

РАЗЛОЖЕНИЕ ОКТОГЕНА В НЕГЕРМЕТИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

П.Н. Столяров, Ю.А. Мисюрин, А.А. Костерова, В.Н. Алфимов

Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт химии и механики» (ГНЦ РФ ФГУП «ЦНИИХМ»), г. Москва, Россия

Исследование кинетики разложения октогена в большинстве случаев проводилось либо в открытых ячейках при возможности ухода газообразных продуктов разложения из зоны реакции, либо в герметичных условиях при относительно небольших плотностях заполнения объема ячейки образцом. Основная цель таких исследований, кроме сравнительной стойкости ряда энергоемких соединений, определить начальную скорость разложения, кинетические параметры, продукты разложения и механизм распада.

«Кристаллическая решетка, как правило, сильно тормозит реакцию, и поэтому распад в твердом состоянии протекает значительно медленнее, чем в жидкой и газовой фазах. Из-за этой разности скоростей появляется ряд эффектов, которые возмущают и маскируют собственно твердофазный процесс. К таким явлениям относятся распад через газовую фазу, подплавление вещества на примесях и продуктах реакции, эффекты предплавления и фазовые переходы». «Очень часто разложение твердых соединений идет через жидкую фазу, которая образуется в результате плавления примесей, продуктов распада или их эвтектик с веществом» [1].

В работе [2] проведен анализ полученных к 1985 году данных по разложению октогена в различных средах. Важность исследования термического разложения октогена автор обосновывает тем, что кинетические параметры и продукты разложения входят в модели горения. Основными ошибками при определении параметров разложения автор видит в узком температурном диапазоне исследования, отсутствие учета возможного газофазного разложения, саморазогрева образца или конденсации продуктов реакции на холодных частях прибора, возможного влияния поверхности реакционной ячейки на скорость разложения, отсутствие статистического анализа экспериментальных данных. Отмечается, что в статических условиях для образцов до 7 мг при разложении октогена в расплаве не наблюдается саморазогрева образца, в то время как при исследовании в условиях динамического нагрева с использованием ДСК превышение навески больше 1 мг приводит к саморазогреву образца. Взаимодействие продуктов распада в газовой фазе приводит к образованию жидкой фазы. Все эти особенности распада труднее учесть в условиях динамического нагрева. Отмечается также, что при использовании неизотермического метода определяемые величины E меньше, чем при использовании изотермического метода.

При исследовании в статических условиях нагрева разложения октогена по давлению продуктов (P) (или используя масс-спектрометр, проточный реактор с масс-спектрометром FRMS) реакции получено, что E меняется от 10000 кал/моль до 67000 кал/моль.

При исследовании в статических условиях нагрева (ДТА, ДСК с ТГА) E меняется в пределах от 38000 кал/моль до 67800 кал/моль.

При исследовании в статических условиях нагрева наблюдается меньший разброс в величинах E , чем в условиях линейного нагрева, однако и здесь наблюдаются значительные отклонения, возможно, значение 10000 кал/моль связано с наличием в образце различных примесей.

Отмечается, что при разложении октогена ниже точки плавления (в твердой фазе), разложение в газовой фазе играет незначительную роль.

Изучение влияния газообразных продуктов разложения (NO_2 , NO , O_2 , формальдегид) на скорость разложения октогена показывает разнонаправленное влияние. Гидроксилметилформамид, аммоний и амины ускоряют распад, а N_2 , N_2O , CO , CO_2 не влияют на скорость разложения октогена и, по аналогии строения, на октоген. Рассмотрены возможные схемы автокатализа газообразными продуктами реакции. Указывается, что ожигание образцов проявляется раньше для больших навесок и крупных кристаллов. Катализ разложения в конденсированной фазе обусловлен нелетучими продуктами распада типа H_2CO , $\text{HCOH}_2\text{NHCOH}$ и окислами азота, образующимися при бимолекулярных столкновениях в газовой фазе.

В работах [3-20] исследование процесса разложения октогена позволило определить кинетические константы начальной стадии распада. Энергия активации колеблется в пределах 46200 кал/моль до 36500 кал/моль, при этом основные значения близки к 40000 кал/моль. Крупнокристаллический октоген разлагается быстрее, чем мелкокристаллический, скорость разложения октогена растет с ростом m/v (m -масса образца, v -объем реакционного сосуда). Кристаллическая решетка может

уменьшить скорость распада до 10^4 раз, в то время как энергия активации может измениться на 2-4 ккал/моль (в работе [10] для ионных кристаллов указано изменение энергии активации до 5 ккал/моль).

В работе [21] проведено разделение процессов в газовой и конденсированной фазах и для конденсированной фазы определена константа скорости $k=10^{12.6}\exp(-41000/RT)$, с^{-1} .

Кроме определения кинетических констант начала процесса разложения, авторы предлагают кинетические модели для описания экспериментальных кривых. В работе [4] указывается, что в твердом состоянии скорость разложения на участке от 1% до 20% разложения подчиняется уравнению $d\eta/dt=k\eta^n$, коэффициенты k и n меняются с температурой.

В работе [11] разложение октогена изучалось калориметрическим методом в температурном интервале $183^\circ\text{C}-211^\circ\text{C}$ в герметичном объеме при $m/v=2,4\cdot 10^{-2}\text{г/см}^3$. До $\eta=0.08$ разложение октогена описывалось уравнением автокатализа $d\eta/dt=10^{12.7}\exp(-41800/RT)(1-\eta)+10^{11.4}\exp(-32060/RT)(1-\eta)\eta^{1.4}$, для глубин разложения $\eta<0.8$ уравнение имеет вид $d\eta/dt=10^{16.1}\exp(-46650/RT)(1-\eta)+10^{15.3}\exp(-39470/RT)(1-\eta)\eta^{2.1}$.

В работе [12] разложение октогена в изотермических условиях проводилось в температурном диапазоне $265^\circ\text{C}-280^\circ\text{C}$. С использованием уравнений Авраами-Ерофеева, Проута-Томкинса и еще 12 уравнениями (уравнения с одной константой) были рассчитаны кинетические параметры, E варьируется от 47300 кал/моль до 48800 кал/моль. Используя изоконверсионный метод, получено, что энергии активации лежат в пределах 55600 кал/моль - 58800 кал/моль.

В работе [13] было изучено разложение октогена в изотермических условиях при температурах $190^\circ\text{C}-250^\circ\text{C}$, масса 0.4 мг до 3 мг в открытых объемах. Экспериментальные данные обрабатывались с использованием модифицированного уравнения Проута-Томкинса $d\eta/dt=k(1-q(1-\eta))^m(1-\eta)^n$.

В изотермических условиях TGA ($\Delta T=190^\circ\text{C}-250^\circ\text{C}$)
 $d\eta/dt=10^{13.766}\exp(-40000/RT)(1-0.99(1-\eta))^{0.691}(1-\eta)^{0.823}$

В работе [16] описание процесса разложения предлагается уравнением $f(\eta)=k\tau$. Энергия активации, определенная по предложенной зависимости, равна 62 ккал/моль.

В работе [17] изучено разложение октогена с использованием термогравиметрического анализа и масс-спектрометрии. В результате анализа экспериментальных данных, авторы пришли к выводу, что на разложение октогена оказывает влияние физические (сублимация, образованием микроструктуры и трещины в результате $\beta\rightarrow\delta$ перехода, разложение на границе гранул до 5% вещества, нуклеация и рост реакционных областей и химические факторы (элиминация $\text{HONO}\rightarrow\text{H}_2\text{O}$, NO , NO_2 , образование моонитрозо аналога октогена заменой группы NO_2 на NO , образование моонитрозо аналог октогена отщеплением O от NO_2 , разложение моонитрозо октогена $\rightarrow\text{CH}_2\text{O}$, N_2O , образование конденсированных продуктов распада из моонитрозо октогена, влияние на разложение октогена конденсированных продуктов распада $\rightarrow\text{CH}_2\text{O}$, N_2O , разложение конденсированных продуктов распада).

В работе [19] изучен термический распад полиморфных модификаций октогена в температурном диапазоне $130^\circ\text{C}-250^\circ\text{C}$. Для α - и δ -модификаций $k=10^{10.8}\exp(-38000/RT)$ и $k=10^{11.3}\exp(-38000/RT)$, для β -модификации $k=10^{9.2}\exp(-38000/RT)$.

В работе [1] рассмотрены особенности разложения нитроароматических соединений и полученные кинетические параметры для мономолекулярной стадии распада октогена в газообразном и твердом состояниях, в расплаве и в растворе. Октоген имеет плоские нитрогруппы и энергия связи $\text{N}-\text{NO}_2$ в газовой фазе равна 40500 кал/моль, предэкспоненциальный множитель равен $10^{14.5}\text{с}^{-1}$. В твердом состоянии скорость может упасть на 10^3-10^4 раз, поэтому реакция начинается на дефектах кристаллов и энергия активации, определенная для твердого состояния, может совпадать со значением энергии активации для распада в газовой фазе.

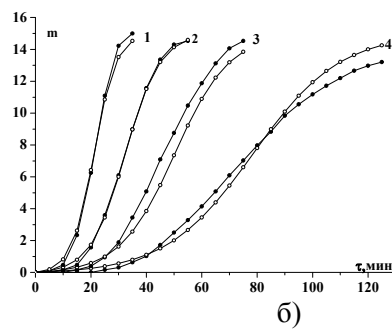
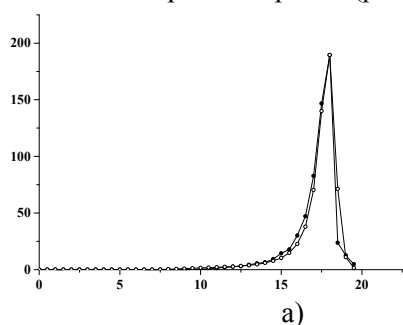
Таким образом, многочисленные исследования и анализ полученных данных позволил определить кинетические константы разложения НМХ на начальной стадии.

Для описания экспериментальных данных завершеного процесса, в литературе предлагается разбиение кривой на части [2,11], описание части кривой простыми уравнениями ($d\eta/dt=k\eta^n$ [7], $d\eta/dt=k\tau$ [16]). В работах [22,23] в рамках формальной кинетики предлагается подход к описанию сложных экспериментальных кривых разложения веществ. Этот подход был использован авторами данной работы.

Экспериментальную кривую, приведенную в работе [11], удастся удовлетворительно описать уравнением автокатализа второго порядка (рисунок 1а).

Экспериментальные данные по потере веса, приведенные в работе [16], обрабатывались путем построения зависимости $\log(\tau_{n+1}-\tau_n)$ от T^{-1} , из которой получено значение $E=62$ ккал/моль.

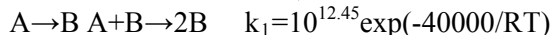
Обработка данных работы [11], показала, что всю кривую можно удовлетворительно описать уравнением автокатализа второго порядка (рисунок 1а), а данных работы [16] уравнением автокатализа первого порядка (рисунок 1б).



$$k_1 = 10^{12.45} \exp(-40000/RT)$$

$$k_2 = 10^{6.2} \exp(-20000/RT)$$

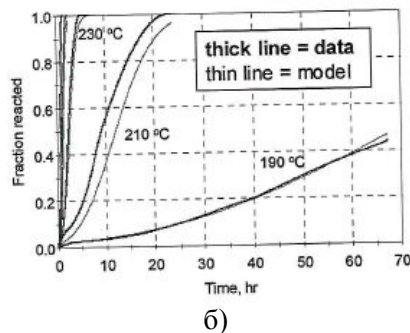
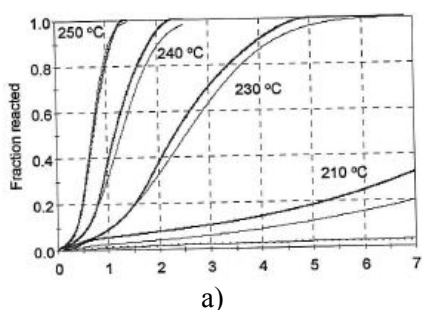
Рисунок 1 – Экспериментальные (●) и расчетные (○) кривые разложения октогена



$$k_2 = 10^{6.2} \exp(-20000/RT)$$

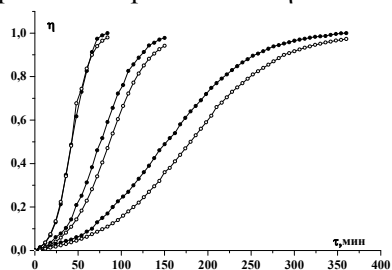
1 – 260°C, 2 – 255°C, 3 – 250°C, 4 – 245°C

Приведенные экспериментальные данные по разложению НМХ в работе [18] были обработаны с использованием уравнения автокатализа первого порядка (рисунок 2).

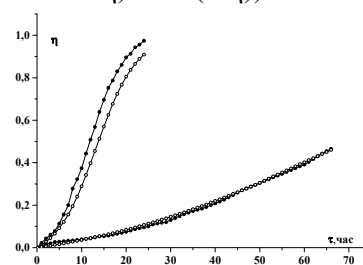


— эксперимент — расчет

$$d\eta/d\tau = 10^{13.58} \exp(39330/RT) \bullet (0.01 + 0.99\eta)^{0.635} \bullet (1-\eta)^{0.32}$$



в) $\Delta T = 250^\circ\text{C} - 230^\circ\text{C}$



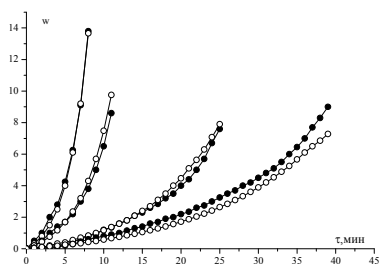
г) $\Delta T = 210^\circ\text{C} - 190^\circ\text{C}$

$$\bullet - \text{эксперимент} \quad \circ - \text{расчет} \quad d\eta/d\tau = 10^{7.172} \exp(-28000/RT) (1-\eta) + 10^{14.341} \exp(-41000/RT) (1-\eta) \eta$$

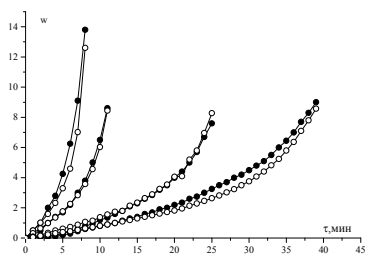
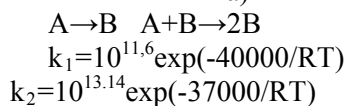
Рисунок 2-Экспериментальные (●) и расчетные (○) данные разложения НМХ

Анализ экспериментальных кривых показывает (2а, 2б), что на начальном участке кривой разложения наблюдается быстрый подъем кривой (занимает не менее 2% от приведенной величины разложения), что может быть связано с наличием растворителя внутри кристаллов. Вероятно, с этим связаны величины энергии активации для начальной стадии распада и использовании модели автокатализа первого порядка (рисунок 2 в-г). Использование модели автокатализа первого порядка также удовлетворительно описывает экспериментальные кривые, как и модифицированное уравнение Проута-Томпкинса.

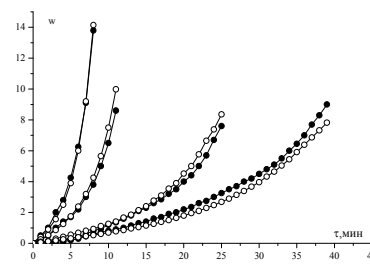
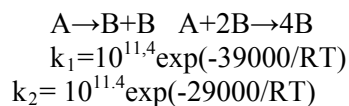
Кинетика разложения октогена высокой чистоты изучалась при различных m/v в стеклянном манометре при исходном вакууме ($0.2\text{г}/\text{см}^3, 0.01\text{г}/\text{см}^3, 0.001\text{г}/\text{см}^3$). Экспериментальные и расчетные кривые разложения при $m/v=0.2\text{г}/\text{см}^3$ в температурном интервале $180^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$ представлены на рисунке 3а-3в, при $m/v=0.01\text{г}/\text{см}^3$ в температурном интервале $210^\circ\text{C} - 230^\circ\text{C}$ представлены на рисунке 3г-3е, при $m/v=0.001\text{г}/\text{см}^3$ в температурном интервале $200^\circ\text{C} - 249^\circ\text{C}$ представлены на рисунке 4а-4б.



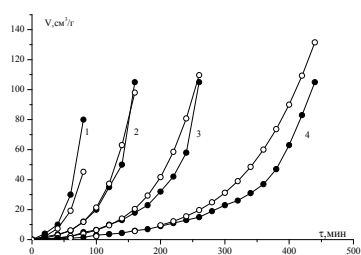
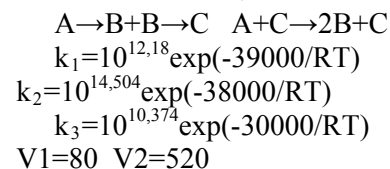
а)



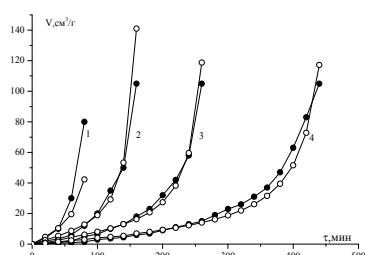
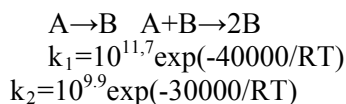
б)



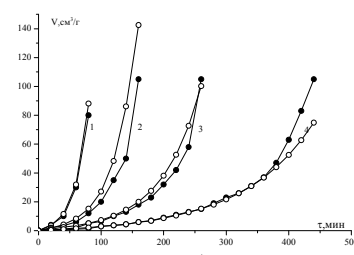
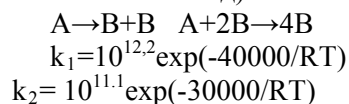
в)



г)



д)



е)

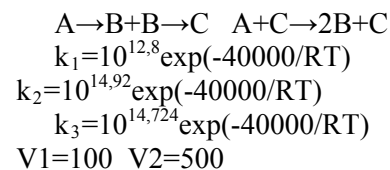
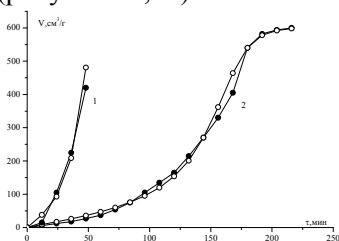
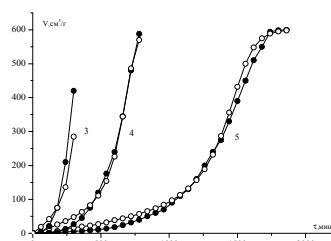


Рисунок 3 – Экспериментальные (●) и расчетные (○) кривые разложения NHX

Экспериментальные данные, полученные до глубины $\eta=0.025$, одинаково удовлетворительно описываются уравнением автокатализа первого и второго порядков, а также автокатализом первого порядка с бимолекулярной промежуточной стадией (рисунок 3а,3б,3в), а до глубин $\eta=0.35$ и $\eta=1.0$ наиболее удовлетворительно описываются уравнением автокатализа второго порядка (рисунок 3а,3б,3в) и (рисунок 4а,4б) соответственно.



а)

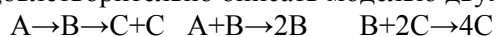


б)

Рисунок 4 – Экспериментальные (●) и расчетные (○) кривые разложения октогена 1 – 249°C; 2 – 230°C; 3 – 220°C; 4 – 2210°C; 5 – 200°C $k_1 = 10^{12,7} \exp(-40000/RT)$ $k_2 = 10^{10,25} \exp(-30000/RT)$

Анализ полученных данных свидетельствует, что только при наличии примесей экспериментальные данные описываются уравнением автокатализа первого порядка. На малых глубинах разложения трудно определить кинетическую модель для удовлетворительного описания экспериментальных данных.

В работе [24] разложение октогена исследовано с использованием прибора ДТА при постоянных температурах в температурном диапазоне 232°C – 276°C. Экспериментальные данные удалось удовлетворительно описать моделью двух последовательных каталитических реакций.



Экспериментальные и расчетные данные представлены на рисунке 5.

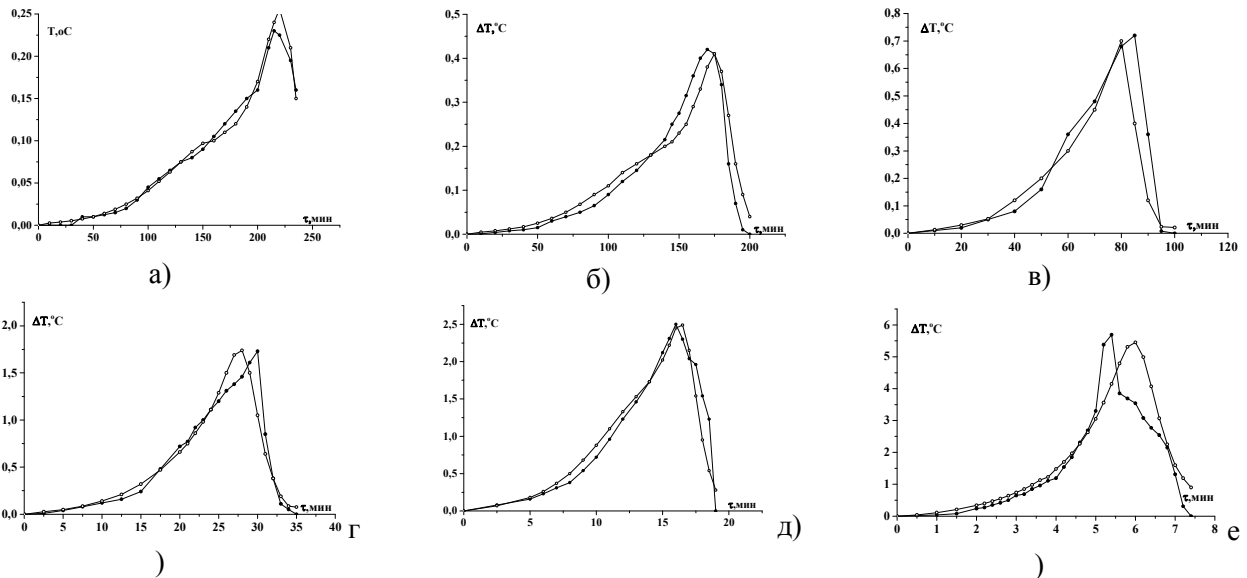


Рисунок 5 – Экспериментальные (●) и расчетные (○) кривые разложения НМХ
 а) 232°C, б) 234.5°C в) 243.5°C г) 256°C д) 263.5°C е) 276°C

Система уравнений представлена ниже.

$$d\eta_1/d\tau = 10^{12.267} \exp(-41000/RT)(1-\eta_1) + 10^{15.4} \exp(-43000/RT)(1-\eta_1)(\eta_1-\eta_2)$$

$$d\eta_2/d\tau = 10^{21.866} \exp(-60000/RT)(\eta_1-\eta_2) + 10^{21.333} \exp(-55000/RT)(\eta_1-\eta_2)\eta_2^2$$

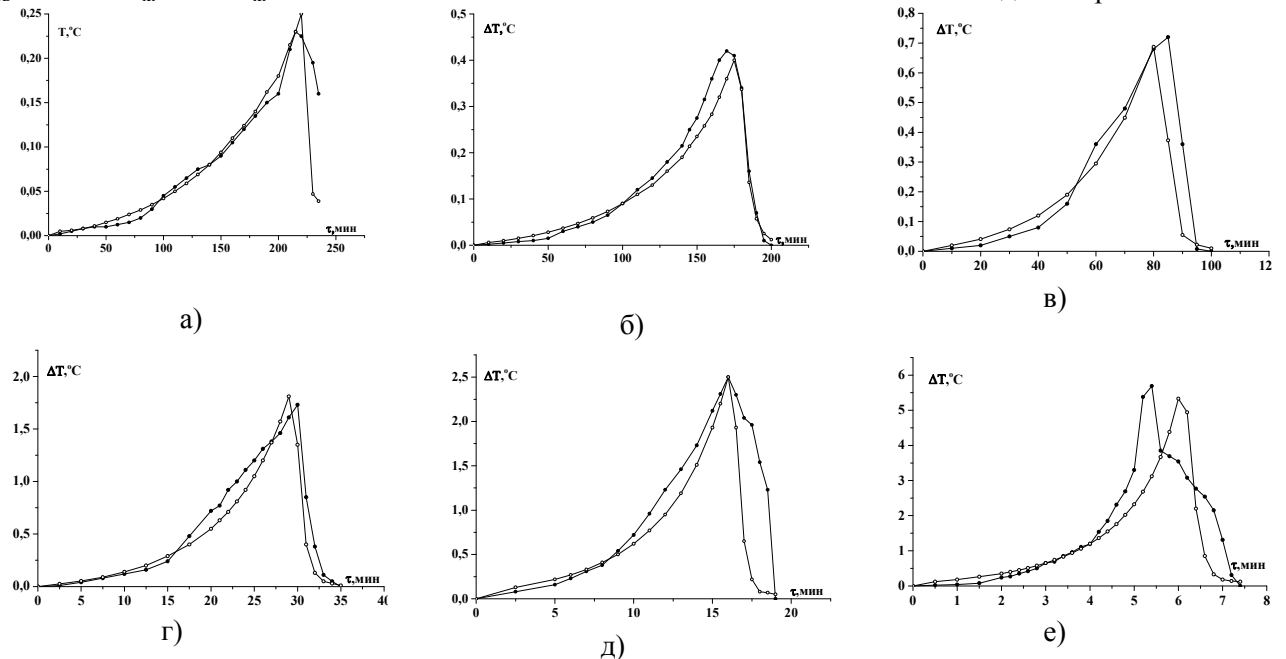
Другим направлением построения модели является учет физико-химических процессов, протекающих в процессе распада. Учитывая, что в процессе разложения октогена образуются жидкие продукты, растворяющие исходный продукт, были проведены расчеты с использованием модели, учитывающей эффект появления жидкой фазы. При наличии твердой фазы ($A_{ТВ} > 0$):

$$A_{ТВ} \rightarrow B \quad A_{ж} = \alpha B \quad A_{ж} \rightarrow B \quad \eta = B/A_0 \quad A_0 - \text{исходное количество вещества}$$

$$d\eta/d\tau = k_1(1-(1+\alpha)\eta) + k_2\alpha\eta$$

при $A_{ТВ} = 0 \quad \eta = 1/(1+\alpha) \quad d\eta/d\tau = k_2(1-\eta)$

Наилучшее совпадение наблюдалось при α , равных 0.1 и разной теплоты реакций в твердой фазе и в растворе (рисунок 6). Усложнение модели до $A_{ТВ} \rightarrow B \quad A_{ТВ} + B \rightarrow 2B \quad A_{ж} = \alpha B \quad A_{ж} \rightarrow C$, и до $A_{ТВ} \rightarrow B \quad A_{ТВ} + B \rightarrow 2B \quad A_{ж} = \alpha B \quad A_{ж} \rightarrow C + C \quad A + C \rightarrow 2C \quad A + 2C \rightarrow 4C$ незначительно меняет совпадение кривых.



$$\alpha = 0.1 \quad k_1 = 10^{12.8} \exp(-41000/RT) \quad k_2 = 10^{16.8665} \exp(-45000/RT)$$

Рисунок 5 – Экспериментальные (●) и расчетные (○) кривые разложения октогена
 а) 232°C, б) 234.5°C в) 243.5°C г) 256°C д) 263.5°C е) 276°C

В рамках данной работы были рассмотрены возможности простого $d\eta/dt = k_1(1-\eta)^n + k_2(1-\eta)^m \eta^l$ (но с введением первой константы) и модифицированного уравнений Проута-Томпкинса $d\eta/dt = k(a - b\eta)^l(1-\eta)^m$. Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных кривых было получено для модифицированного уравнений Проута-Томпкинса с параметрами $m=0.6, l=1.3, a=0.005, b=0.5, k=10^{16.7965} \exp(-45000/RT)$ (рисунок 6).

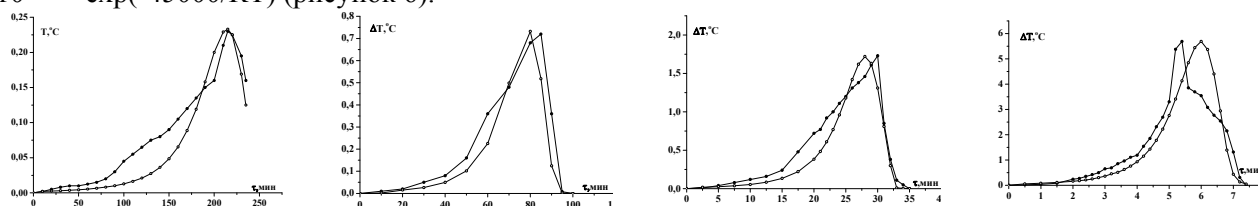


Рисунок 6 – Экспериментальные (●) и расчетные (○) кривые разложения НМХ $m=0.6, l=1.3, a=0.005, b=0.5, k=10^{16.7965} \exp(-45000/RT)$

Для удовлетворительного описания экспериментальных данных по разложению октогена при небольших плотностях заполнения реакционного объема, только при исследовании до небольших глубин разложения, возможно использование уравнения автокатализа первого или второго порядка. Для описания экспериментальных кривых до больших глубин разложения необходимо использовать уравнение автокатализа второго порядка. Учет растворения октогена в продуктах распада позволяет упростить модель до уравнения первого порядка.

- 1 Г.Б.Манелис, Г.М.Назин, Ю.И.Рубцов, В.А.Струнин, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. . Москва, Наука,1996.
- 2 M. A. Schroeder Critical analysis of nitramine decomposition data: activation energies and frequency factor for HMX and RDX decomposition, Thechnical report BRL-TR-2673 September 1985
- 3 R.Shaw and F.E.Walker, Estimated kinetics and thermochemistry of some unimolecular reaction in the thermal decomposition of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane in the gas phase, J.Phys.Chem., v.81, №25, 1977, p.2572-2576
- 4 К.К.Андреев, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, Изд. Наука, М., 1966, 71-75
- 5 L.V.Gurvich, G.V.Karachevtsev, V.N.Kondrat'ev, Yu.A.Lebedev, V.A.Medvedev, V.K.Potapov, Yu.S.Khodeev, Chemical bond rupture energy, ionization potentials and electron affinity, Nauka, Moscow, 1974
- 6 D.F.McMillen, J.R.Barker,K.E.Lewis,P.L.Trevor,D.M.Golden, Mechanisms of nitramine decomposition: Very Low-Pressure Pyrolysis of HMX and Dimetilnitramine, Final Report on SRI Project PYU 5787, supported by department of energy through Lawrence Livermore Laboratories, Cjtract #EY-76-C-03-0115, 18 June 1979
- 7 Ю.А.Максимов, Термическое разложение гексогена и октогена, Теория взрывчатых веществ, сборник статей, Изд. Высшая школа, М., 1967, 73-84.
- 8 J.Kimura and N.Kubota, Thermal decomposition process of HMX, Propellants and Explosives, 5,1-8, 1980
- 9 Y.M.Burov, Thermal decomposition of solid energetic materials, New trends in research of energetic materials, Proceedings of the IX Seminar, p. 98-106, Pardubice, Czech Republic, 2006
- 10 E.G. Prout, F.C. Tompkins, The Thermal Decomposition of Potassium Permanganate. Trans. Faraday Soc., 40, 488-498, 1944
- 11 Ю.Н.Рогов, Л.П.Смирнов, Кинетика тепловыделения при термическом разложении HMXa, ФГВ, 1981, №3, стр.137-139
- 12 G.Singh, S.Prem Felix, Pramod Soni, Studies on energetic compounds part 28: thermolysis of HMX and its plastic bonded explosives containing Estane, Thermochemica Acta, 399, 2003, 153-165
- 13 A.K.Burnham, R.K. Weese, W.J.Andrzejewski, Kinetics of HMX and CP decomposition and their extrapolation for lifetime assessment, 36th Int. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, 2005, p 1-12.
- 14 R.Behrens, S.Bulusu Decomposition, Combustion and Detonation Chemistry of Energetic Materials, MRS Symp. Proc. 418, 1996
- 15 Xueyong LIU, Xiaochuan WAN, Application in situ FTIR diffuse reflection spectroscopy in study of HMX energetic,
- 16 J.N.Maycock, Thermal analysis of explosives and solid propellant ingredients, Thermochemica Acta, 1, (1970), 389-407
- 17 A. Zenin, HMX and RDX: combustion mechanism and influence on modern double-base propellant combustion, J. of Prjpsion and Power, v.11, N.4, 1995
- 18 R.B.Behrens, Thermal decomposition of HMX: morphological and chemical changes induced at slow decomposition rates,
- 19 N.E.Ermolin and V.E.Zarko, Mechanism and kinetics of the thermal decomposition of cyclic nitramins, Combustion, Explosionand and Shock Waves, v.33, №3, 1997, p. 251-269
- 20 Ю.М.Буров, Г.Б.Манелис, Г.М.Назин, Термический распад 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазициклооктана в твердом состоянии, Химическая физика, 1985, т.4, №7, стр. 956-962
- 21 М.С. Беляева, Г.К. Клименко, Л.Т.Бабайцева, П.Н. Столяров. Факторы, определяющие термическую стабильность циклических нитраминов в кристаллическом состоянии, Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черногловка. ОИХФ АН СССР, 1977, стр. 47.
- 22 З.С.Андрианова, А.И.Вольперт и др. Термографическое исследование кинетики термического разложения дины с использованием ЭВЦМ. ФГВ, 1973, 3, 1, 409-413.
- 23 Андрианова З.С. Исследование и решение обратных задач макрокинетики неизотермических процессов. Диссертация. Черногловка, 1980.
- 24 Weera Hoondie, The thermal decomposition of β -HMX, Naval postgraduate school, Monterey, California, 1971