

персные течения газа с частицами/Под ред. Л. Е. Стернина.— М.: Машиностроение, 1980.

5. Маслов Б. Н., Стернин Л. Е., Шрайбер А. А. // МЖГ.— 1982.— № 3.

6. Белоцерковский О. М., Давыдов Ю. М. Метод крупных частиц в газовой динамике.— М.: Наука, 1982.

г. Томск

Поступила в редакцию 11/IX 1991,
после доработки — 13/I 1992

УДК 541.126

А. П. Глазкова, Ю. А. Казарова

О САМОИНГИБИРОВАНИИ ПРИ ГОРЕНИИ 1,3,5-ТРИАМИНО-2,4,6-ТРИНИТРОБЕНЗОЛА (ТАТБ)

Изучены закономерности горения ТАТБ в бомбе постоянного давления по фотографической методике в диапазоне давлений от нижнего предела до 1000 атм. Проведен анализ данных для других нитросоединений, содержащих аминогруппы, и обобщается взаимосвязь между влиянием самоингибирования на горение и чувствительность к механическим воздействиям.

К особенностям ТАТБ прежде всего следует отнести [1] аномально большое расстояние С—С в бензольном ядре (1,444 Å), аномально короткую связь С—Н₂ (1,319 Å) и наличие шести двусторонних Н-связей. Кроме того, ТАТБ — наименее чувствительное вещество, из всех когда-либо испытанных ВВ [2], низкую чувствительность имеют и составы на его основе. ТАТБ предложен как термостойкое ВВ для глубоких буровзрывных работ [3].

Термодинамические свойства, взрывчатые и термохимические характеристики ТАТБ [2] изучены и описаны в работе [4]. Параметры же его горения практически не исследованы, хотя последние представляют интерес для установления причин низкой чувствительности ТАТБ и составов на его основе к механическим воздействиям, а также влияния химического строения вещества на скорость горения.

В ряду изученных нитросоединений скорость горения увеличивалась по мере того, как кислородный баланс становился менее отрицательным [5], что связано с большей полнотой сгорания углерода. Тринитротриаминобензол (ТАТБ) и тринитробензол (ТНБ) имеют кислородный баланс 56 %, поэтому сопоставление скоростей их горения позволяет установить именно влияние аминогруппы в молекуле соединения на скорость горения. Ингибирующее влияние аминосоединений на скорость горения ВВ различных классов установлено в [6].

В настоящей работе зависимость скорости горения u_m от давления p изучалась в бомбе постоянного давления в диапазоне 1—1000 атм по фотографической методике [7]. Это позволяет не только определять скорость горения, но и установить его характер.

На рис. 1 представлена зависимость $u_m(p)$. Устойчивое горение ТНБ наблюдается при $p = 7$ атм, а для ТАТБ $p = 35$ атм. Видно, что во всем исследованном диапазоне p ТАТБ горит значительно медленнее, чем ТНБ. Это обусловлено, по-видимому, самоингибированием процесса горения ТАТБ. В качестве критерия самоингибирования принято отношение скоростей горения ТНБ и ТАТБ, названное нами коэффициентом самоингибирования K_c . Были рассчитаны значения K_c для других три- и гексанитросоединений, содержащих в молекуле аминогруппы, в частности тринитроанилина (пикрамина) и гексапнитродифениламина (гексила), для которых скорости горения в интервале $p \leq 400$ атм описаны в работе [8].

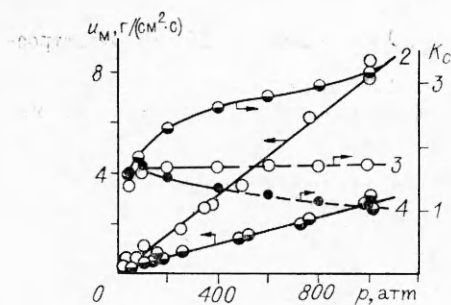


Рис. 1. Зависимости скорости горения и коэффициента самоингибирования от давления.

1 — тринитробензол; 2 — триаминотринитробензол; 3 — пикрамид; 4 — гексил.

На рис. 1 представлены зависимости $K_c(p)$ для трех соединений. Наибольшее замедление скорости горения наблюдается для ТАТБ, содержащего в молекуле три NH_2 -группы. Следует при этом отметить, что K_c увеличивается по мере роста давления. При введении в молекулу ТНБ одной NH_2 -группы — для пикрамида — уменьшение скорости горения значительно меньше. Наконец, для гексила кривая $K_c(p)$ проходит через максимум, при $p = 100$ атм, после чего самоингибирование начинает уменьшаться. Отметим, что участки кривых 2 и 4 при $p > 400$ атм получены экстраполяцией данных по скоростям горения из [8].

В таблице представлены расчетные и экспериментальные данные параметров горения изученных соединений: температура горения T_r , значения коэффициента B и показателя степени ν в уравнении $u_m = Bp^\nu$, а также указан интервал давлений, в котором закон горения выполняется. Снижение скорости горения обусловлено именно наличием в молекуле соединения аминогруппы. Так, кислородный баланс ТНБ, пикрамида и ТАТБ одинаковый, однако с наименьшей скоростью горит ТАТБ, содержащий три аминогруппы. К тому же следует добавить, что у ТАТБ максимальная температура горения. Это еще раз подтверждает полученные ранее данные об отсутствии корреляции между максимальной температурой и скоростью горения [7].

