В заключение следует отметить, что регулирование скорости горения путем введения ингибиторов, как это показано в настоящей работе, может быть осуществлено в широких пределах как за счет изменения содержания ингибитора, так и за счет введения ингибиторов различного химического строения.

Поступила в редакцию
19/VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Глазкова. Докл. АН СССР, 1968, 181, 2.
2. А. Р. Glaskova. Comb. and Flame, 1969, 13, 1.
3. А. П. Глазкова, Э. Г. Розанцев и др. ФГВ, 1970, 6, 4.
4. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7.
5. В. Д. Походенко. Феноксильные радикалы. Киев, «Наукова думка», 1969.
6. У. Уотерс. Механизм окисления органических соединений. М., «Мир», 1966.
7. W. G. Parker, H. G. Wolfhard. IV-th Symposium (International) on Combustion. Williams and Wilkins, 1953.