

15. D. Kupii, O. Levenspiel. Jnd. Eng. Chem. Fundamentals, 1968, 7, 3.
16. Н. И. Сыромятников, Л. К. Васанова, Ю. Н. Шиманский, Тепло- и массообмен в кипящем слое. М., «Химия», 1967.
17. А. П. Баскаков, И. В. Киринос, В. И. Светлаков. Газовая промышленность, 1968, 11.

УДК 662 · 215 · 1+662 · 222

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРХЛОРАТОВ

*А. Е. Фогельзанг, Б. С. Светлов, В. С. Опришко,
В. Я. Аджемян
(Москва)*

Сопоставление скоростей горения различных нитросоединений [1] показывает, что они горят с близкими и относительно небольшими скоростями. Это, вероятно, связано с тем, что при горении таких веществ основное тепло выделяется за счет окисления органической (горючей) части молекулы одним и тем же окислителем — кислородсодержащими соединениями азота, — обладающим относительно низкой реакционной способностью, например, по сравнению с хлорной кислотой и окислами хлора. Поэтому можно ожидать, что замена в молекуле взрывчатого соединения группы NO_2 на более активный окислитель, например Cl^{7+} , приведет к существенному увеличению скорости горения. Действительно, газовые смеси, окислителем в которых служат кислородсодержащие соединения хлора, горят не только быстрее смесей с окислами азота, но и смесей с кислородом [2—5]. Предварительное исследование органических перхлоратов [6, 7] показало, что они горят в 7—10 раз быстрее вторичных ВВ. Кроме того, для некоторых из перхлоратов были получены совершенно необычные зависимости $u(p)$. В этой связи представляет интерес систематически исследовать горение соединений этого класса.

Методика проведения опытов

Опыты проводили в бомбе постоянного давления (1—400 ат). Характер и скорость горения фиксировали фоторегистром. Перхлораты получали при взаимодействии аминов или их солей (хлоридов, нитратов, ацетатов, карбонатов) с 57%-ной хлорной кислотой. Когда реакцию вели с солями аминов, то образующиеся HCl , HNO_3 и CH_3COOH удаляли на кипящей водяной бане. Перхлораты полиаминов перекристаллизовывали из хлорной кислоты, моноаминов — из воды или спирта, а моноперхлораты полиаминов перекристаллизовывали два раза из воды и один раз из спирта. Все соли многократно промывали эфиром и сушили под вакуумом при температуре 20—100°С до постоянного веса. Заряды прессовали в трубки из оргстекла диаметром 4 или 7 мм под давлением 1000—5000 ат. Вещества и заряды хранили в эксикаторе над P_2O_5 .

Результаты эксперимента

Перхлораты алифатических аминов. Зависимости $u(p)$ перхлоратов алифатических моноаминов приведены на рис. 1—3 и в табл. 1. Все эти соединения можно рассматривать как перхлорат аммония, в котором атомы водорода замещены на различные углеводородные радикалы. Введение метильного радикала в молекулу перхлората аммония приводит к очень резкому повышению скорости горения (почти на порядок). Однако перхлорат метиламина, так же как и перхлорат аммония, имеет «разрыв» на кривой $u(p)$. В интервале 11—60 ат поджечь заряд не удается. При воспламенении происходит вспышка, в результате которой заряд прогорает на 0,5—1 мм и затухает. Измерить скорость горения перхлората метиламина при высоких давлениях оказалось невозможным, поскольку начиная с 230 ат горение становится неустойчивым: после небольшого участка равномерного горения происходит проскок пламени в глубь заряда, причем оболочка дробится на мелкие осколки.

Введение второго и третьего метильного радикалов в молекулу перхлората аммония приводит, с одной стороны, к дальнейшему, правда незначительному, увеличению скорости горения при низких давлениях и, с другой стороны, к расширению интервала давлений, где горение не распространяется.

Перхлорат, содержащий четыре метильных радикала в молекуле, не удалось поджечь при всех исследованных давлениях (1—400 ат). Отсутствие горения не связано с тем, что молекула перхлората перегружена горючим, поскольку изомеры перхлората тетраметиламмония — перхлораты бутиламинов и перхлорат диэтиламина — оказались способны к горению в этих условиях. Перхлораты бутиламина (рис. 2) начинают гореть при высоких давлениях (120—230 ат). При низких давлениях и в вакууме (до 0,01 ат) поджечь заряды не удалось. При воспламенении в вакууме вещества сначала плавилась, затем расплавленный слой начинал пузыриться и выбрасывался из трубки. Если давление было близко к атмо-

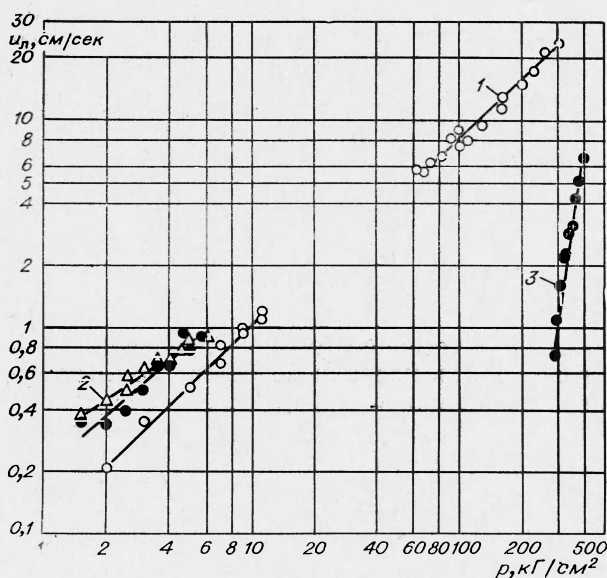


Рис. 1. Зависимости $u(p)$ перхлората метиламина (1), перхлората диметиламина (2) и перхлората триметиламина (3).

ферному, то расплавленный слой ярко вспыхивал и быстро сгорал, но горение дальше не распространялось.

Перхлорат диэтиламина горит значительно медленнее перхлората этиламина и имеет весьма своеобразную зависимость $u(p)$. Горение начинается только при 41 ат. Скорость сначала растет, а затем падает. В очень узком интервале 194—199 ат поджечь заряд не удастся. При 200 ат горение возобновляется ($u=0,01$ см/сек), но идет с очень неравномерной скоростью: иногда остановки продвижения фронта достигают нескольких секунд. Пульсация исчезает только при 350—400 ат. После возобновления горения скорость быстро растет с давлением (при изменении давления от 200 до 240 ат она увеличивается в 25 раз). После 240 ат темп роста скорости несколько замедляется.