Самоингибирование при горении гексанитродифениламина в области $p \leq 100$ атм того же порядка, что для тринитроанилина и ТАТБ, а при более высоких давлениях значительно слабее. Ингибирующее влияние восстановителей и, в частности, аминов объяснено тем [6], что они образуют с первичными активными продуктами горения — окислами азота — соответствующие нитросоединения, обладающие значительно меньшей способностью к горению, чем исходное ВВ.

Применительно к аминонитросоединениям механизм самоингибирования можно было бы объяснить следующим образом. Наличие в молекуле ТАТБ трех O -нитрогрупп и шести двусторонних H -связей в аминогруппах приводит, по-видимому, к тому, что на первом этапе имеет место образование промежуточного циклического комплекса, тип которого показан на рис. 2. Этот процесс не сопровождается разрывом связи $\text{C}-\text{N}$, что тормозит процесс окисления при горении. Аналогичное явление наблюдалось при термическом распаде тротила в работах [9, 10].

Расчетные и экспериментальные параметры горения три- и гексанитроаминов

Взрывчатое вещество	Кислородный баланс, %	T_r , К	B	ν	p , атм
Тринитробензол	-56,3	2335	0,0104	0,95	50--1000
Тринитроанилин	-56,6	2100	0,0316	0,61	20--100
			0,0069	0,94	100--400
Триаминотринитробензол	-55,8	3500	0,0164	0,733	50--1000
Гексанитродифенил	-52,8	2600	0,086	0,67	10--50
			0,063	0,75	50--400
Гексанитродифениламин	-52,8	2440	0,058	0,65	25--100
			0,015	0,94	100--400

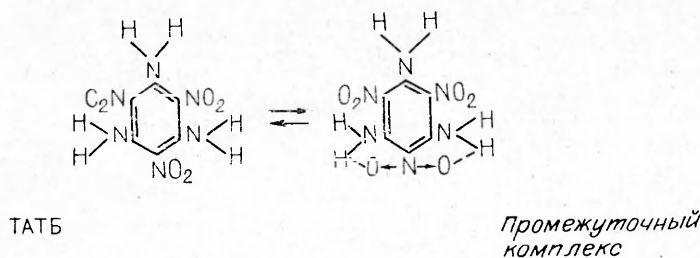


Рис. 2. Тип промежуточного циклического комплекса.

Остановимся, наконец, на взаимосвязи между очень низкой чувствительностью ТАТБ и самоингибированием процесса горения. Известно, что для тринитросоединений введение в бензольное кольцо аминогруппы приводит к весьма значительному снижению чувствительности, при этом она падает с увеличением числа NH_2 -групп [11]. Уменьшение чувствительности наблюдалось при добавлении восстановителей к смесевым взрывчатым составам [5] и было объяснено ингибирующим действием добавки на процесс возбуждения взрыва при ударе. Аналогичным образом можно объяснить и низкую чувствительность ТАТБ, содержащего ингибитор в самой молекуле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cady H. H., Larson A. C. // Acta Crystallogr.— 1965.— 18, N 3.— P. 485.
2. Jackson R. K., Green L. G., Barlet R. H. et al. Initiation and detonation characteristics of TATB // Proc. Sixth Symp. (Int.) on Detonation, Aug. 24—27, White Oak, 1976.— P. 755—765.
3. Шарнин Г. П., Мойсак И. Е., Смирнов С. П. // Тр. КХТИ.— 1960.— 3.— С. 39.
4. Olinger V., Cady H. The Hydrostatic compression of explosives and detonation products to 10 GPa (100 kbars) and their calculated shock compression: results for PETN, TATB, CO_2 and H_2O // Ibid.
5. Глазкова А. П. Катализ горения взрывчатых веществ.— М.: Наука, 1976.
6. Глазкова А. П. О возможности уменьшения скорости горения ВВ добавками восстановителей // Докл. АН СССР.— 1968.— 181.— С. 383—384.
7. Глазкова А. П., Терешкин И. А. О зависимости скорости горения взрывчатых веществ от давления // ЖФХ.— 1961.— 35, № 7.— С. 1622—1628.
8. Кондриков Б. Н., Райкова В. М., Самсонов Б. С. О кинетике реакций горения нитросоединений при высоком давлении // ФГВ.— 1973.— 9, № 1.— С. 84.
9. Максимов Ю. Я. // ЖФХ.— 1969.— 43.— С. 725.
10. Сапранович В. Ф., Максимов Ю. Я., Маркелова М. Е. Исследование состава газообразных продуктов термического распада жидкого 2,4,6-тринитротолуола // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. Физическая химия и электрохимия.— Вып. LXXV.— М., 1973.— С. 147—150.
11. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ.— М.: Оборонгиз, 1960.— С. 301.

г. Москва

Поступила в редакцию 21/IV 1992

УДК 662.215.1 + 534.6

И. В. Кондаков, В. В. Шапошников, Б. Г. Лобойко

ПРОЯВЛЕНИЕ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ВОСПЛАМЕНЕНИИ И ГОРЕНИИ ВЗРЫВЧАТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Зарегистрированы сигналы акустической эмиссии при исследовании процессов воспламенения и горения взрывчатых материалов, которые могут быть использованы для идентификации протекающих в них процессов.

При больших градиентах температур многие материалы, в том числе и взрывчатые, подвержены разрушению. Такие условия реализуются, в частности, при воспламенении и горении ВМ.

© И. В. Кондаков, В. В. Шапошников, Б. Г. Лобойко, 1992.