НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СМЕСЕЙ ОКТОГЕНА С НИТРО-НИТРОЗОАМИНАМИ

В.О. Попов¹, В.Н. Комов¹, Е.М. Попенко^{2,3}, А.В. Сергиенко²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Российской академии наук

²Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

³Акционерное общество «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»

Определены формально-кинетические характеристики термораспада нитро-нитрозоаминов и их смесей с октогеном. Реакция разложения нитрозоаналогов октогена и нитро-нитрозопроизводных тетраазадекалина характеризуется меньшей энергией активации по сравнению с октогеном, и протекает с большей скоростью. Проведен анализ активационных параметров термораспада смесей, установлено активирующее влияние нитрозопроизводных тетраазадекалина на разложение октогена.

Ключевые слова: Октоген, термическое разложение, энергия активации.

ВВЕДЕНИЕ

Современной тенденцией усовершенствования рецептур смесевых ракетных твёрдых топлив является увеличение содержания кристаллических нитрамин, например, октогена, вплоть до 60%. При этом снижается скорость горения топлива и резко возрастает её зависимость от давления. Октоген является термостойким взрывчатым веществом (ВВ). В этой связи интенсификация пиролиза октогена представляет интерес с точки зрения возможного регулирования тепловыделения в реакционном слое к-фазы. При подборе катализаторов термораспада и горения октогена существуют определенные сложности, т.к. его молекула устойчива к действию большинства известных катализаторов. Несмотря на это поиск новых каталитических добавок ведётся как в России [1-3], так и за рубежом [4]. В проведённых ранее исследованиях установлено, что некоторые соединения, содержащие N- нитрозогруппы, способны активировать разложение октогена [5]. Одним из показателей эффективности добавки является её влияние на величину энергии активации процесса. В настоящей работе были изучены активационные параметры термораспада смесей октогена с нитро-нитрозоаминами. В качестве потенциальных модификаторов разложения октогена были исследованы: 1-нитрозо-3,5,7-тринитро-1,3,5,7-тетраазадициклооктан (1-НО), 1,5-динитрозо-3,7-динитро-1,3,5,7-тетраазадициклооктан (2-НО), транс-2-нитрозо-1,4,5-тринитро-1,4,5,8-тетраазадекалин (3-НТА), транс-1,4,5,8-тетранитро-1,4,5,8-тетраазадека-

лин (4-НТА), 1,4,5,9-тетранитрозо-1,4,5,9-тетраазадекалин (4-НА).

В работе использовался высокодисперсный октоген марки ВДО, β - модификации, с удельной площадью поверхности около 250 м²/кг и среднеповерхностным диаметром частиц около 13 мкм. Диаметр частиц нитро- нитрозоаминов составлял менее 50 мкм.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Разложение изучали на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey марки Q-1500D в атмосфере воздуха. Были проведены две серии экспериментов, отличавшиеся условиями регистрации дериватограмм. Первая серия опытов представляла собой предварительный термографический анализ, в ходе которого вещество нагревалось со скоростью 10 град/мин при скорости вращения фотобарабана 1 оборот за 50 мин. Масса навесок составляла от 10 до 15 мг. Первичная обработка полученных результатов проводилась с целью выявления характерных температурных интервалов превращения веществ. По результатам первой серии опытов определялась температура начала интенсивного разложения ($t_{\text{нир}}$), количество стадий и температурные диапазоны их протекания.

Для определения энергии активации проводился повторный анализ с ускоренной съёмкой участков, подлежащих обсчёту. Условия проведения: скорость нагрева 5 град/мин, скорость вращения фотобарабана 1 оборот за 6 минут. Для предотвращения самовоспламенения навеска ВВ разбавлялась инертным веществом — оксидом алюминия,

служившим одновременно эталонным образцом. Соотношение исследуемого вещества и Al_2O_3 подбиралось для каждой конкретной системы в зависимости от условий перехода её термораспада в режим теплового взрыва.

В экспериментальных условиях, реализованных в данной работе (отток газообразных продуктов из зоны реакции, трёхкратное разбавление навески оксидом алюминия) термораспад протекает по закону реакции первого порядка [6,7]. Для определения энергии активации использовали дифференциально-термический анализ [8]. Расчёт основан на следующих положениях. Тепловой эффект процесса при данной температуре определяется скоростью реакции:

$$Q = f\left(\frac{d\eta}{d\tau}\right),$$

где η – степень разложения; τ – время.

Следовательно, с учётом зависимости Аррениуса, для теплового эффекта справедливо:

$$\frac{W_i}{Q_i} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

где A – предэкспонента, c^{-1} ;

E_a – энергия активации, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль·град;

T – температура, К;

W_i – дифференциальная скорость тепловыделения, кДж/кг·с;

Q_{Π} – полное количество выделившегося тепла, кДж/кг.

Суммарный тепловой эффект процесса Q_{Π} складывается из тепловых эффектов Q_i при каждой конкретной температуре:

$$Q_{\Pi} = \sum_0^k Q_i$$

В основу расчёта Q_{Π} и W_i положен экспериментально установленный факт о пропорциональности площади пика на кривой ДТА количеству выделившегося или поглотившегося тепла. С учётом этого, удельный тепловой эффект определяется по формуле:

$$Q_i = \frac{B \cdot \Delta S_i}{m_0},$$

где B – калибровочный коэффициент, кДж/м²;

ΔS_{Π} – площадь пика кривой ДТА, м²;

m_0 – навеска исследуемого вещества, кг.

Величина отклонения кривой ДТА от нулевой линии (ΔI_i) пропорциональна тепловыделению при соответствующей температуре. Исходя из этого, дифференциальная скорость тепловыделения определяется из следующего соотношения:

$$W_i = \frac{dQ}{d\tau} \cdot \frac{1}{m_0} = \frac{Z \cdot \Delta I_i}{m_0},$$

где Z – постоянный коэффициент, определяемый по калибровочным дифференциальным кривым, кДж/м·с;

ΔI_i – величина отклонения кривой ДТА от нулевой линии, м.

С учётом вышеизложенного, уравнение (1) запишется:

$$\frac{Z \cdot \Delta I_i}{B \cdot \Delta S_i} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

Уравнение (2) аппроксимируется выражением:

$$\ln\left(\frac{Z \cdot \Delta I_i}{B \cdot \Delta S_i}\right) = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Параметры A и E_a определялись методом наименьших квадратов с использованием программы Microsoft office Excel. Оценка погрешности экспериментальных данных проводилась при помощи стандартных модулей программы MathCAD Professional (Statistics). Относительная ошибка определения энергии активации не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры термораспада индивидуальных соединений

Высокодисперсный октоген разлагается в две стадии. При температурах 235 и 267°C наблюдаются максимумы тепловыделения (рис. 1).

Рис. 1. Дериватограмма термораспада октогена ВДО

Процесс термораспада нитро-нитрозаминов состоит из двух-трёх экзотермических стадий, включающих низкотемпературное превращение и

высокотемпературное доокисление продуктов распада, протекающее в области свыше 300 °С. Поскольку для процессов воспламенения наибольшее значение имеют низкотемпературные процессы, в дальнейшем в работе основное внимание уделено превращениям, протекающим в диапазоне от 160 °С до 300 °С.

Замена в молекуле октогена одной или двух групп NO₂ на NO приводит к снижению температуры начала интенсивного разложения (t_{нир}) по сравнению с температурой, характерной для распада октогена (рис. 2).

Рис. 2. Температура начала интенсивного разложения нитро-нитрозоаминов

Нитрозоаминные соединения с электроотрицательными заместителями, в том числе и производные диазациклогексана и диазациклооктана менее стабильны, чем их нитроаминные аналоги [9]. Соответственно, энергия активации разложения нитро-нитрозоаминов в интервале от 200 до 300 °С значительно ниже E_a октогена (табл. 1 и 2) в этом же температурном диапазоне. Судя по значениям констант, скорость разложения соединений, представленных в таблице 1, значительно выше, чем у октогена. Разложение соединений, содержащих функциональные группы двух видов (нитрозо- и нитроаминные), характеризуется наличием низкотемпературной стадии в интервале от 160 до 190 °С (таблица 1). Степень превращения на данной стадии составляет от 8 до 19%, в зависимости от вида соединения. У соединений с одинаковыми функциональными группами (4-НТА, 4-НА) данная стадия отсутствует.

Табл. 1. Активационные параметры разложения нитро-нитрозоаминов

ВВ	Температурный диапазон, °С						
	160...190			200...230			
	E _a , кДж/моль	lgA, (с ⁻¹)	η, % при 190 °С	E _a , кДж/моль	lgA, (с ⁻¹)	K · 10 ⁵ , с ⁻¹ (200 °С)	η, % при 230 °С
1-НО	147	14,3	19	106	7,6	7,9	38
2-НО	143	14,5	12	120	9,5	20,0	31

3-НТА	113	9,8	8	146	12,3	17,3	43
4-НТА	-	-	-	135	11,4	35,5	52
4-НА	-	-	-	128	10,8	53,0	60

Влияние нитро-нитрозо соединений на термораспад октогена

В работе были исследованы смеси, состоящие из 75 % ВДО и 25 % нитро-нитрозоаминов. Эффективность действия модификаторов оценивали по величине снижения t_{нир} и по увеличению степени разложения навески при определенной температуре. Степень разложения определяли по формуле:

$$\eta = \frac{\Delta m}{m_0}$$

где Δm – потеря массы, кг.

Если октоген и модификатор разлагаются в смеси независимо друг от друга, то аддитивная степень их разложения с учётом содержания в смеси равна:

$$\eta_{\text{расчет}} = 0,75 \cdot \eta_{\text{ВДО}} + 0,25 \cdot \eta_{\text{модиф}}$$

Если же модификатор (или продукты его распада) ускоряют разложение октогена, то опытное значение (η_{опыт}) будет превышать расчётную величину (η_{расчет}).

На первый взгляд все соединения активируют разложение октогена, так как температура начала интенсивного разложения смесей ниже t_{нир} октогена (рис. 3), а энергия активации низкотемпературной стадии (200...300 °С) распада смеси приближается к значениям, характерным для разложения модифицирующих добавок (табл. 2). Однако, анализ значений расчётной и опытной степеней разложения свидетельствует о том, что не все соединения влияют на разложение октогена (табл. 2). Так, в случае аналогов октогена 1-НО и 2-НО, опытная и расчётная степени разложения совпадают как на первой, так и на второй стадии процесса. Увеличение скорости разложения смесей ВДО с 1-НО и 2-НО в 2 и 3 раза обусловлено присутствием значительного количества (25 %) быстроразлагающихся нитро-нитрозоаминов (табл. 2).

Табл. 2. Активационные параметры разложения смесей октогена с нитро-нитрозоаминами

ВВ	Температурный диапазон, °С									
	200...230					230...250				
	E _a , кДж/моль	lgA, (с ⁻¹)	K · 10 ⁵ , с ⁻¹ (200°С)	η, % при 230 °С		E _a , кДж/моль	lgA, (с ⁻¹)	η, % при 250 °С		
				Расч.	Опыт.			Расч.	Опыт.	
ВДО	174	14,3	1,6	-	14	106	8,0	-	32	
ВДО+:										
1-НО	140	11,0	4,0	20	24	106	7,6	48	42	

2-НО	148	12,1	6,6	23	19	167	14,0	48	39
3-НТА	152	12,8	12,0	21	35	120	9,9	43	75
4-НТА	130	10,4	12,6	23	23	136	10,3	41	50
4-НА	131	10,9	31,0	20	56	131	10,9	41	78

Следовательно, ВДО и его нитрозоаналоги разлагаются независимо друг от друга. Параметры термораспада смесей октогена с производными тетраазадекалина зависят от вида функциональных групп в молекуле добавки. Соединение, содержащее только нитроаминные группы (4-НТА), не влияет на разложение октогена. Степень разложения смеси определяется суммарным разложением октогена и 4-НТА при данной температуре (табл. 2). В отличие от нитроамин 4-НТА, производные, содержащие нитрозогруппы, активны в процессе термораспада октогена. Так опытная степень разложения смеси «октоген + 3-НТА» превышает расчётную в 1,7 раза на обеих стадиях (табл. 2, рис. 3).

Рис. 3. Температура начала интенсивного разложения смесей ВДО с нитро-нитрозоаминами

Поскольку около 75% 3-НТА успевает разложиться до начала интенсивного разложения октогена, можно предположить, что продукты распада добавки, взаимодействуя с ВДО, ускоряют его распад.

При полной замене нитроаминных групп на нитрозоаминные (вещество 4-НА) активность нитрозосоединения увеличивается. Так, при одинаковом содержании нитрозоамин (25%), степень разложения смеси «октоген + 4-НА», на первой стадии значительно выше степени превращения смеси «октоген + 3-НТА» (56 и 35 %, соответственно). Опытная степень разложения смеси октогена с 4-НА превышает расчётную на первой стадии – в 2,8 раза, на второй – в 1,7 раза. По-видимому, в случае 4-НА увеличивается концентрация промежуточных продуктов его распада, активирующих разложение октогена. В результате, значительная часть октогена разлагается в низкотемпературном интервале, о чём свидетельствуют высокие опытные значения степеней разложения смеси октогена с 4-НА. Скорость разложения смеси ВДО с 4-НА примерно в 20 раз превышает скорость распада октогена (табл. 2). Доля

смеси, разложившаяся в области пониженных температур, зависит от содержания 4-НА (рисунок 4). При этом следует отметить, что опытная степень разложения значительно превышает расчётную во всем диапазоне концентраций 4-НА. Энергия активации термораспада снижается с ростом содержания нитрозоамин (рис. 5).

Рис. 4. Зависимость степени разложения смеси «ВДО+4-НА» от содержания 4-НА при 230 °C.

Рис. 5. Зависимость энергии активации разложения смеси «ВДО+4-НА» от содержания 4-НА

Поскольку измерение энергии активации было выполнено методом дифференциально-термического анализа, то данные, представленные в табл. 1 и 2, относятся не к отдельным элементарным стадиям, а к суммарному процессу – в основном к экзотермическим реакциям.

Каждая из этих реакций характеризуется своими активационными параметрами, и её вклад в суммарную скорость процесса зависит от температуры. В связи с этим, данные дифференциально-термического анализа не позволяют делать какие-либо предположения о механизме реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов ДТА, можно сделать следующие выводы:

1 Из ряда нитро-нитрозоаминов, рассмотренных в работе, вещества 3-НТА и 4-НА ускоряют термораспад октогена, в их присутствии t_{нир} октогена снижается на 70 °C;

2 Степень разложения бинарных смесей в диапазоне от 200 °С до 230 °С превышает расчётную в 1,7 раза в присутствии 3-НТА и в 2,8 раза в присутствии 4-НА;

Следует отметить, что активирующее действие указанных веществ установлено при высокой степени разбавления взрывчатых веществ инертным Al_2O_3 (в соотношении 1:1). Исходя из этого, можно предположить, что ускорение термораспада обусловлено взаимодействием октогена с газообразными продуктами распада нитро-нитрозоаминов.

Работа выполнена в рамках проекта № 0308-2021-0003 при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Степанов, Р.С., Круглякова Л.А., Пехотин К.В. Кинетика и механизм термораспада октогена с добавками купферонатов металлов // Физика горения и взрыва. 1999. Т.35, №3. с.52-56.
2. Степанов, Р.С., Круглякова Л.А., Пехотин К.В. Влияние солей пропионитрилнитрамина на термическое разложение октогена // Физика горения и взрыва. 2000. Т.36, №3. с.74-77.
3. Степанов, Р.С., Круглякова Л.А., Астахов А.М., Пехотин К.В. Влияние формиатов и оксалатов металлов на скорость распада октогена // Физика горения и взрыва. 2004. Т.40, №5. с.86-90
4. Oyumi, Y., Inokamik K., Yamazaki K. and Matsumoto K. Burning Rate Augmentation of BAMO Based Propellants// Propellants, Explosive, Pyrotechnics. 1994. V.19, p.180-186.
5. Popenko, E., Sergienko A., Sokolov E., Petrov D., Shandakov V., Zharinov Y., Lobanova A. Reaction of nitro-nitrosoamines with octogen in the course of thermal decomposition// High Energy Materials:

demilitarization and civil Applications. Summary of the International workshop NEMs-2004. Biysk. 2004. p126-127.

6. Андреев, К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. М.: оборонгиз, 1960. 596 с.

7. Андреев, К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966. 346 с.

8. Пилоян, Г.О. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1967. 320 с.

9. Корсунский, Б.Л., Киселева Л.Я., Гафуров Р.Г., Согомонян Е.М., Еременко Л.Т., Дубовицкий Ф.И.// Известия АН СССР. Сер. хим. 1974. с.1781-1792.

Попенко Елена Михайловна - кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры химической технологии энергонасыщенных материалов и продуктов Бийского технологического института (филиала) Алтайского государственного технического университета имени И.И. Ползунова (БТИ АлтГТУ), e-mail: emp@bti.secna.ru.

Сергиенко Алексей Викторович - кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии энергонасыщенных материалов и продуктов Бийского технологического института (филиала) Алтайского государственного технического университета имени И.И. Ползунова (БТИ АлтГТУ), e-mail: abc@bti.secna.ru.

Попов Виталий Олегович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии азотсодержащих соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)305850, e-mail. popovvo@inbox.ru.

Комов Виталий Николаевич – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории физико-химических основ создания энергонасыщенных конденсированных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)305850, e-mail: witalij-komov@mail.ru.

NON-ISOTHERMAL KINETICS OF SOLID-PHASE DECOMPOSITION OF MIXTURES OF OCTOGEN WITH NITRO-NITROZOAMINES

V.O. Popov¹, V.N. Komov¹, E.M. Popenko^{2,3}, A.V. Sergienko²

¹Federal State Budgetary Institution of Science Institute for Problems of Chemical and Energy Technologies of the Russian Academy of Sciences

²Biysk Technological Institute (branch) of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education "Altai State Technical University named after I.I. Polzunova "

³Joint Stock Company "Federal Research and Production Center "Altai"

The formal-kinetic characteristics of the thermal decomposition of nitro-nitrosoamines and their mixtures with HMX have been determined. The decomposition reaction of nitroso analogs of HMX and nitro-nitroso derivatives of tetraazadecalin is characterized by a lower activation energy compared to HMX, and proceeds at a higher rate. The analysis of the activation parameters of the thermal decomposition of the mixtures was carried out, the activating effect of the nitroso derivatives of tetraazadecalin on the decomposition of HMX was established.

Key words: Octogen, thermal decomposition, activation energy.

REFERENCES

1. Stepanov, R.S., Kruglyakova L.A., Pekhotin K.V. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of HMX with additions of metal cupferonates. // Physics of Combustion and Explosion. 1999. Vol. 35, No. 3. p.52-56.
2. Stepanov, R.S., Kruglyakova L.A., Pekhotin K.V. The influence of propionitrile nitramine salts on the thermal decomposition of HMX. // Physics of Combustion and Explosion. 2000. Vol. 36, No. 3. p. 74-77.
3. Stepanov, R.S., Kruglyakova L.A., Astakhov A.M., Pekhotin K.V. Influence of metal formates and oxalates on the rate of decomposition of HMX. // Physics of Combustion and Explosion. 2004. Vol. 40, No. 5. p.86-90
4. Oyumi, Y., Inokamik K., Yamazaki K. and Matsu-moto K. Burning Rate Augmentation of BAMO Based Propellants // Propellants, Explosive, Pyrotechnics. 1994. V. 19, p. 180-186.
5. Popenko, E., Sergienko A., Sokolov E., Petrov D., Shandakov V., Zharinov Y., Lobanova A. . Reaction of nitro-nitrosoamines with octogen in the course of thermal decomposition // High Energy Materials: demilitarization and civil Applications. Summary of the International workshop HEMs-2004. Biysk. 2004. p126-127.
6. Andreev, K.K., Belyaev A.F. Explosives theory. Moscow: oborongiz, 1960.596 p.
7. Andreev, K.K. Thermal decomposition and combustion of explosives. M.: Nauka, 1966.346 p.
8. Piloyan, G.O. Introduction to the theory of thermal analysis. M.: Nauka, 1967.320 p.
9. Korsunsky, B.L., Kiseleva L.Ya., Gafurov R.G., Sogomonyan E.M., Eremenko L.T., Dubovitsky F.I.// Izvestiya AN SSSR. Ser. chem. 1974. p. 1781-1792.

Popov Vitaliy Olegovich – Candidate of Engineering Senior Researcher assistant of the laboratory of chemistry of nitrogen-containing compounds, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel. (3854)305850, e-mail. popovvo@inbox.ru.

Komov Vitaliy Nikolaevich – postgraduate, junior research assistant of the laboratory of Physicochemical Bases of Energetic Condensed Systems, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel. (3854)305850, e-mai: witalij-komov@mail.ru.

Popenko Elena Mikhailovna - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Chemical Technology of Energy-Saturated Materials and Products of the Biysk Technological Institute (branch) of the Altai State Technical University named after I.I. Polzunova, (AltSTU), e-mail: emp@bti.secna.ru.

Sergienko Aleksey Viktorovich - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Technology of Energy-Saturated Materials and Products of the Biysk Technological Institute (branch) of the Altai State Technical University named after V.I. I.I. Polzunova, (AltSTU), e-mail: abc@bti.secna.ru.