

более низкая, кислород выделяется раньше и большая часть его уходит из образца еще до подхода зоны горения. Температура полного разложения KMnO_4 до свободного кислорода значительно выше, чем температура горения, поэтому в зоне горения выделяется только часть кислорода, в связи с чем скорость горения при введении в шихту последних двух солей ниже, чем при введении KClO_4 и NaNO_3 . На рис. 4 представлены результаты спрямления при введении в шихту кислорода в составе окисла молибдена (по данным рис. 1), причем учтено исходное содержание кислорода, составляющее по результатам анализа 1,2 %.

При обсуждении экспериментального материала необходимо отметить следующий факт. Если прямые на рис. 4 экстраполировать в область нулевых значений концентраций кислорода, то с точностью, доступной на опыте, они уходят в начало координат. Отсюда можно сделать предположение, что без примесного O_2 система $\text{Mo} + \text{B}$ гореть не будет. Однако механизм участия примесного кислорода в горении $\text{Mo} + \text{B}$ до конца не ясен и, возможно, при отсутствии примесного O_2 выступят на первый план другие факторы, обеспечивающие горение системы с какой-то минимальной скоростью. Это можно было бы проверить, исследовав горение шихты, очищенной от окислов. Такая попытка сделана, но, к сожалению, пока не удалось заметно снизить содержание кислорода в исходной шихте.

В заключение отметим, что на основании теоретических оценок и анализа экспериментального материала можно сделать вывод, что при горении системы $\text{Mo} + \text{B}$ кислород участвует в транспорте реагентов через газовую фазу (главным образом в виде MoO_3), и это — основной путь транспорта реагентов. Причем не имеет значения, каким образом увеличена концентрация MoO_3 : за счет введения в шихту кислородвыделяющих солей [1] либо непосредственно окисла MoO_3 . Предложенный механизм газофазного транспорта реагентов при горении системы $\text{Mo} + \text{B}$ дает теоретические результаты, находящиеся в качественном согласии с экспериментом (спрямление в координатах u^2 , c_{O_2}).

ЛИТЕРАТУРА

1. Боровинская И. П., Новиков Н. П., Болдырев В. В. Горение смеси молибдена и бора в присутствии активных добавок // ФГВ.— 1977.— 13, № 3.— С. 342.
2. Блошенко В. Н., Бокий В. А. и др. Изменение состояния примесного кислорода и взаимодействие компонентов при вакуумном отжиге смеси порошков молибдена и бора // ФГВ.— 1988.— 24, № 2.— С. 111.
3. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Процессы горения в химической технологии и металлургии/Под ред. А. Г. Мержанова.— Черноголовка, 1975.

п. Чернооголовка

*Поступила в редакцию 6/IV 1990,
после доработки — 28/VIII 1990*

УДК 662.215.5

Э. А. Петров, Л. Т. Еременко

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ БРИЗАНТНЫХ ВВ НА ИХ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

Рассмотрен и комплексным исследованием ряда физико-химических свойств вещества FeFO подтвержден механизм снижения чувствительности этого вещества за счет невалентных связей.

В работе [1] показана достаточно тесная связь между чувствительностью ВВ по экспериментальному критерию H_{50} (высота 50%-ной частоты отказов при копровой пробе) и некоторой расчетной термоди-

намической величиной. Один из факторов, определяющих эту величину, — число межатомных, в том числе невалентных, связей в молекуле, причем его возрастание приводит к снижению чувствительности. Это имеет место, например, у 1,3-диамино-2,4,6-тринитробензола [2].

Учитывая, что FEFO (англоязычная аббревиатура бис-(2-фтор-2,2-динитроэтил)-формаль), несмотря на свою высокую энергетику [3, 4], относительно малочувствительное вещество [5], представляло интерес и в этом частном случае установить факт существования надмолекулярной структуры и ее влияния на чувствительность вещества. С этой целью экспериментально изучены следующие свойства FEFO: энтропия плавления, энергия активации вязкого течения, плотность, поверхностное натяжение, молекулярная масса.

Энтропия плавления. Для расчета энтропии плавления необходимы температура и теплота плавления, причем для первой величины в литературе приводятся существенно различные данные [6, 7], а вторая вообще не определялась. Поэтому в данной работе по стандартной методике найдена температура плавления FEFO, очищенного трехкратным дробным вымораживанием: $T_{пл} = 13,30 \pm 0,05$ °C (приводится для вещества с показателем преломления $n_D^{20} = 1,4410$).

Теплота плавления определялась на образцах со 100%-ной степенью кристалличности (по данным параллельного рентгеноструктурного исследования). Кристаллизацию охлажденной до 0 навески вещества вызывали внесением затравки, после чего проводили автоматическую запись зависимости температура — время. Тепловой эффект фазового перехода $Q = 7,91$ ккал/моль, а рассчитанная энтропия плавления — 27,6 е. э. Эти же характеристики для бистринитроэтильного аналога вещества FEFO составили 5,40 ккал/моль и 16,3 е. э. соответственно.

Поскольку из справочных данных по теплотам плавления *n*-алканов следует, что энтропия плавления линейно связана с длиной молекулы, то можно сделать предположение, что и в интересующем нас случае двух родственных структур резкий скачок энтропии плавления от 16 до 28 е. э. связан с «удлинением» молекулы, реализуемым невалентным взаимодействием атомов, например, водородными связями.

Энергия активации вязкого течения. Известно [8], что для веществ с межмолекулярными водородными связями энергия активации E_v вязкого течения существенно зависит от температуры, возрастая по мере ее понижения. Так, для воды в диапазоне $T = -10 \div +30$ °C $E_v = 1,5 \div 5,0$ ккал/моль, а при -150 °C она возрастает до 16 ккал/моль. Экспериментальные данные (рис. 1, ν — кинематическая вязкость) дают аналогичную картину. При $T_{пл}$ $E_v \approx 6$ ккал/моль, а при $T = -5$ °C $E_v \approx 16$ ккал/моль, что также подтверждает факт образования межмолекулярных связей.

Плотность. Установленная в диапазоне температур $15 \div 60$ °C зависимость пикнометрической плотности от температуры имеет вид

$$\rho = 1,6298 - 0,00136 t,$$

где $\Delta\rho = 0,0006$; ρ — плотность (г/см³); $\Delta\rho$ — абсолютная погрешность; t — температура (°C).

Особенно важно то, что при переходе от высоких температур к низким и наоборот эта зависимость будет разной (рис. 2). Поскольку такой эффект памяти специфичен для полимероподобных структур, то предположение, что вещество FEFO в жидком и особенно в переохлажденном состоянии находится в виде цепочечной структуры, представляется обоснованным.

Поверхностное натяжение. Установленная зависимость (рис. 3) в интервале температур $0 - +50$ °C имеет вид

$$\sigma = 41,777 - 0,04659 t,$$

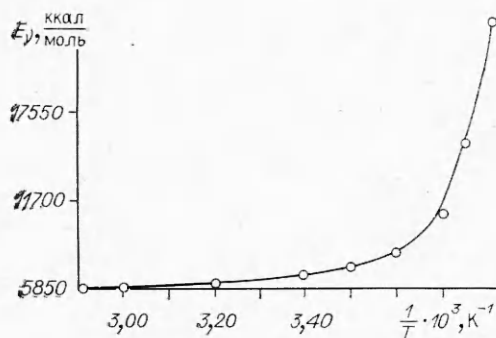


Рис. 1.

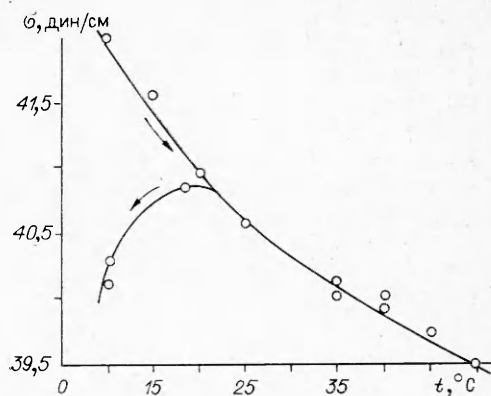


Рис. 3

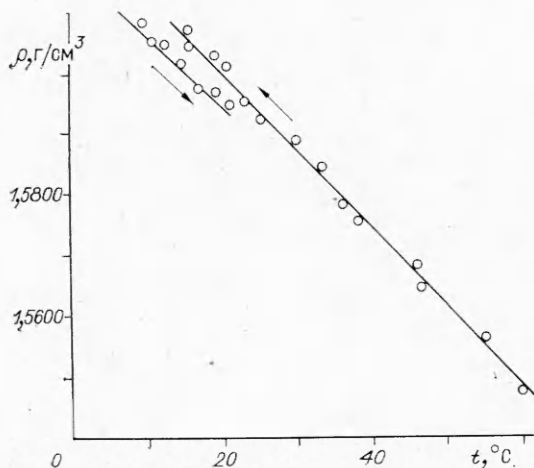


Рис. 2.

где $\Delta\sigma = 0,005$; σ — поверхностное натяжение (дин/см); $\Delta\sigma$ — абсолютная погрешность (дин/см). Как и в предыдущем случае, здесь наблюдается гистерезис, что подтверждает предположение о существовании в веществе FEFO невалентных связей.

Молекулярная масса. Криоскопическое определение молекулярной массы проводили с 0,5%-ным раствором FEFO в 96%-ном этаноле, прибор калибровали по 2,4-динитротолуолу. Эксперимент показал, что измеренное значение в 1,7 раза больше теоретического. Поскольку для бистринитроэтилового аналога такая аномалия

отсутствует, то следует заключить, что образование солей в этом случае не играет определяющей роли и что в растворе вещество FEFO образует межмолекулярные ассоциации за счет невалентных связей.

Резюмируя изложенное, можно сказать, что проведенный комплекс экспериментальных исследований свидетельствует о значительном вкладе надмолекулярной структуры вещества FEFO в его физико-химические свойства. В свою очередь существование невалентных связей в структуре этого вещества в соответствии с [1] является причиной его пониженной чувствительности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Э. А., Попов И. С., Кузнецов В. Г. Связь чувствительности индивидуальных вторичных ВВ с их химической структурой // ФГВ.— 1990.— 26, № 4.— С. 65.
2. Kamlet M. // Sixth Symp. on Detonation.— 1976.
3. Scribner K. // Ibid.
4. Finger M. // Ibid.
5. Дубовик А. В. // Хим. физика.— 1985.— 4, вып. 4.— С. 577.
6. Kamlet M. // J. Org. Chem.— 1968.— 33, N 8.— P. 3005.
7. Scribner K. // Sixth. Symp. on Detonation.— 1976.
8. Пугачевич П. П. // ЖФХ.— XXXVI, № 5.— С. 1107.

г. Москва

Поступила в редакцию 18/XII 1989,
после доработки — 4/VI 1990