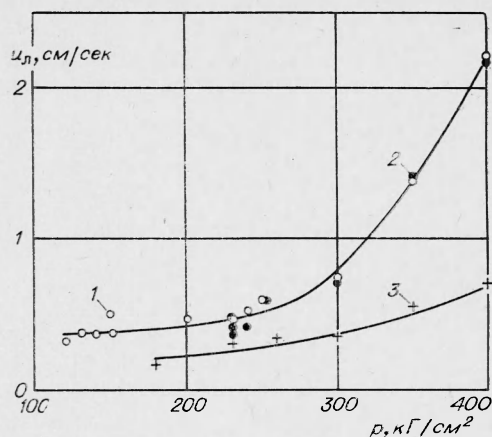


Рис. 2. Зависимости $u(p)$ перхлоратов бутиламина.

1 — перхлорат *n*-бутиламина; 2 — перхлорат изобутиламина; 3 — перхлорат вторичного бутиламина.

Перейдем теперь к перхлоратам алифатических полиаминов. Зависи-

Таблица 1

Вещество	Интервал давлений, ат	Зависимость скорости горения (см/сек) от давления (ат)
Перхлорат метиламина $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HClO}_4$	2—10	$u=0,107 p$
	11—60	Не горит
	60—300	$u=0,4+7,8 \cdot 10^{-2} p$
Перхлорат диметиламина $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HClO}_4$	1,5—6	$u=0,28 p^{0,68}$
	7—100	Не горит
	100	Взрывается
Перхлорат триметиламина $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HClO}_4$	1,5—6	$u=0,15 p^{0,93}$
	7—290	Не горит
	290—400	$u=2,7 \cdot 10^{-17} p^{6,66}$
Перхлорат тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{ClO}_4^-$	1—400	Не горит
Перхлорат <i>n</i> -бутиламина $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \cdot \text{HClO}_4$	120—230	$u=8 \cdot 10^{-2} p^{0,035}$
	230—400	$u=3,5 \cdot 10^{-7} p^{2,6}$
Перхлорат изобутиламина $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HClO}_4$	230—400	$u=3,5 \cdot 10^{-7} p^{2,6}$
Перхлорат втор. бутиламина $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHNH}_2 \cdot \text{HClO}_4$	180—400	$u=2,9 \cdot 10^{-5} p^{1,7}$
Перхлорат этиламина $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HClO}_4$	1—7	$u=-0,15+2,5 \cdot 10^{-1} p^{0,77}$
	8—200	Не горит
	200—400	$u=5 \cdot 10^{-9} p^{3,76}$
Перхлорат диэтиламина $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH} \cdot \text{HClO}_4$	41—150	$u=1,6 \cdot 10^{-3} p^{1,2}$
	150—193	$u=2,7 \cdot 10^5 p^{-2,55}$
	194—199	Не горит
	200—240	Скорость возрастает в 25 раз
	240—400	$u=1,3 \cdot 10^{-9} p^{3,5}$

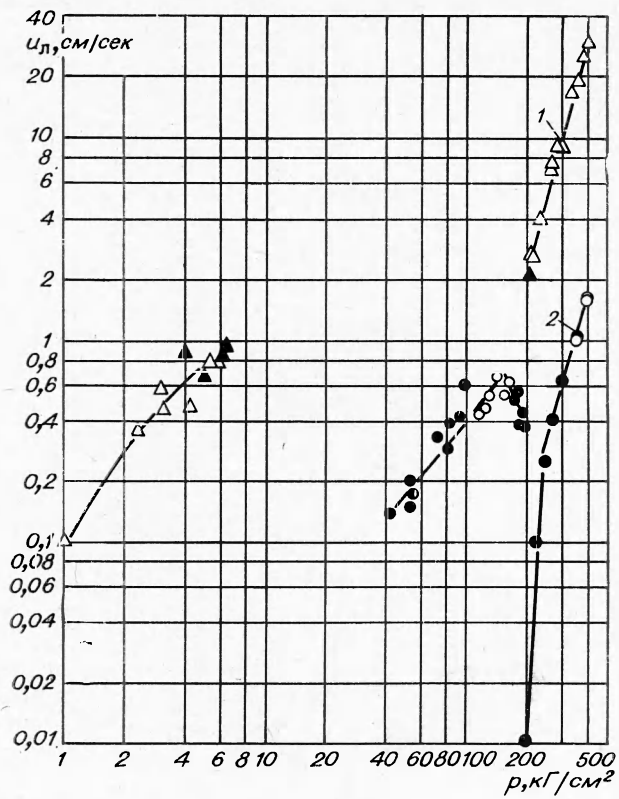


Рис. 3. Зависимости $u(\rho)$ перхлората этиламина (1) и перхлората диэтиламина (2). Черные точки — горение на пульсирующем режиме.

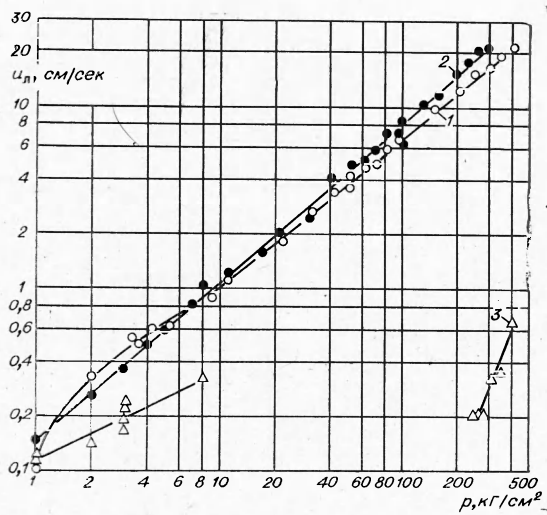


Рис. 4. Зависимости $u(\rho)$ дихлората этилендиамина (1), триперхлората диэтилентриаминна (2) и моноперхлората этилендиамина (3).

мости u (p) для этих соединений приведены на рис. 4, 5 и в табл. 2. Триперхлорат диэтилентриамины и диперхлорат этилендиамина (рис. 4) в отличие от рассмотренных выше перхлоратов горят во всем исследованном интервале давлений. Увеличение длины углеродной цепочки между аминными группами в молекуле диперхлората коренным образом изменяет вид зависимости u (p). Диперхлораты тетраметиленамина и гексаметилендиамина в отличие от диперхлората этилендиамина имеют «разрывы» на кривой u (p). Отметим, что перед затуханием горение переходит на пульсирующий режим и скорость его быстро уменьшается. Одновременно уменьшается и яркость свечения. Для диперхлората тетраметиленамина в районе 37 ат скорость изменяется от 4,2 до 1—1,3 см/сек, причем настолько резко, что получить промежуточные значения не удалось. Если поджечь заряд при 36 ат, а давление в бомбе поднимется за счет образующихся газов выше 37 ат, то на фоторазвертке отчетливо видно скачкообразное изменение скорости. Интересно, что диперхлорат тетраметиленамина до 37 ат горит приблизительно на 30% быстрее диперхлората

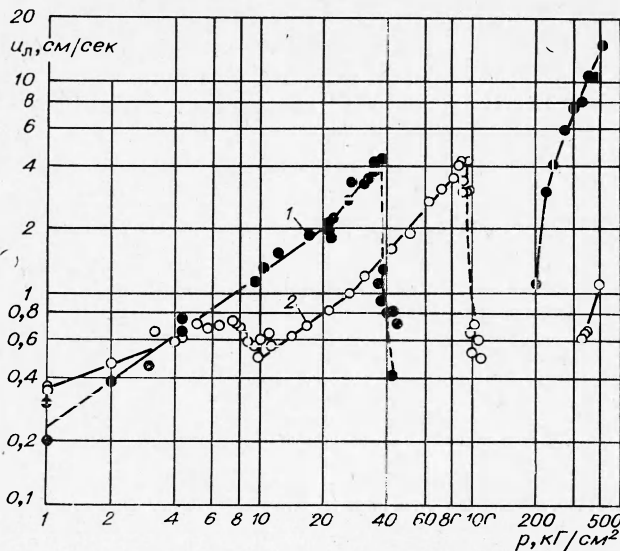


Рис. 5. Зависимости $u(p)$ диперхлората тетраметиленамина (1) и диперхлората гексаметилендиамина (2).

Таблица 2

Вещество	Интервал давлений, ат	Зависимость скорости горения (см/сек) от давления, (ат)
Диперхлорат этилендиамина $O_4ClN \cdot H_2N(CH_2)_2NH_2 \cdot HClO_4$	1—20	$u = -0,13 + 2,3 \cdot 10^{-1} p^{0,68}$
	20—400	$u = 0,14 p^{0,85}$
Моноперхлорат этилендиамина $H_2N(CH_2)_2NH_2 \cdot HClO_4$	1—8	$u = 0,12 p^{0,5}$
	9—250	Не горит
	250—400	$u = 2,4 \cdot 10^{-7} p^{2,46}$
Триперхлорат диэтилентриамины $O_4ClN \cdot HN \begin{cases} CH_2CH_2NH_2 \cdot HClO_4 \\ CH_2CH_2NH_2 \cdot HClO_4 \end{cases}$	1—300	$u = 0,15 p^{0,89}$
Диперхлорат тетраметиленамина $O_4ClN \cdot H_2N(CH_2)_4NH_2 \cdot HClO_4$	1—21	$u = 0,24 p^{0,7}$
	21—37	$u = 7 \cdot 10^{-2} p^{1,14}$
	37—48	Резкое падение скорости
	48—200	Не горит
	200—400	$u = -11,5 + 6,35 \cdot 10^{-2} p$
Диперхлорат гексаметилендиамина $O_4ClN \cdot H_2N(CH_2)_6NH_2 \cdot HClO_4$	1—7	$u = 0,36 p^{0,38}$
	7—10	$u = 15 p^{-1,46}$
	10—26	$u = 0,1 p^{0,7}$
	26—92	$u = 2,5 \cdot 10^{-2} p^{0,7}$
	92—110	Резкое падение скорости
	110—330	Не горит
	330—400	$u = -2 + 7,9 \cdot 10^{-3} p$

этилендиамин. При горении дихлората гексаметилендиамин в отличие от дихлоратов этилендиамин и тетраметилендиамин в продуктах горения образуется значительное количество сажи.

Моноперхлорат этилендиамин, так же как и перхлораты алифатических моноаминов, имеет интервал давлений, где горение не распространяется.

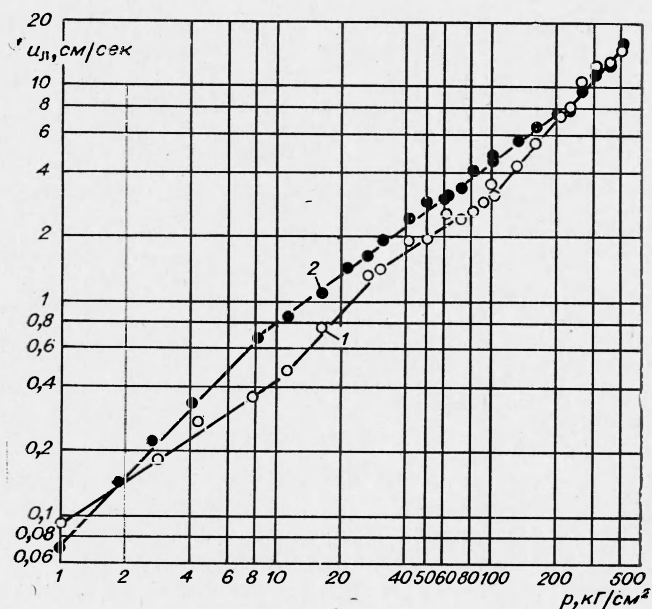


Рис. 6. Зависимости $u(p)$ перхлората анилина (1) и перхлората *m*-нитроанилина (2).

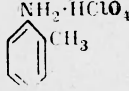
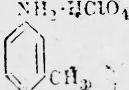
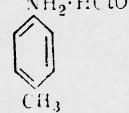

Перхлораты ароматических аминов. Зависимость $u(p)$ для самого простого из ароматических перхлоратов приведена на рис. 6. Перхлорат анилина горит во всем исследованном интервале давлений, однако по мере роста давления ход кривой $u(p)$ меняется несколько раз (табл. 3). Введение нитрогруппы в перхлорат анилина приводит к небольшому увеличению скорости горения только в интервале 2—200 ат (рис. 6; табл. 3). Выше 200 ат оба соединения горят с одинаковой скоростью.

На рис. 7 приведены зависимости $u(p)$ изомеров, имеющих состав $C_7H_{10}NClO_4$. Характерным для всех соединений является наличие обла-

Таблица 3

Перхлорат анилина <chem>Nc1ccc(Cl(=O)(=O)cc1</chem>		Перхлорат <i>m</i> -нитроанилина <chem>O=[N+]([O-])c1ccc(Cl(=O)(=O)cc1</chem>	
интервал давлений, ат	зависимость скорости горения (см/сек) от давления (ат)	интервал давлений (ат)	зависимость скорости горения (см/сек) от давления (ат)
1—10	$u = 9 \cdot 10^{-2} p^{0.69}$	1—8	$u = 7 \cdot 10^{-2} p^{1.07}$
10—30	$u = 3,5 \cdot 10^{-2} p^{1.1}$	8—200	$u = 1,4 \cdot 10^{-1} p^{0.75}$
30—100	$u = 1,5 \cdot 10^{-1} p^{0.67}$	200—400	$u = 1,7 \cdot 10^{-2} p^{1.14}$
100—400	$u = 1,7 \cdot 10^{-2} p^{1.14}$		

Таблица 4

Вещество	Интервал давлений, ат	Зависимость скорости горения (см/сек) от давления (ат)
Перхлорат <i>o</i> -толуидина 	1—18 16—130 130—400	$u=0,1p^{0,85}$ Пульсация $u=8,2 \cdot 10^{-3} p^{1,25}$
Перхлорат <i>m</i> -толуидина 	1—11 11—100 100—400	$u=8 \cdot 10^{-2} p^{0,8}$ Пульсация $u=2,2 \cdot 10^{-3} p^{1,46}$
Перхлорат <i>n</i> -толуидина 	1—18 18—90 90—400	$u=7,5 \cdot 10^{-2} p^{0,87}$ Пульсация $u=2,8 \cdot 10^{-3} p^{1,45}$
Перхлорат <i>N</i> -метиланилина 	1—11 11—200 200—400	$u=0,1p^{0,75}$ Пульсация $u=2,3 \cdot 10^{-5} p^{2,2}$
Перхлорат бензиламина 	3—120 130—200 200—400	Пульсация $u=2,2 \cdot 10^{-1} p^{0,37}$ $u=3,2 \cdot 10^{-4} p^{1,6}$

сти добавлений, где горение распространяется на пульсирующем режиме (табл. 4). Переход горения на пульсирующий режим у перхлоратов *o*- и *n*-толуидинов происходит со скачкообразным уменьшением скорости, причем имеется небольшой интервал давлений, где горение может распространяться как с равномерной скоростью, так и с пульсацией. Для перхлоратов *N*-метиланилина и *m*-толуидина таких скачков скорости не наблюдается. Перхлорат бензиламина сразу начинает гореть на пульсирующем режиме. При высоких давлениях горение всех изомеров становится равномерным.

Можно отметить, что введение метильной группы в перхлорат анилина, так же как и нитрогруппы, практически не сказывается на величине скорости горения. Однако при переходе к перхлорату бензиламина, который также содержит в молекуле бензольное кольцо и является изомером толуидинов и *N*-метиланилина, но не обладает свойствами ароматических аминов, скорость горения резко падает.

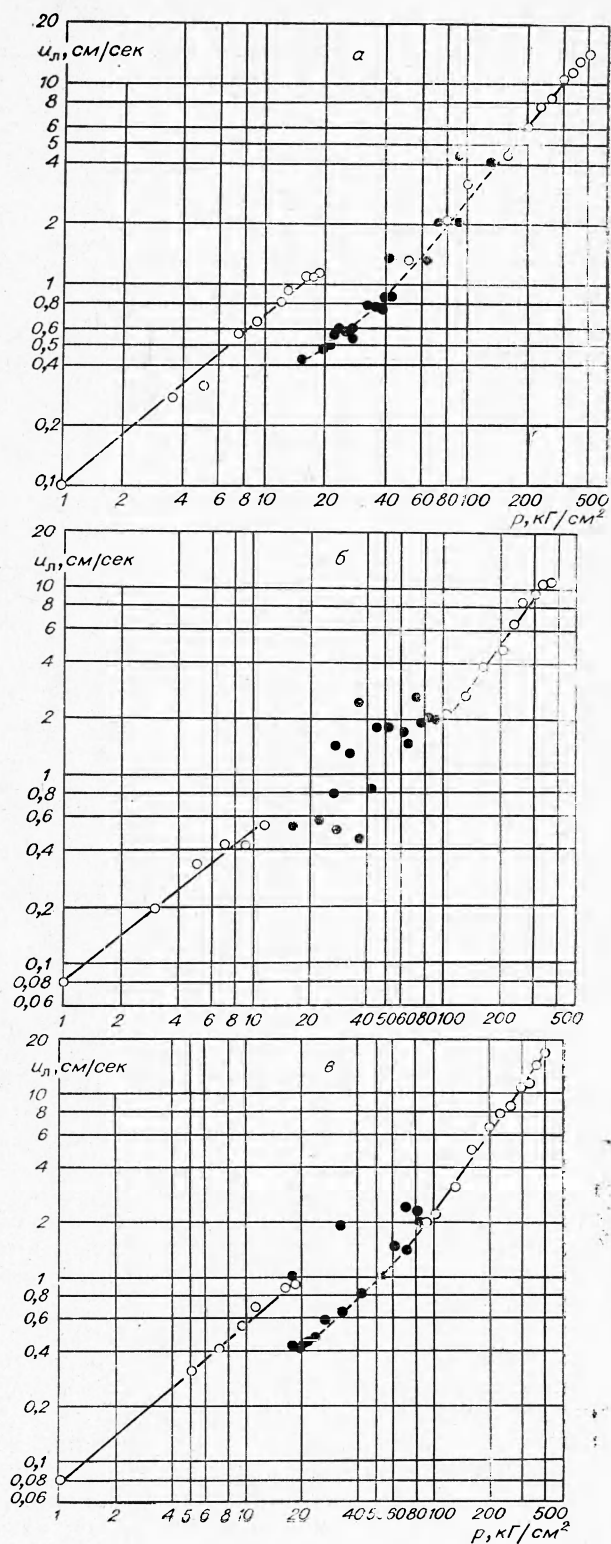
Зависимости $u(p)$ диперхлоратов ароматических диаминов приведены на рис. 8 и в табл. 5. Все исследованные соединения горят с близкими скоростями и не имеют ни «разрывов» на кривой $u(p)$, ни участ-

ков пульсирующего горения. Однако при высоких давлениях (выше 200—300 ат) горение дихлоратов фенилендиаминов становится неустойчивым: происходят проскоки пламени в глубь заряда, приводящие к дроблению трубки.

Измерить скорость горения дихлората бензидина удалось только до 160 ат из-за проскоков пламени, которые начинаются уже при 100 ат. Однако если у дихлоратов фенилендиаминов проскоки сопровождались дроблением оболочки, то в случае дихлората бензидина трубка оставалась цела и только выбрасывалась из держателя. При горении дихлората бензидина в отличие от дихлоратов фенилендиаминов образуется большое количество плотной сажи, которая при высоких давлениях полностью заполняет трубку и препятствует оттоку образующихся газов. С ростом давления плотность «пробки» из сажи увеличивается, что, вероятно, и приводит к проскокам пламени. Интересно отметить, что дихлорат бензидина горит почти с такой же скоростью, как и дихлораты фенилендиаминов.

Перхлораты амидинов.

Зависимости $u(p)$ перхлоратов амидинов приведены на рис. 9 и в табл. 6. Перхлорат гуанидина не горит при низких давлениях. Горение начинается только выше 150 ат, причем до 350 ат идет на пульсирующем режиме. При введении метильной группы в молекулу гуани-



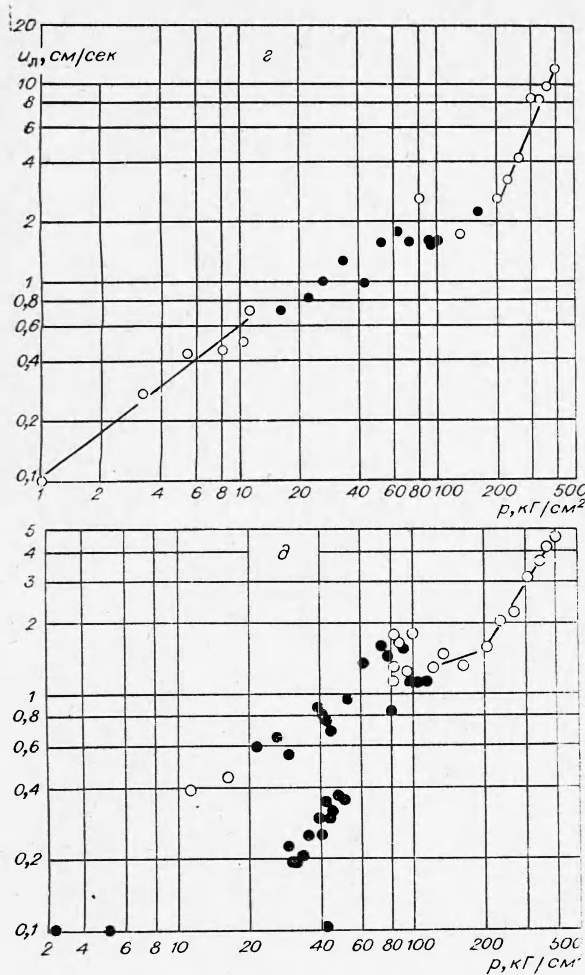


Рис. 7. Зависимости $u(p)$ изомеров состава $C_7H_{10}NClO_4$. а — перхлорат о-толуидина; б — перхлорат м-толуидина; в — перхлорат п-толуидина; г — перхлорат N-метиланилина; д — перхлорат бензиламина. Черные точки — горение на пульсирующем режиме.

причем от 70 до 350 ат горение идет с пульсацией.

Диперхлорат пиперазина ($O_4ClN \cdot NH \begin{matrix} \diagup CH_2CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2CH_2 \diagup \end{matrix} NH \cdot NClO_4$) горит во всем исследованном интервале давлений. От 1 до 90 ат скорость медленно увеличивается с давлением ($u = 2,2 \cdot 10^{-1} p^{0,8}$). Выше 90 ат давление оказывает более сильное влияние на скорость ($u = 3,9 \cdot 10^{-2} p^{1,2}$).

Обсуждение результатов

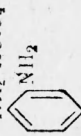
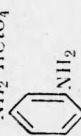


Сравнение скоростей горения взрывчатых соединений, окислителем в которых служит NO_2 -группа, и органических перхлоратов показывает (рис. 11), что последние горят значительно быстрее. Эта разница не может быть отнесена за счет увеличения теплоты взрывчатого превращения, поскольку даже перхлорат анилина, имеющий Q_p всего ~ 600 ккал/кг, горит приблизительно в три раза быстрее тэна с теплотой горения 1400 ккал/кг. Наличие в молекуле взрывчатого вещества окислителя Cl^{7+}

дина горение перхлората оказывается возможным при низких давлениях (9—14 ат). В интервале 15—40 ат перхлорат метилгуанидина не горит. При давлениях 91—94 ат заряды сгорают с сильной пульсацией, затем снова следует участок отсутствия горения (94—126 ат). Горение возобновляется при давлении выше 126 ат и до 250 ат носит пульсирующий характер.

Наличие гидразинной группировки в перхлорате гуанидина приводит к значительному увеличению скорости. Перхлорат аминогуанидина горит быстрее перхлората гуанидина и метилгуанидина.

Перхлораты гетероциклических аминов. Зависимость $u(p)$ перхлората пиридина (рис. 10) близка по виду к аналогичной зависимости перхлоратов амидинов и алифатических аминов. В области низких давлений (2, 3—8 ат) перхлорат устойчиво горит. Затем следует интервал давлений (8—70 ат), где горение не распространяется. Выше 70 ат скорость быстро растет с давлением ($u = 3,1 \cdot 10^{-4} p^{2,2}$),

Таблица 5

Вещество	Интервал давлений, ат	Зависимость скорости горения (см/сек) от давления (ат)
Диперхлорат <i>o</i> -фенилендиамин $\text{NH}_2 \cdot \text{HClO}_4$ 	1—6 6—300	$u = 0,1 + 4 \cdot 10^{-2} p^{1,4}$ $u = 0,1 + 8 \cdot 10^{-2} p$
Диперхлорат <i>m</i> -фенилендиамин $\text{NH}_2 \cdot \text{HClO}_4$ 	1—200	$u = 0,18 \cdot p^{0,89}$
Диперхлорат <i>p</i> -фенилендиамин $\text{NH}_2 \cdot \text{HClO}_4$ 	1—300	$u = 0,23 \cdot p^{0,85}$
Диперхлорат бензидина $\text{O}_4 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{N}$ 	1—12 12—160	$u = 0,36 \cdot p^{0,4}$ $u = 0,1 \cdot p^{0,83}$

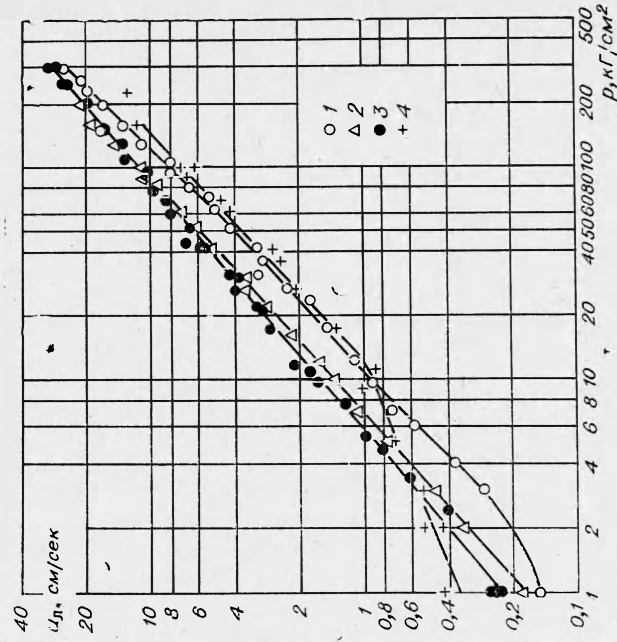


Рис. 8. Зависимости $u(p)$ диперхлоратов ароматических аминов.
 1 — *o*-фенилендиамин; 2 — *m*-фен. аллендиамин; 3 — *p*-фенилендиамин; 4 — бензидин.

Т а б л и ц а 6

Вещество	Интервал давлений, (ат)	Зависимость скорости горения (см/сек) от давления (ат)
Перхлорат гуанидина $C(NH_2)_3ClO_4$	150—400	$u=7 \cdot 10^{-9} p^{3,45}$
Перхлорат метилгуанидина $CH_3NHC(NH_2)_2ClO_4$	9—14	$u=7,4 \cdot 10^{-2} p^{0,8}$
	15—90	Не горит
	90—94	0,22—0,25 см/сек
	95—126	Не горит
	126—400	$u=1,6 \cdot 10^{-4} p^{1,62}$
Перхлорат амингуанидина $H_2N-C-NH-NH_2 \cdot HCO_4$ NH	5—25	$u=5,6 \cdot 10^{-2} p^{1,1}$
	26—180	Не горит
	180—260	$u=1,7 \cdot 10^{-7} p^{3,2}$
	260—400	$u=6,9 \cdot 10^{-4} p^{1,7}$
Перхлорат формамидина $HC(NH_2)_2ClO_4$	3—21	$u=3,8 \cdot 10^{-2} p^{0,98}$
	22—47	Не горит
	47—200	$u=0,48+7,3 \cdot 10^{-8} p^{3,4}$
	200—260	$u=1,4 \cdot 10^{-3} p^{1,53}$
	260—400	$u=1,1 \cdot 10^{-1} p^{0,76}$

но приводит также к снижению устойчивости соединения [8] по сравнению с веществами, содержащими группы NO_2 . Температура вспышки с задержкой 5 сек (50 мг) для дихлората этилендиамина 335—340° С, а для перхлората этиламина — 355—360° С. Тэн и гексоген в близких условиях вспыхивают при 225 и 260° С соответственно [1]. Поэтому можно

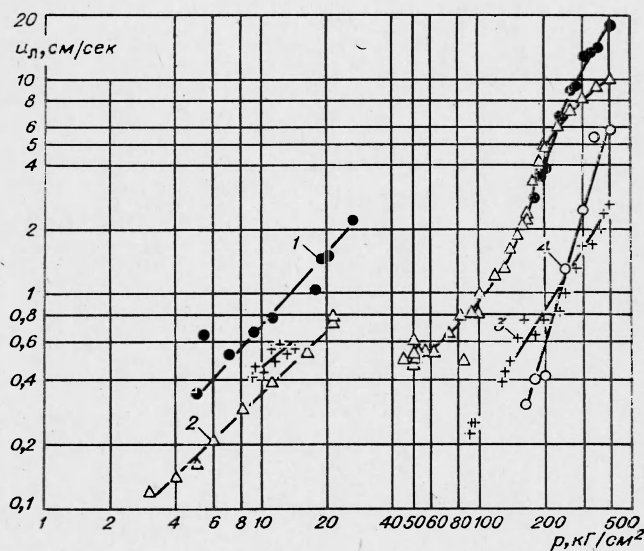


Рис. 9. Зависимости $u(p)$ перхлората амингуанидина (1), формамидина (2), метилгуанидина (3) и гуанидина (4).

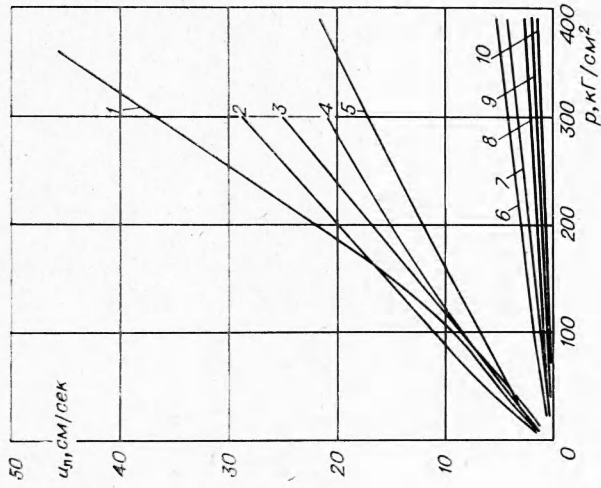


Рис. 11. Зависимости $u(p)$ органических перхлоратов и нитрососудинений.

1 — диперхлорат пиперазина; 2 — диперхлорат *o*-фенилендиаминна; 3 — диперхлорат диэтилентриаминна; 4 — триперхлорат диэтилентриаминна; 5 — диперхлорат этилендиаминна; 6 — гексоген; 7 — тэп; 8 — тетраил; 9 — пикриновая кислота; 10 — тротил.

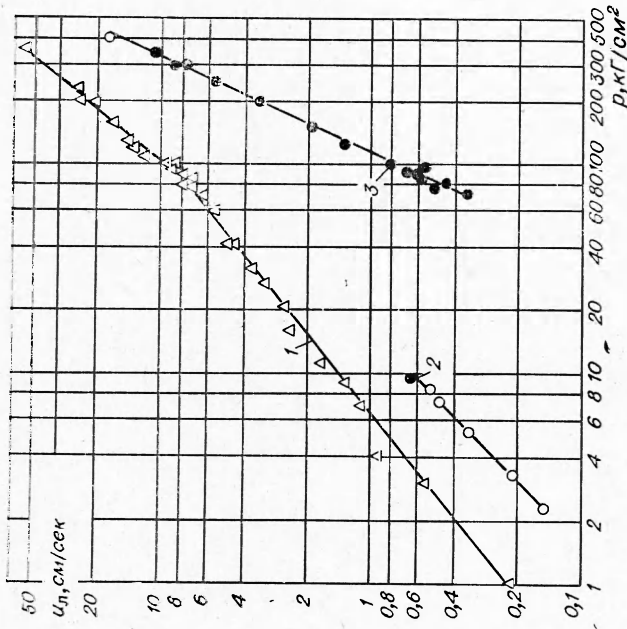


Рис. 10. Зависимости $u(p)$ диперхлората пиперазина (1), перхлората пиридина (2). Горение перхлората на пульсирующем режиме (3).

считать, что различие в скоростях обусловлено главным образом тем, что горение перхлоратов осуществляется за счет более активного окислителя.

Строение горючей части молекулы также оказывает влияние на величину скорости: как правило, с большей скоростью горят те соединения, которые содержат в молекуле более реакционноспособную горючую часть. Так, перхлораты толуидинов и *N*-метиланилина горят быстрее изомерного им перхлората бензиламина; перхлорат аминогуанидина горит быстрее перхлората гуанидина. Однако если разница в скоростях горения между перхлоратами и нитросоединениями велика, то внутри одного класса она относительно мала и редко бывает выше чем в 3—4 раза, если, конечно, существенно не снижается теплота взрывчатого превраще-

Таблица 7

Вещество	pK_a основания в водном растворе [12]	Давления, при которых отсутствует горение перхлоратов, ат
Моноперхлораты		
Перхлорат тетраметиламмония	—	1—400
Перхлорат гуанидина	13,6	<150
Перхлорат метилгуанида	13,4	<9; 15—90; 95—126
Перхлорат формамида	~12	<3; 22—47
Перхлорат диэтиламина	11,1	<41; 194—199
Перхлорат аминогуанидина	11,0	<5; 26—180
Перхлорат диметиламина	10,7	<1,5; 7—100
Перхлорат этиламина	10,7	8—200
Перхлорат метиламина	10,6	<2; 11—60
Перхлорат <i>n</i> -бутиламина	10,6	<120
Перхлорат вторичного бутиламина	10,6	<180
Перхлорат изобутиламина	10,4	<230
Моноперхлорат этилендиамина	10,1 (pK_a^1)	9—250
Перхлорат триметиламина	9,8	<1,5; 7—290
Перхлорат бензиламина	9,3	<3
Перхлорат аммония	9,3	<22; >250 [10]
Моноперхлорат гидразина	8,5 (pK_a^1)	7 [9]
Перхлорат пиридина	5,3	<2,3; 8—70
Перхлорат <i>n</i> -толуидина	5,2	Нет
Перхлорат <i>m</i> -толуидина	4,8	»
Перхлорат <i>N</i> -метиланилина	4,8	»
Перхлорат анилина	4,6	»
Перхлорат <i>o</i> -толуидина	4,5	»
Перхлорат <i>m</i> -нитроанилина	2,5	»
Полиперхлораты		
Диперхлорат гексаметилендиамина	10,1 (pK_a^2)	110—330
Диперхлорат тетраметилендиамина	9,6 (pK_a^2)	48—200
Диперхлорат этилендиамина	7,0 (pK_a^2)	Нет
Диперхлорат пиперазина	5,7 (pK_a^2)	»
Триперхлорат диэтилентриамина	4,3 (pK_a^3)	»
Диперхлорат бензидина	3,4 (pK_a^2)	»
Диперхлорат <i>n</i> -фенилендиамина	3,3 (pK_a^2)	»
Диперхлорат <i>m</i> -фенилендиамина	2,7 (pK_a^2)	»
Диперхлорат <i>o</i> -фенилендиамина	1,3 (pK_a^2)	»
Диперхлорат гидразина	—	» [9]

ния. Слабое влияние горючей части молекулы на скорость горения взрывчатых соединений, возможно, связано с тем, что во всех случаях окисляются одни и те же элементы — водород и углерод, и поэтому, как бы ни изменялось строение органической части молекулы, реакционная способность горючего меняется существенно меньше, чем в комбинации азота или хлора с кислородом. Поэтому можно ожидать, что при переходе к соединениям типа PR_3HClO_4 скорость горения резко увеличится.

Исследование большого числа органических перхлоратов с различным строением горючей части молекулы, а также рассмотрение горения некоторых неорганических перхлоратов [9—11] показывают, что необычный вид зависимости $u(p)$ для солей хлорной кислоты (наличие «разрывов» или участков пульсирующего горения) является скорее правилом, чем исключением. Однако и в этом случае строение горючей части молекулы и, в частности, ее основные свойства оказывают существенное влияние на вид зависимости $u(p)$. Так, если расположить соли в порядке уменьшения основных свойств катиона (табл. 7), то можно заметить, что для перхлоратов сильных оснований ($pK_a > 5,2$ — для моноперхлоратов и $pK_a > 7$ — для полиперхлоратов) характерно или отсутствие горения при низких давлениях, или наличие «разрывов» на кривой $u(p)$. Перхлораты ароматических моноаминов, имеющие значение $pK_a \sim 5$, занимают как бы промежуточное положение: у этих солей существует интервал давления, где горение распространяется только на пульсирующем режиме. Перхлораты, полученные при взаимодействии $HClO_4$ с катионами, обладающими слабыми основными свойствами, горят во всем интервале давлений. Здесь особо хотелось бы отметить, что если диперхлорат этилендиамина горит во всем исследованном интервале давлений (вторая молекула $HClO_4$ присоединяется к аминогруппе, обладающей слабыми основными свойствами $pK_a^2 = 7,0$), то моноперхлорат этилендиамина не горит в интервале 9—250 ат ($pK_a^1 = 10,1$). Аналогичное явление наблюдается для перхлоратов гидразина [9]. Диперхлорат тетраметилендиамина, у которого обе аминогруппы обладают сильными основными свойствами ($pK_a^1 = 10,8$; $pK_a^2 = 9,6$), так как их взаимное влияние ослаблено длинной углеводородной цепочкой, не горит в интервале 48—200 ат, тогда как близкий к нему по составу диперхлорат пиперазина, имеющий относительно слабые основные свойства ($pK_a^1 = 9,22$; $pK_a^2 = 5,68$), особенно по второй аминогруппе, горит при всех давлениях.

Отметим, что для одних веществ «разрывы» характеризуются предварительным падением скорости горения, в то время как для других этого не наблюдается. Возобновление горения обычно сопровождается быстрым ростом скорости (показатель ν в выражении для скорости горения, как правило, много больше единицы). Однако по мере увеличения давления темп роста скорости снижается. При подходе к области затухания как сверху, так и снизу горение становится пульсирующим.

Прежде чем попытаться объяснить необычное поведение солей хлорной кислоты при горении, напомним, что хлорная кислота является сильнейшей из неорганических кислот. В безводном виде она обладает очень сильными окислительными свойствами — практически все органические вещества при контакте с безводной хлорной кислотой загораются. Однако по мере разбавления $HClO_4$ окислительные свойства ее падают, а полностью диссоциированная кислота почти не проявляет окислительных свойств при нормальных условиях. Первичным актом распада солей является обратимая диссоциация на амин и кислоту, причем температура диссоциации тем выше, чем больше константа диссоциации основания в водном растворе [13].

Предположим следующий механизм горения солей, близкий к механизму, рассмотренному в работе [14]. Основное тепло для распространения процесса выделяется в жидком слое конденсированной фазы за счет окисления хлорной кислотой горючего, содержащегося в молекуле. Температура поверхности ($T_{\text{п}}$) определяется диссоциацией перхлората на амин и хлорную кислоту, т. е. это та температура, при которой давление насыщенных паров амина и HClO_4 равно внешнему. Здесь следует иметь в виду, что в действительности температура поверхности будет всегда ниже температуры диссоциации из-за частичной реакции, протекающей в конденсированной фазе с образованием летучих продуктов. Тепло, приходящее из газовой фазы, расходуется только на диссоциацию неразложившегося вещества и испарение летучих продуктов реакции.

При разложении вещества в жидком слое конденсированной фазы глубина разложения не может превышать некоторой предельной величины (η_{max}) при условии, что скорость диффузии много меньше скорости газообразования, поскольку растворимость газообразных продуктов реакции в расплавленном слое конденсированной фазы имеет определенный предел. Из этого следует, что при данном давлении конденсированная фаза не может быть нагрета выше определенной температуры $T_{\text{п}}^* = \frac{Q \cdot \eta_{\text{max}}}{c_p} + T_0$, где Q — теплота реакции в конденсированной фазе, c_p — теплоемкость и T_0 — начальная температура) за счет экзотермических реакций протекающих в ней, если они сопровождаются образованием летучих продуктов.

Основное условие стационарного горения по предложенному механизму $T_{\text{п}}^* > T_{\text{п}}$. Кроме того, температура диссоциации должна быть достаточно высока для того, чтобы экзотермическая реакция окисления горючего могла пройти в конденсированной фазе.

Можно представить следующие соотношения между $T_{\text{п}}$ и $T_{\text{п}}^*$:

1. Кривая $T_{\text{п}}^*(p)$ всегда лежит выше кривой $T_{\text{п}}(p)$. В этом случае горение по предложенному механизму возможно при всех давлениях, за исключением тех, где из-за низкой $T_{\text{п}}$ реакция окисления хлорной кислотой горючего практически не идет в конденсированной фазе. Это может реализоваться для перхлоратов слабых оснований (анилин, нитроанилин, фенилендиамин и т. п.), горящих во всем интервале давлений.

2. Кривая $T_{\text{п}}^*(p)$ при всех давлениях лежит ниже кривой $T_{\text{п}}(p)$ — горение за счет реакции в конденсированной фазе невозможно. К веществам этого типа, вероятно, можно отнести перхлорат тетраметиламмония, основные свойства катиона которого приближаются по своей силе к гидроокисям щелочных металлов. Однако здесь следует оговориться, что диссоциация перхлората тетраметиламмония на амин и хлорную кислоту невозможна, и $T_{\text{п}}$ должна быть температурой кипения соли.

3. Кривая $T_{\text{п}}^*(p)$ лежит выше кривой $T_{\text{п}}(p)$, но при некотором давлении касается ее. Тогда можно ожидать наличие области неустойчивого горения вблизи точки касания. Эти соотношения, по-видимому, осуществятся у перхлоратов толуидинов и перхлората *N*-метиланилина.

4. Кривая $T_{\text{п}}^*(p)$ дважды пересекает кривую $T_{\text{п}}(p)$ и на каком-то участке лежит ниже ее. В этом случае можно ожидать наличие «разрывов» на кривой $u(p)$. Если же точка пересечения кривых в области низких давлений соответствует величине $T_{\text{п}}$, при которой реакция окисления практически не идет, то перхлорат будет гореть только при высоких давлениях. Такие соотношения между $T_{\text{п}}^*$ и $T_{\text{п}}$, по-видимому, характерны для перхлоратов сильных оснований. Однако вполне закономерно

можно было бы ожидать, что при возобновлении горения скорость его должна быть выше, чем та, при которой оно прекратилось, поскольку более высокому давлению соответствует более высокое значение $T_{\text{п}}$. Кривые $u(p)$ должны были бы быть аналогичны кривой для перхлората метиламина (см. рис. 1). Однако горение, как правило, возобновляется с той же скоростью, с которой оно прекратилось. Сразу после «разрыва» горение идет на пульсирующем режиме (этим можно объяснить низкую среднюю скорость) и скорость его очень быстро увеличивается. По мере роста давления пульсация постепенно исчезает, а зависимость $u(p)$ становится более пологой и приближается к той, какая была до «разрыва». Такую картину можно проследить у перхлората аммония [11] и перхлоратов формамидина и аминогуанидина. Сильная зависимость скорости горения от давления, по-видимому, объясняется тем, что при увеличении давления, с одной стороны, уменьшается доля времени, приходящаяся на остановки, а с другой стороны, увеличивается скорость сгорания слоя вещества. Это особенно хорошо удается заметить у перхлората диэтиламина, который начинает гореть с очень малой скоростью (0,01 см/сек), и время между сгоранием слоев вещества достигает нескольких секунд, в течение которых продвижение фронта отсутствует.

Наличие «разрыва» на кривой $u(p)$ можно объяснить и несколько по-иному. При повышении давления и, следовательно, $T_{\text{п}}$ глубина разложения перхлората в конденсированной фазе будет увеличиваться, а это, в свою очередь, приведет к разбавлению NClO_4 образующимися продуктами окисления, одним из которых является вода. При определенном давлении может быть достигнуто такое разбавление NClO_4 , что ее окислительная активность резко упадет и горение прекратится. Чем меньше теплота взрывчатого превращения соли и чем меньшей реакционной способностью и большей основностью обладают амины, тем больше вероятность появления «разрыва» на кривой $u(p)$. Действительно, «разрывы» на кривых характерны для перхлоратов сильных оснований (см. табл. 7), но не наблюдаются при горении перхлоратов ароматических аминов, горючая часть молекулы которых обладает слабыми основными свойствами и легко вступает в реакции окисления (например, окисляется даже кислородом воздуха при комнатной температуре). Возобновление горения, вероятно, можно связать с тем, что при высоких давлениях и, следовательно, высоких $T_{\text{п}}$ даже разбавленная NClO_4 способна окислять горючее с высокой скоростью.

Поступила в редакцию
3/1 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение ВВ. М., «Наука», 1966.
2. G. A. M c D. Cummings., A. R. Hall. 10 — th Symposium (International) on Combustion, 1965, p. 1365.
3. G. S. Pearson. Combustion and Flame, 1967, 11, 89—108.
4. W. G. Parker, H. G. Wolfhard. 4 — th Symposium (International) on Combustion, 1953, p. 420.
5. J. Cambourien, G. Moreau a. o. AIAA J, 1970, 3, 594.
6. В. Д. Алешин, Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. Докл. АН СССР, 1969, 185, 856.
7. А. Е. Фогельзанг, Б. С. Светлов. Докл. АН СССР, 1970, 192, 6.
8. R. L. Datta, N. R. Chatterjee. J. Chem. Soc., London, 1919, 115, 1010.
9. E. T. McHale, G. von Elbe. Comb. Science and Techn., 1970, 2, 227.
10. R. Friedman, R. G. Nugent a. o. 6-th Symposium (International) on Combustion N.-Y.—L., 1957, p. 612.
11. А. П. Глазкова. ПМТФ, 1963, 5, 121.
12. D. D. Perrin, Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution. London, 1965.
13. J. L. Mask, G. V. Wilmoth. J. Phys. Chem., 1967, 71, 7.
14. А. Д. Марголин, А. Е. Фогельзанг. ФГВ, 1966, 2, 2.