

УДК 530.46:534/221.2

СВЯЗЬ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ К УДАРУ С РЕАКЦИЕЙ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

© 2022 г. Г. М. Назин¹, Б. Л. Корсунский^{1,2}, А. И. Казаков^{1,*}, А. В. Набатова¹, Н. Г. Самойленко¹

Представлено академиком РАН Ю.М. Михайловым 21.04.2022 г.

Поступило 26.04.2022 г.

После доработки 09.06.2022 г.

Принято к публикации 17.06.2022 г.

На примере 14 соединений, представляющих основные классы взрывчатых веществ и содержащих в своем составе Н, С, N и О, показано, что чувствительность к удару коррелирует с критической температурой самовоспламенения очага $T_{кр}$, которая, в свою очередь, определяется кинетическими параметрами и тепловым эффектом реакции разложения. При этом скорость реакции является доминирующим фактором, на фоне которого влияние на чувствительность теплофизических свойств соединений и удельного коэффициента трения становится малозаметным.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, чувствительность к удару, реакция термического разложения

DOI: 10.31857/S2686953522700091

Установление связи чувствительности взрывчатых веществ (ВВ) к механическим воздействиям с их строением является актуальной, но до сих пор все еще не решенной проблемой. Высказанная еще в первой половине прошлого века наиболее обоснованная гипотеза о тесной связи чувствительности со скоростью реакции термического разложения [1] не получила развития главным образом из-за недостатка надежных данных по кинетике реакции разложения. В предлагаемой работе проведен детальный анализ этой темы, выполненный на основе достоверных значений кинетических параметров реакции разложения.

Согласно тепловой теории чувствительности [2] возбуждение взрыва при ударном воздействии протекает в две последовательные стадии. Сначала в результате трения частиц при неупругой деформации образца возникают “горячие точки” – микроскопические очаги, разогретые до температур порядка 1000 К. Разогрев зависит от таких свойств, как предел прочности на сдвиг $\sigma_{пр}$ и теплоемкость вещества c_p . С реакцией разложения

этот этап связан слабо. Однако само наличие первого этапа предполагает, что реакция разложения должна протекать в твердой фазе. Вторая стадия инициирования заключается в самовоспламенении очага, нагретого до критической температуры $T_{кр}$. Единственной причиной самовоспламенения является экзотермическая реакция термического разложения, поэтому именно на этой стадии можно ожидать проявления связи реакции с чувствительностью.

Для проведения анализа отобрано 14 соединений, для которых имеются надежные данные как по чувствительности [3, 4], так и по кинетике реакции разложения [5] (табл. 1). Все эти вещества представляют собой вторичные ВВ разных классов и, в основном, содержащих в своем составе Н, С, N и О. В качестве меры чувствительности использовано давление сжатия образца $P_{кр}$ (определенное методом снятия боковой поддержки [3]), которое соответствует верхнему пределу чувствительности вещества. Значения $P_{кр}$ для выбранных соединений взяты из [4]. За меру реакционной способности принята критическая температура очагового самовоспламенения $T_{кр}$, которая однозначно определяется кинетическими параметрами E и Z и тепловым эффектом реакции разложения $Q_{разл}$ в твердой фазе.

Энергия активации $E_{ТВ}$ в большинстве случаев не известна. Однако, используя полуэмпирическую модель “расплавленной клетки”, развитую для мономолекулярных реакций в твердой фазе [6], $E_{ТВ}$ с удовлетворительной точностью можно рассчитать по формуле:

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Таблица 1. Физико-химические характеристики ВВ

Соединение	$T_{пл}, K$	$\rho, г см^{-3}$	$c_p, Дж (г град)^{-1}$	$Q_{макс}, кДж г^{-1}$	$Q_{разл}, кДж г^{-1}$	$Q_{пл}, кДж моль^{-1}$	$\Delta E, кДж моль^{-1}$	$E_{ж}, кДж моль^{-1}$
1, 1,3,5-Триамино-2,4,6-тринитробензол (ТАТБ)	623	1.987	1.25	4.97	3.98	—	—	—
2, Тротил	355	1.65	1.46	5.80	2.09	17.5	11.6	194.6
3, 5-Амино-4,6-динитробензофуросан	573	1.91	1.25	6.01	4.81	32.1	21.4	154.0
4, Пикриновая кислота	395	1.767	1.09	5.65	4.19	12.5	8.4	161.1
5, Гексоген	477	1.816	1.26	6.80	2.54 [7]	34.5	23.0	164.5
6, Тетрил	402	1.73	0.94	6.35	2.09	17.0	11.3	150.7
7, Октоген	553	1.90	1.05	6.78	2.32 [7]	31.4	20.4	171.6
8, Пентаэритриттетранитрат (ТЭН)	414	1.78	1.14	6.94	6.91	43.9	29.3	163.2
9, Бензотрифуроксан	471	1.90	1.25	6.99	5.59	26.4	17.6	173.7
10, Бис-(тринитроэтил)-нитрамин	369	1.96	1.25	5.46	4.35	37.7	25.1	153.6
11, 1,1,1,3,6,8,8,8-Окта-нитро-3,6-диазаоктан	445	1.88	1.25	7.29	5.83	25.1	16.7	174.5
12, Гексанитрогекса-азаизовюрцитан	481	2.04	1.25	6.94	4.60	26.8	17.9	151.9
13, Фуразано-тетразиндиоксид	386	1.84	1.25	8.10	1.82	21.8	14.5	168.7
14, Бис(дифтораминодинитроэтил)-нитрамин	375	2.04	1.25	6.55	4.72	40.4	26.9	153.6

$$E_{ТВ} = E_{ж} + 2Q_{пл}/3, \quad (E_s = E_{лиг} + 2Q_m/3),$$

где $E_{ж}$ – энергия активации разложения в жидкой фазе, а $Q_{пл}$ – теплота плавления соединения. Если скорость реакции не зависит от полярности среды, то, в случае необходимости, $E_{ж}$ можно заменить на данные, полученные в инертных растворителях или газовой фазе. Отметим также, что предэкспоненциальный множитель Z для реакции, идущей в объеме кристалла, при фазовом переходе “жидкость–твердое” не изменяется.

Значения $Q_{пл}$ для низкоплавких соединений **2, 4, 6, 8, 10, 14** (табл. 1) найдены экспериментально, для остальных веществ они рассчитаны по формуле, рекомендуемой в справочной литературе: $Q_{пл} = 56T_{пл}$ (Дж моль⁻¹). Тепловой эффект $Q_{разл}$ для ключевых соединений **2, 4–8** измерен калориметрическим методом или взят из литературы [7], для остальных соединений можно принять $Q_{разл} = 0.8Q_{макс}$, где $Q_{макс}$ – максимальная теплота взрыва, соответствующая превращению вещества в H₂O, N₂, CO₂ и C. Полученные данные приведены в табл. 1.

Критические условия очагового самовоспламенения [2, 8] имеют вид:

$$r^2 \rho Q_{разл} Z e^{-E/RT_{кр}} / \lambda RT_{кр}^2 = 22.5, \quad (1)$$

а период индукции выражается формулой

$$\tau_{инд} = c_p RT_{кр}^2 e^{E/RT_{кр}} / Q_{разл} EZ, \quad (2)$$

где r – радиус очага, ρ – плотность вещества, λ – теплопроводность, $R = 8.314$ Дж (моль К)⁻¹ – газовая постоянная. В [2, 9] показано, что $\tau_{инд} = 1 \times 10^{-5}$ с. Используя данные по c_p , ρ и λ , приведенные в [2, 3], по формулам (1) и (2) были рассчитаны $T_{кр}$ для реакции в твердой фазе (а также размер очага, константа скорости начальной стадии распада $k_1 = Z \exp(-E/RT_{кр})$ и объемная мощность теплового потока $W_{кр} = \rho Q_{разл} k_1$ в критических условиях (табл. 2).

Оказалось, что критический размер очага у всех веществ изменяется в очень узком интервале, $r \approx 3 \times 10^{-4}$ см. Константа скорости k_1 при $T_{кр}$ и тепловой поток $W_{кр}$ меняются в ограниченных пределах и могут быть охарактеризованы средними значениями $k_1 = 1.24 \times 10^3$ с⁻¹ и $W_{кр} = 8.2 \times 10^6$ Вт см⁻³ с относительной погрешностью 60 и 35% соответственно.

Разброс k_1 связан, в основном, с ошибкой определения $E_{ТВ}$ и необходимостью экстраполяции k_1 на высокие температуры. Отклонение от среднего значения k_1 при $T_{кр}$ не превышает двух раз, что даже при верхних значениях $T_{кр}$ находится в пределах ошибки измерения $E_{ТВ}$ (8 кДж моль⁻¹). Можно полагать, что реальные величины k_1 группируются возле среднего значения и поэтому вещества отличаются между собой только по температуре, при которой это значение k_1 достигается. Отметим, что ошибка, допущенная при определении k_1 , переходит и на $T_{кр}$. При этом она много-

Таблица 2. Кинетические параметры и характеристики веществ в критических условиях (номера соединений соответствуют табл. 1)

Соединение	$E_{\text{ТВ}},$ кДж моль ⁻¹	$\lg Z, \text{с}^{-1}$	$T_{\text{кр}}, \text{К}$	$T_{\text{Iкр}}, \text{К}$	$k_1 \times 10^{-3},$ с ⁻¹ при $T_{\text{кр}}$	$W_{\text{кр}} \times 10^{-3},$ кВт см ⁻³	$r \times 10^4, \text{см}$	$P_{\text{кр}}, \text{кбар}$
1	172.5	11.6	1122	—	3.71	13.8	3.02	12.5
2	206.2	12.9	1156	1031	1.34	12.9	3.06	10.6
3	175.4	11.5	1123	945	0.63	14.0	3.08	10.1
4	169.4	11.7	1053	962	1.99	10.2	3.43	9.5
5	187.5	14.3	865	740	0.95	7.53	3.15	8.2
6	162.0	13.8	798	701	0.63	5.2	3.74	8.0
7	192.0	14.8	887	734	3.16	6.7	3.37	7.1
8	192.5	15.6	774	652	0.45	5.2	3.34	6.6
9	191.5	14.3	870	782	0.66	7.8	3.08	5.6
10	178.7	15.5	737	625	0.69	6.1	3.06	5.2
11	191.2	16.9	702	633	0.38	5.0	3.11	5.1
12	169.8	15.6	701	608	0.89	6.0	3.00	3.7
13	183.4	18.2	633	556	1.26	7.7	3.00	3.4
14	180.4	15.5	742	621	9.63	6.3	3.01	3.1

кратно уменьшается, т.к. в выражении, связывающем $T_{\text{кр}}$ с k_1 , константа скорости стоит под знаком логарифма. При изменении энергии активации на 8 кДж моль⁻¹ $T_{\text{кр}}$ изменяется на 50 градусов, что составляет 5–10% от абсолютной величины $T_{\text{кр}}$.

Разброс по $W_{\text{кр}}$ имеет, хотя бы частично, физическое обоснование. Все ВВ, содержащие в своем составе Н, С, N и О, обладают теплофизическими свойствами, которые сами изменяются в небольших пределах. Отклонение c_p и λ от средних величин не превышает 20%. Поэтому для зажигания любых ВВ требуется примерно одинаковая мощность теплопритока. Используя средние значения $W_{\text{кр}}$, можно получить простую и наглядную формулу для приближенного вычисления $T_{\text{кр}}$:

$$T_{\text{кр}} = E/2.3R(\lg Z + \lg \rho + \lg Q_{\text{разл}} - 6.9). \quad (3)$$

Значения $T_{\text{кр}}$, вычисленные по уравнениям (2) или (3), отличаются незначительно.

Между $P_{\text{кр}}$ и $T_{\text{кр}}$ существует корреляционная связь (рис. 1):

$$P_{\text{кр}} (\text{кбар}) = (-6.0 \pm 1.7) + (0.015 \pm 0.002)T_{\text{кр}} (\text{К}). \quad (r = 0.91)$$

Если провести расчет $T_{\text{кр}}$, используя вместо $E_{\text{ТВ}}$ и $Q_{\text{разл}}$ более точные и легче определяемые величины $E_{\text{ж}}$ и $Q_{\text{макс}}$, то $T_{\text{кр}}$ (в табл. 2 обозначена как $T_{\text{Iкр}}$) уменьшается, но корреляционная зависимость при этом сохраняется на таком же высоком уровне.

$$P_{\text{кр}} (\text{кбар}) = (-4.4 \pm 1.7) + (0.015 \pm 0.002)T_{\text{Iкр}} (\text{К}) \quad (r = 0.90). \quad (4)$$

Признавая зависимость $P_{\text{кр}}$ от $T_{\text{Iкр}}$ универсальной, корреляцию (4) можно рекомендовать для оценки относительной чувствительности новых соединений. В этом случае $T_{\text{Iкр}}$ можно вычислить по уравнению (3), принимая во внимание, что для жидкофазных реакций $\lg W_{\text{кр}} = 6.6$. Даже при приближенной оценке этих параметров и $T_{\text{Iкр}}$ возможно разделение соединений на три категории:

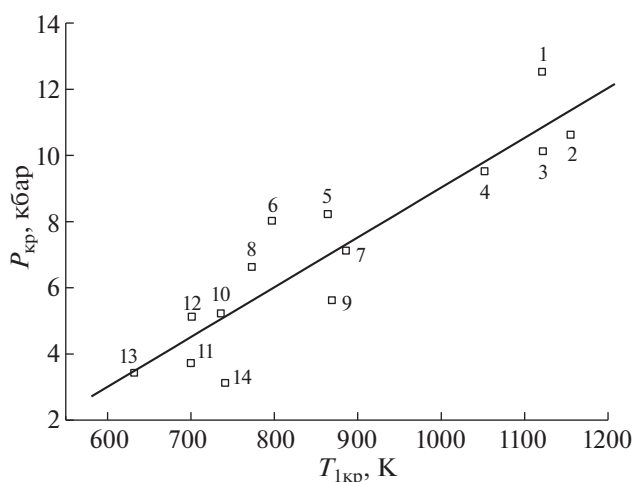


Рис. 1. Корреляция критического давления возбуждения взрыва с критической температурой. Номера точек соответствуют номерам соединений в табл. 1.

малочувствительные ВВ, имеющие $P_{кр} > 10$ кбар, высокочувствительные с $P_{кр} < 5$ кбар и обладающие средней чувствительностью с $P_{кр} = 6-10$ кбар.

Учитывая доминирующую роль реакции разложения, можно предположить, что описанные в литературе корреляции $P_{кр}$ с энергетическими показателями соединений, такими как максимальная объемная теплота взрыва $\rho Q_{макс}$ [3] или кислородный баланс (КБ) [10, 11], существуют только в тех случаях, когда сами эти показатели коррелируют с $T_{кр}$. Если построить зависимость $P_{кр}$ от $\rho Q_{макс}$ для всех соединений **1–14**, то получается корреляция:

$$P_{кр} = (24.4 \pm 3.4) - (1.4 \pm 0.3)\rho Q_{макс} \quad (5)$$

с коэффициентом корреляции $r = 0.87$. Примерно такая же связь с $\rho Q_{макс}$ наблюдается и для $T_{кр}$:

$$T_{кр} = (1850 \pm 240) + (80 \pm 20)\rho Q_{макс} \quad (r = 0.77).$$

Однако, если из зависимости (5) убрать заметно выпадающие точки и провести сопоставление $P_{кр}$ с $\rho Q_{макс}$ по соединениям **1, 2, 5, 7, 11–13**, то получится линейная зависимость:

$$P_{кр} = (27.9 \pm 2.3) - (1.7 \pm 0.2)\rho Q_{макс} \quad (r = 0.97).$$

Одновременно повышается коэффициент корреляции для зависимости $T_{кр}$ от $\rho Q_{макс}$:

$$T_{кр} = (2120 \pm 90) + (100 \pm 7)\rho Q_{макс} \quad (r = 0.99).$$

Для группы мощных ВВ зависимость $T_{кр}$ от $\rho Q_{макс}$ или КБ является не случайной. Повышение мощности ВВ достигается путем компактного насыщения молекул группами NO_2 или другими эксплозифорными группами. Находясь в α - или β -положениях относительно реакционного центра, эти группы, как электроотрицательные заместители, влияют на скорость реакции. Отсюда и возникает зависимость $\rho Q_{макс}$ или КБ от реакционной способности. Очевидно, однако, что эта зависимость является возможной, но не обязательной. Если нитрогруппа вводится вдали от реакционного центра, то $Q_{макс}$ и КБ будут расти, а скорость реакции не изменится, при этом не будет изменяться и $P_{кр}$. Многочисленные примеры постоянства чувствительности в широком диапазоне изменения КБ можно найти в работе [10]. Встречаются также и случаи увеличения чувствительности при снижении энергетики соединений [12]. Это происходит из-за полной потери связи между $Q_{макс}$ и скоростью реакции. Например, при последовательном введении в молекулу симметричного тринитробензола одной, двух или трех групп ОН происходят одновременное уменьшение теплосодержания [12] и рост скорости реакции разложения [5]. В результате при снижении $Q_{макс}$ чувствительность не снижается, а растет.

Необходимо отметить, что хорошая корреляция $P_{кр}$ с $T_{кр}$ может наблюдаться только в том случае, если первая стадия инициирования у всех веществ будет протекать в одинаковых условиях, т.е. предел прочности на сдвиг $\sigma_{пр}$ у всех веществ будет примерно одинаковым. По-видимому, такое постоянство $\sigma_{пр}$ имеет место для большинства соединений, имеющих в своем составе Н, С, N и О. Во всяком случае, изменение $\sigma_{пр}$ в этом ряду не приводит к заметному искажению корреляционных соотношений между $P_{кр}$ и $T_{кр}$.

Тем не менее вопрос о влиянии $\sigma_{пр}$ на $P_{кр}$ соединений, содержащих в своем составе Н, С, N и О, заслуживает более детального рассмотрения. По данным, приведенным в [2], в ряду: тротил, пикриновая кислота, тетрил, ТЭН, гексоген, октоген – значения $\sigma_{пр}$ равны 40, 52, 53, 60, 82, 125 МПа соответственно. Отклонение октогена от других соединений по величине $\sigma_{пр}$ следует признать значительным. Возможно, что именно из-за повышенного $\sigma_{пр}$ октоген имеет более высокую чувствительность, чем гексоген, хотя по величине $T_{кр}$ эти соединения отличаются мало. В [2] отмечается также, что $\sigma_{пр}$ увеличивается с ростом температуры плавления и может зависеть от строения соединений. Самым важным свойством, влияющим на $\sigma_{пр}$, является пластичность материала. Аномально высокое значение $P_{кр}$ у ТАТБ (**1**) может быть связано с тем, что это вещество, имея слоистое строение кристаллов [13], обладает определенной пластичностью и, следовательно, пониженным $\sigma_{пр}$.

В свете полученных результатов можно признать, что чувствительность соединений, содержащих в своем составе Н, С, N и О, т.е. практически всех реальных ВВ, определяется, в основном, их реакционной способностью, лучшим критерием которой является критическая температура очагового самовоспламенения $T_{кр}$. Полезным свойством, снижающим чувствительность, является также пластичность кристаллов.

Описанные в литературе корреляции чувствительности с энергетическими показателями соединений существуют только в тех случаях, когда сами эти показатели коррелируют с $T_{кр}$.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по темам государственного задания, №№ госрегистрации АААА-А19-119101690058-9, АААА-А19-119120690042-9 и АААА-А21-121011990037-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холеев Н.А. Чувствительность взрывчатых веществ к удару. М.: Машиностроение, 1974. 136 с.

2. *Афанасьев Г.Т., Боболев В.К.* Инициирование твердых взрывчатых веществ ударом. М.: Наука, 1968. 174 с.
3. *Афанасьев Г.Т., Пепекин В.И.* // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 6. С. 70–77.
4. *Пепекин В.И., Корсунский Б.Л., Денисаев А.А.* // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44. № 5. С. 101–105.
5. *Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1996. 223 с.
6. *Манелис Г.Б., