



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

ЗНЧ | ЗАБАБАХИНСКИЕ
НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ
2023

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЗМА И КИНЕТИКИ ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский НИИ технической физики
имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия

Докладчик: Станкевич Александр Васильевич
Ведущий научный сотрудник

29.05-02.06.2023

Мотивация и цель



Переходные состояния являются «интермедиатами» сложных процессов и провоцируют равновероятные события: затухание – ускорение.

Знание области существования и механизмов протекания процессов в области переходных состояний возможно регулировать направления их протекания:

1. Анализ безопасности веществ и технологий.
2. Предотвращение аварийных ситуаций на химических производствах.
3. Ускорение процессов там, где это необходимо.

Цель – создание методики экспериментального определения природы переходных химических процессов.

Химизм и кинетика переходных состояний быстропротекающих химических процессов



Химизм – природа химических процессов и строения веществ.

Переходные состояния быстропротекающих химических процессов характеризуются:

1. Анизотропией (вектор рассеяния имеет различные углы) $s > 8$
2. Неустойчивостью (проявляется каталитический и ингибирующий вклад, возможна суперпозиция) $E_{eff} \rightarrow m \sum E_a$
3. Спонтанностью (смена механизмов реакций происходит многократно) $N > 3$
4. Нелинейностью $Re > 200; Ra > 50; 0,71 < Pr < 100; 1 < Gr < 80$.
5. Гетерогенностью $n > 3; \text{Log}A > 13$
6. Гетерофазностью $f > 2; [c] \sim F(u+lm)$
7. Полимолекулярностью $m > 2$

Этапы:

1. Выбор методов измерения.
2. Планирование эксперимента.
3. Теоретический расчёт методами классической термодинамики и групповых вкладов в предположении химической чистоты веществ
4. Экспериментальная оценка свойств процессов.
5. Анализ и обработка данных ВТДМС-ТА. Определение продуктов реакций неизотермическими методами.
6. Определение кинетики.
7. Определение точек перегиба и ускорения химических реакций.
8. Сопоставление данных кинетики с термодинамическими расчётами и составом продуктов реакций.
9. Оценка последовательности реакций и природы переходных состояний химических процессов.

Методы определения кинетики процессов и состава продуктов химических реакций



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

1. Абсорбционная спектроскопия/дериватография/МП
2. Масс-спектрометрия/дериватография/МП
3. Взрывные методы (тепловой взрыв, УВЧ)

Самостоятельные методики	Методики совмещения
СТА/ДТА/ТГА/ДСК [1]	СТА-ИК [5,6]; СТА/ДТА/ТГА-ИК
МП [1]	СТА/ДТА/ТГА-МС
МС [1] (различные вариации)	СТА/ДТА/ТГА-МС/МС
ФИФЭС [2]	СТА/ДТА/ТГА-ТГ
ФИФЭСМС [3]	МС/МС (MIKES, CIDI, CA) [4]
ТГ [6]	ГХ-МС; ВЭЖХ-МС

Этапы:

1. Выбор методов измерения.
2. Планирование эксперимента.
3. Теоретический расчёт методами классической термодинамики и групповых вкладов в предположении химической чистоты веществ
4. Экспериментальная оценка свойств процессов.
5. Анализ и обработка данных ВТДМС-ТА. Определение продуктов реакции неизотермическими методами.
6. Определение кинетики.
7. Определение точек перегиба и ускорения химических реакций.
8. Сопоставление данных кинетики с термодинамическими расчётами и составом продуктов реакции.
9. Оценка последовательности реакций и природы переходных состояний химических процессов.

[1] Манелис Г.Б., Назин Г.М, Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.- 223 с.

[2] Ogden, I.K. Competing dissociation channels of nitromethane and methyl nitrite ions and the role of electronic and internal modes of excitation / I.K. Ogden, N. Shaw, C.J. Danby, I. Powis // Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. – 1983. – Vol. 54. – P. 41-53.

[3] Gilman, J.P. The unimolecular decomposition rates of energy selected methyl nitrite and deuterated methyl nitrite ions / J.P. Gilman, T. Hsies, G.G. Meisels // J. Chem. Phys. – 1983. – Vol. 78. – N 6. – P. 3767-3773.

[4] Lifshitz, C. Unimolecular Fragmentations of the Nitromethane Cations / C. Lifshitz, M. Rejwan, I. Levin, T. Peres // Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. – 1988. – Vol. 84. – P. 271-282.

[5] Nabiev S.S. *et al.* Analysis of the products of natural decay of explosives by the methods of sub-terahertz and IR fourier spectroscopy // J. Phys. Chem. – 2011. – vol. 85, no. 8. – P. 521-528.

[6] Патент RU 2589708. Способ оценки совместимости взрывчатых веществ с конструкционными материалами и устройство для его реализации / С.Э. Гребенникова, О. М. Балякина, Н. А. Мирошниченко и др. // приоритет от 09.06.2016.

[7] Использование терагерцевой спектроскопии для исследования механизмов термического разложения энергетических материалов / И.А. Лукьяненко, Ю.В. Шейков, В.Л. Вакс, Е.Г. Домрачева, А.А. Яблоков, С.А. Вахмистров, А.Л. Михайлов / Сборник трудов XX международной конференции "Харитоновские тематические научные чтения", РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, 2017.

Методика оценки механизмов и кинетики распада веществ (методом ВТДМС-ТА)

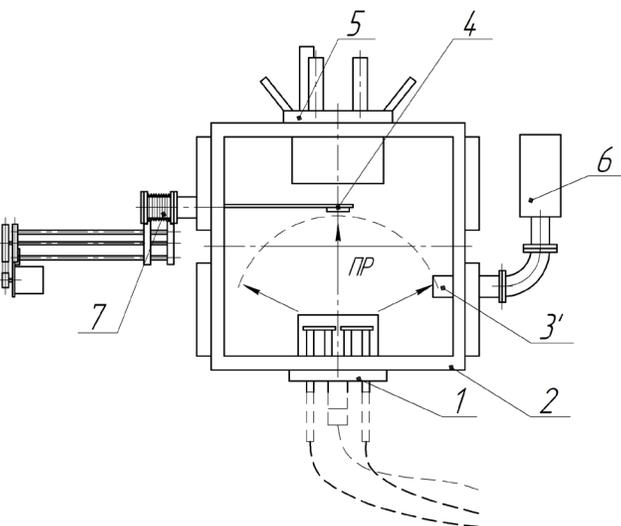
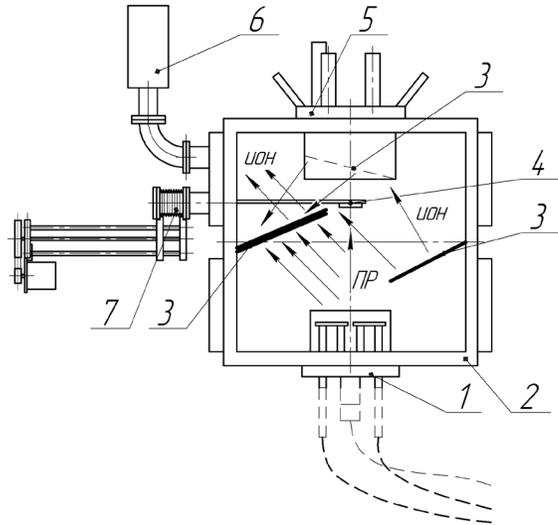


- анализ прямого распада выделенных молекул индивидуального вещества (сверхчистое вещество) методами масс-спектрометрии и выбор оптимальных условий и параметров регистрации молекулярного иона без разложения;
- оптимизация параметров выхода и регистрации ионов распада на ионизаторе масс-спектрометра;
- проведение процедур методики исследования процессов протекающих в ВВ при внешнем воздействии:
 - терморезистивное, лазерное или высоковольтное воздействие на образец для начала протекания исследуемых процессов;
 - концентрированное воздействие электронного пучка на пучок, образовавшихся продуктов разложения с помощью ионизатора масс-спектрометра с энергией от 30 до 90 эВ, в зависимости от вещества;
 - ионизацию образовавшихся осколков и их разделение с помощью квадрупольного или циклотрона, с дальнейшим детектированием;
- решение разностной задачи коррекции термодинамического фона, газофазного разложения и фиксацию вклада высокоскоростной сублимации в продукты твёрдофазного распада путём сравнения с базой данных параметров и молекул;
- по необходимости, дополнительно проводятся процедуры термической и химической ионизации с помощью подачи ионов технологических газов в камеру, например, фтора или хлора;
- извлечение сорбционного материала из камеры и анализ поверхности методами спектроскопии КРС, дифракции рентгеновских лучей, атомно-силовой и электронной микроскопии, и сканирующей ближнепольной оптической микроскопии.

Этапы:

1. Выбор методов измерения.
2. Планирование эксперимента.
3. Экспериментальная оценка свойств процессов.
4. Анализ и обработка данных ВТДМС-ТА. Определение продуктов реакций неизотермическими методами.
5. Определение кинетики.
6. Определение точек перегиба и ускорения химических реакций.
7. Теоретический расчёт методами классической термодинамики и групповых вкладов в предположении химической чистоты веществ
8. Сопоставление данных кинетики с термодинамическими расчётами и составом продуктов реакций.
9. Оценка последовательности реакций и природы переходных состояний химических процессов.

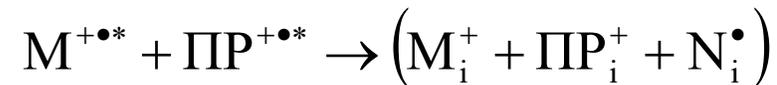
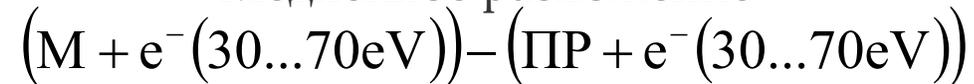
Определение термодинамического фона (калибровка)



Эксперимент МС



Медленное разложение



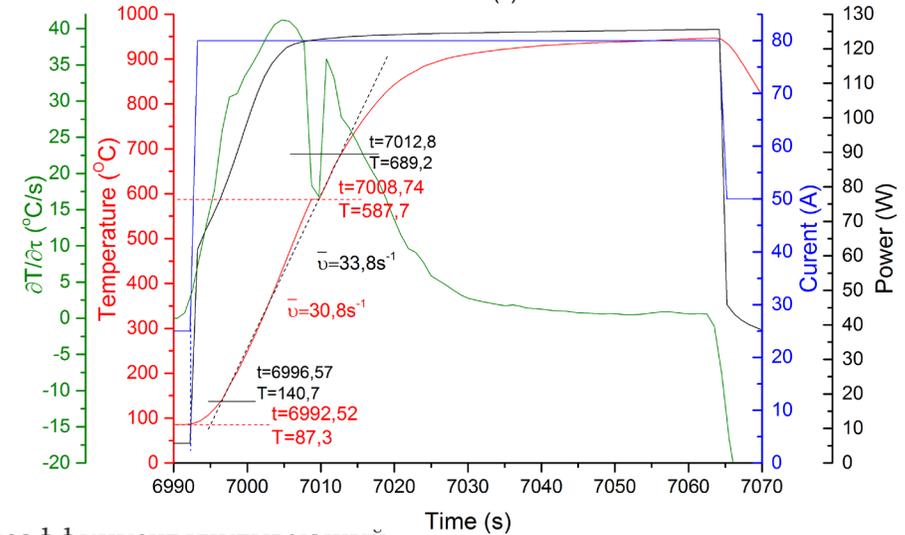
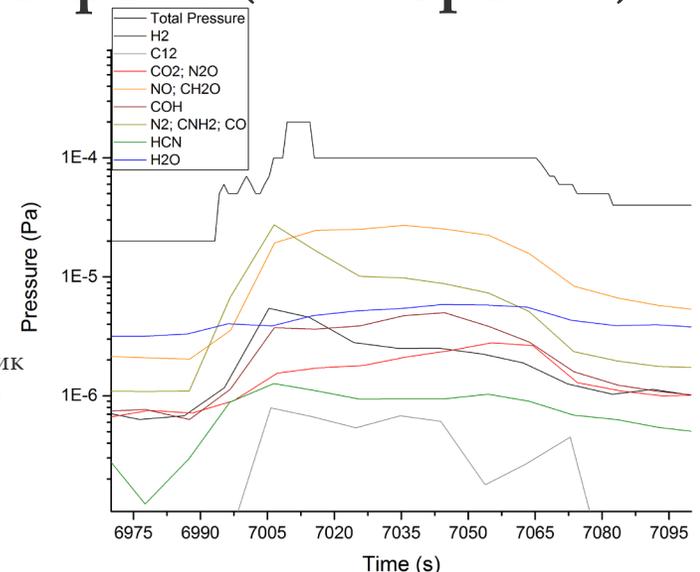
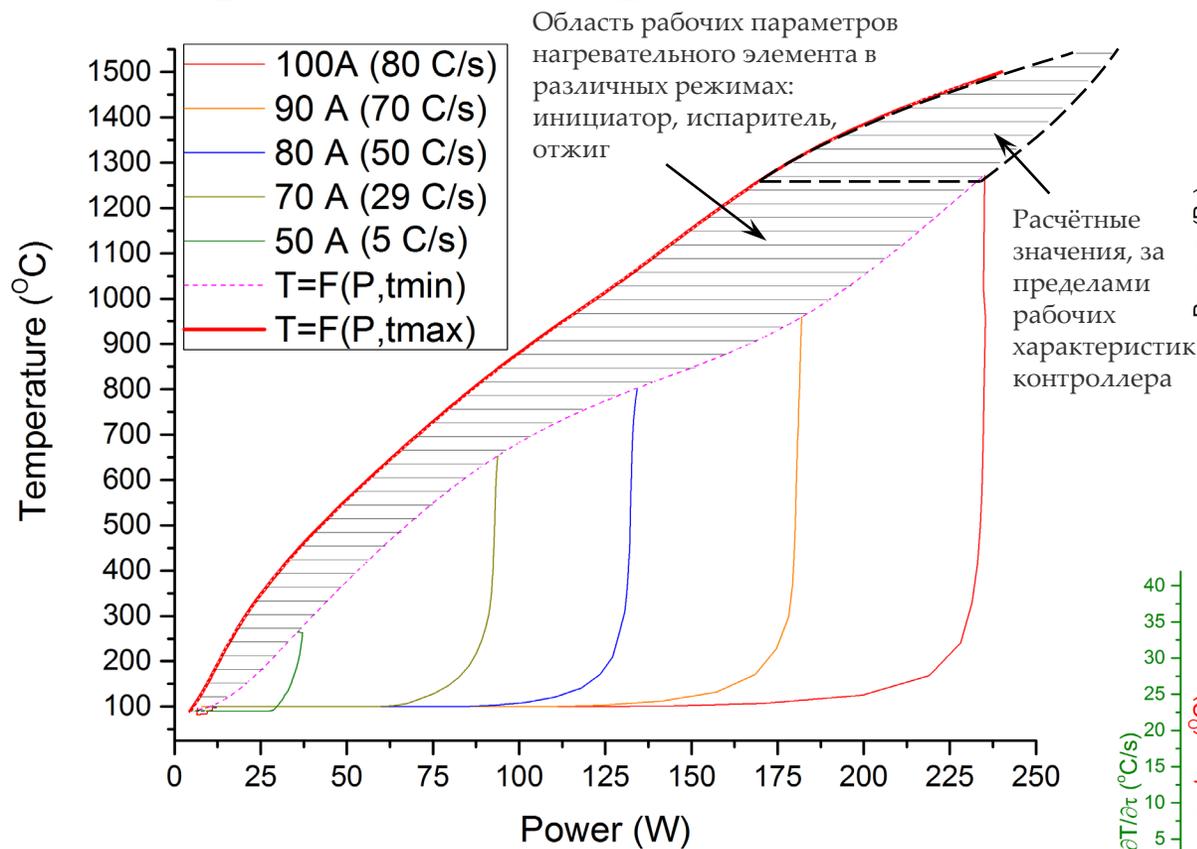
ПВ



Этапы:

1. Выбор методов измерения.
2. Планирование эксперимента.
3. Экспериментальная оценка свойств процессов.
4. Анализ и обработка данных ВТДМС-ТА. Определение продуктов реакции неизотермическими методами.
5. Определение кинетики.
6. Определение точек перегиба и ускорения химических реакций.
7. Теоретический расчёт методами классической термодинамики и групповых вкладов в предположении химической чистоты веществ
8. Сопоставление данных кинетики с термодинамическими расчётами и составом продуктов реакции.
9. Оценка последовательности реакций и природы переходных состояний химических процессов.

Определение термодинамического фона (калибровка)

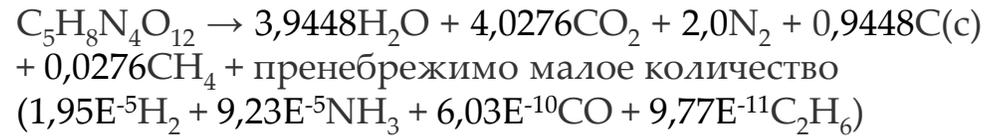
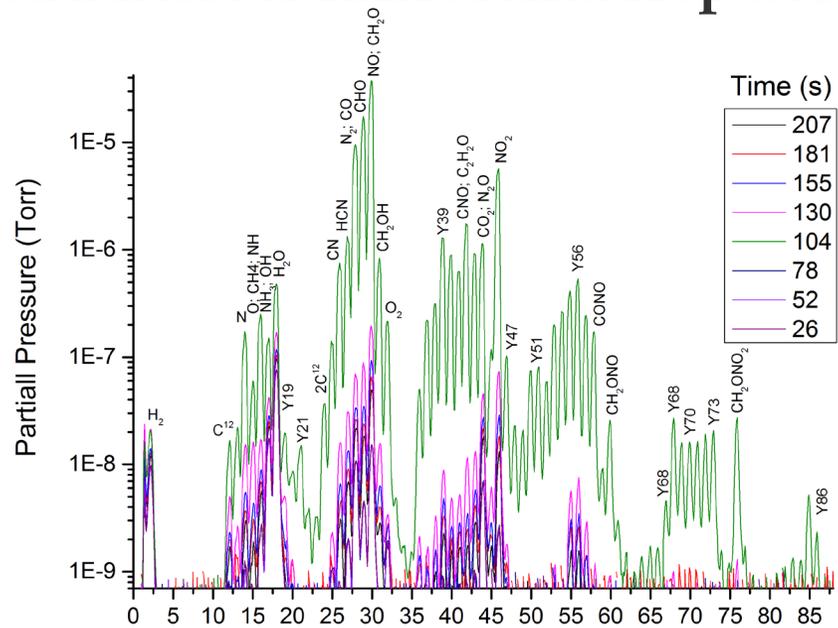


$$T = f(W, \tau, R(W, T)) \quad T(\tau) = T_0 + k[W_0 + w(\tau)] + nR(\tau)$$

T_0 – начальная температура лодочки (инициатора) (K); k – эмпирический коэффициент учитывающий зависимость температуры лодочки от мощности генератора (определяется при медленном прогреве) (K/Вт); W_0 – начальная мощность генератора (Вт); $w(\tau)$ – зависимость изменения мощности от времени воздействия (Вт); n – эмпирический коэффициент учитывающий зависимость сопротивление лодочки от температуры или мощности с течением времени $R(\tau)$.

- Этапы:
1. Выбор методов измерения.
 2. Планирование эксперимента.
 3. Экспериментальная оценка свойств процессов.
 4. Анализ и обработка данных ВТДМС-ТА. Определение продуктов реакций неизотермическими методами.
 5. Определение кинетики.
 6. Определение точек перегиба и ускорения химических реакций.
 7. Теоретический расчёт методами классической термодинамики и групповых вкладов в предположении химической чистоты веществ
 8. Сопоставление данных кинетики с термодинамическими расчётами и составом продуктов реакций.
 9. Оценка последовательности реакций и природы переходных состояний химических процессов.

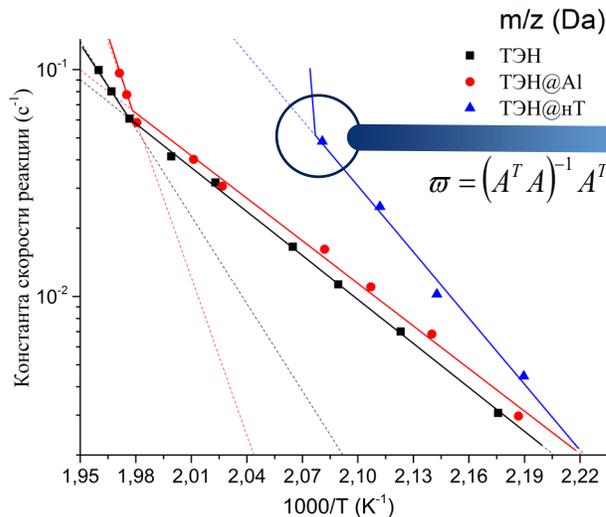
Химизм и кинетика переходных процессов в ТЭНе



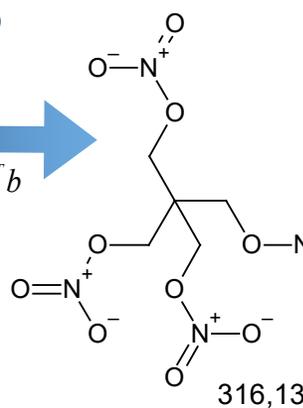
$$T_r = \frac{(E_1 - E_2)}{R \ln \frac{E_2 g_2(x)}{E_1 g_1(x)}}$$

Этапы:

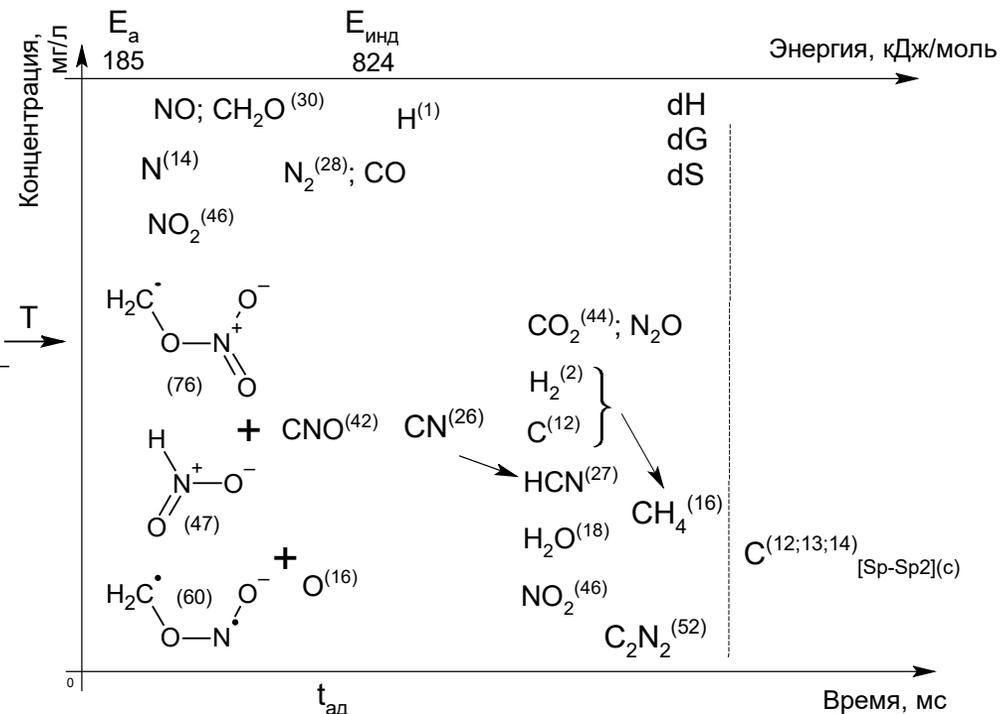
1. Выбор методов измерения.
2. Планирование эксперимента.
3. Экспериментальная оценка свойств процессов.
4. Анализ и обработка данных ВТДМС-ТА. Определение продуктов реакций неизотермическими методами.
5. Определение кинетики.
6. Определение точек перегиба и ускорения химических реакций.
7. Теоретический расчёт методами классической термодинамики и групповых вкладов в предположении химической чистоты веществ
8. Сопоставление данных кинетики с термодинамическими расчётами и составом продуктов реакций.
9. Оценка последовательности реакций и природы переходных состояний химических процессов.



$$\varpi = (A^T A)^{-1} A^T b$$



Твёрдое тело



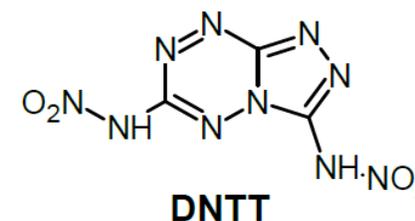
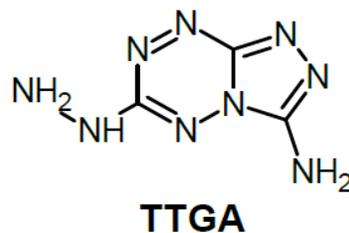
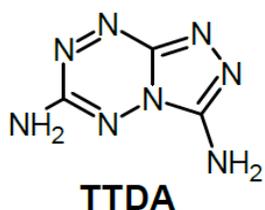
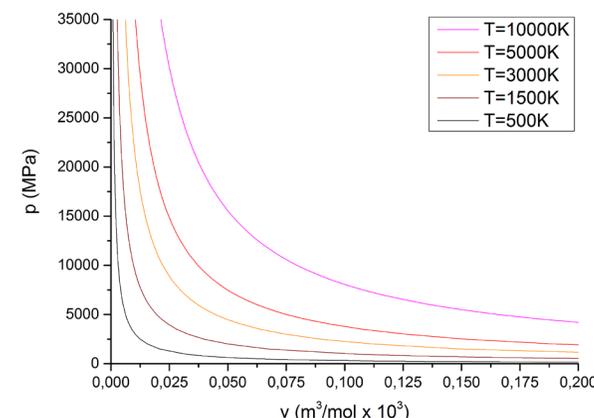
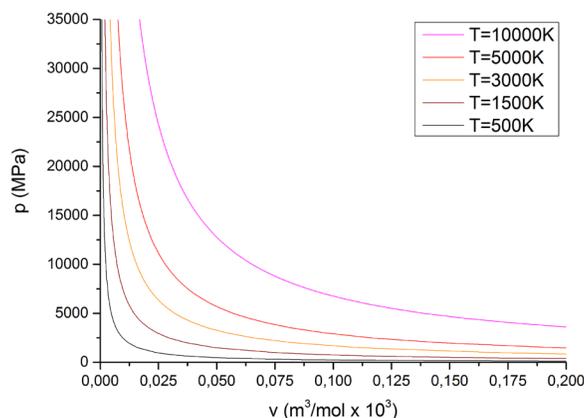
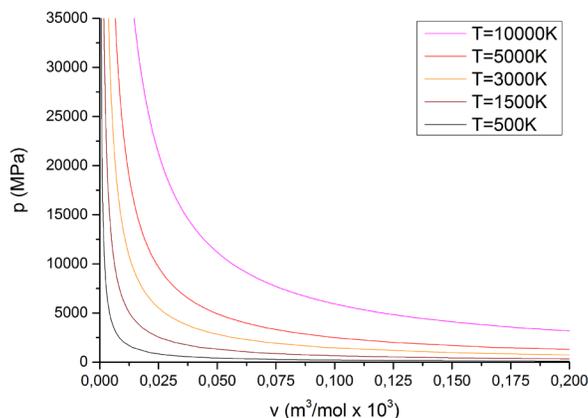
Газообразные продукты

Конденсированные продукты

Химизм и кинетика переходных процессов в азолотетразинах [стенд]



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



Этапы:

1. Выбор методов измерения.
2. Планирование эксперимента.
3. Экспериментальная оценка свойств процессов.
4. Анализ и обработка данных ВТДМС-ТА. Определение продуктов реакции неизотермическими методами.
5. Определение кинетики.
6. Определение точек перегиба и ускорения химических реакций.
7. Теоретический расчёт методами классической термодинамики и групповых вкладов в предположении химической чистоты веществ.
8. Сопоставление данных кинетики с термодинамическими расчётами и составом продуктов реакции.
9. Оценка последовательности реакций и природы переходных состояний химических процессов.

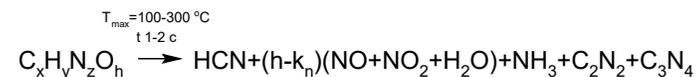
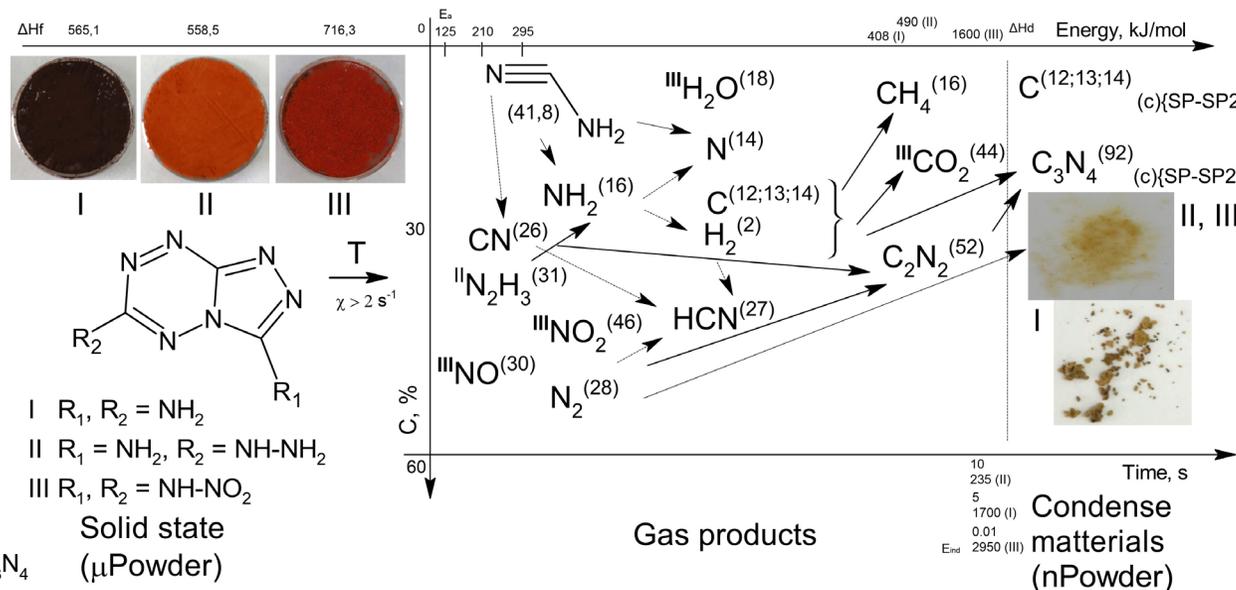
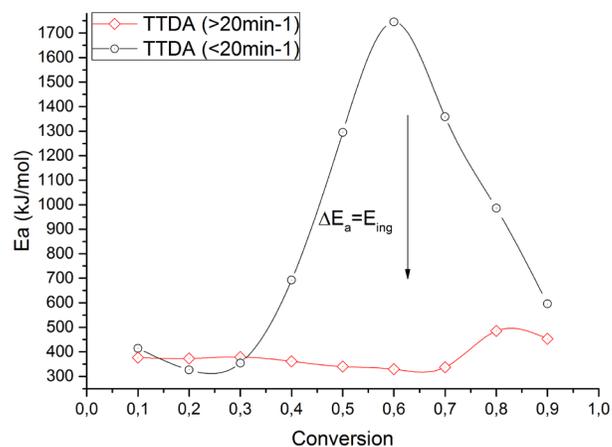
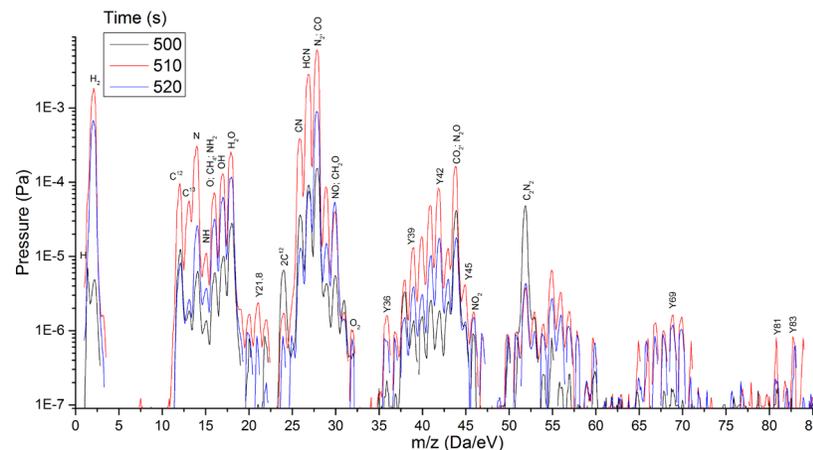
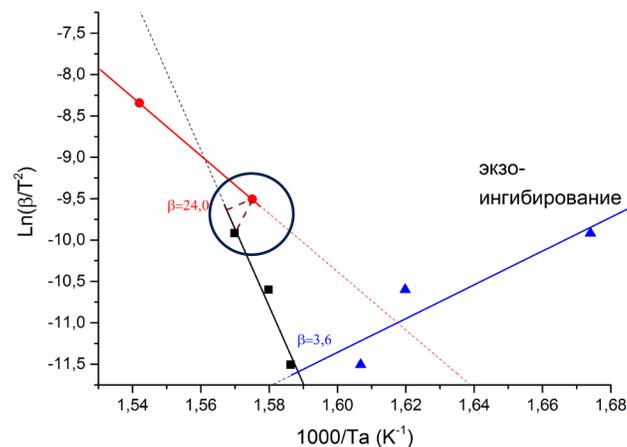
Образец	Брутто Формула	ММ [Дальтон]	ρ_{mc} [г/см³]	ОВ [%]	$\Delta_f H_{SE}$ [кДж/моль]	V [м³/кг]	Z	D [м с⁻¹]	T _{dec} [°C]
TTDA	C ₃ H ₄ N ₈	152.121	1.592	-84.21	565.1	0.814	0.1579	7040	351
TTGA	C ₃ H ₅ N ₉	167.13	1.586	-81.44	558.5	0.852	0.1258	6960	180
DNTT	C ₃ H ₂ N ₁₀ O ₄	242.112	1.914	-19.83	716.3	0.767	0.074	9290	115

ИОС УрО РАН. Это исследование было поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение с Институтом органической химии им. Зелинского РАН № 075-15-2020-803).

Химизм и кинетика переходных процессов в азолотетразинах [стенд]



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



ИОС УрО РАН. Это исследование было поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение с Институтом органической химии им. Зелинского РАН № 075-15-2020-803).

Этапы:

1. Выбор методов измерения.
2. Планирование эксперимента.
3. Экспериментальная оценка свойств процессов.
4. Анализ и обработка данных ВТДМС-ТА. Определение продуктов реакций неизотермическими методами.
5. Определение кинетики.
6. Определение точек перегиба и ускорения химических реакций.
7. Теоретический расчёт методами классической термодинамики и групповых вкладов в предположении химической чистоты веществ
8. Сопоставление данных кинетики с термодинамическими расчётами и составом продуктов реакций.
9. Оценка последовательности реакций и природы переходных состояний химических процессов.

Заключение



В данной работе показано создание методики определений химических реакций быстропротекающих процессов методами масс-спектрометрии. Проведена калибровка методики и показана целесообразность её развития в виде тандемных и комбинированных решений. Полученная точность при определении компонентов достаточна для решения ряда инженерных задач кинетики быстропротекающих реакций. Реализован одно и двух стадийных процесс ионизации, время пролётное хроматографирование и разделение ионов на квадрупольях и циклотроне, что позволило более детально исследовать состав распада молекул с временным разрешением до 50 мкс.

Оригинальные способы «заморозки» продуктов реакции позволили сохранить максимально репрезентативную часть молекулярных и ионных пучков продуктов разложения в различных режимах от медленного термического разложения до взрывчатого превращения.

Спасибо за внимание!

Станкевич А.В.

vniitf@vniitf.ru

29.05-02.06.2023

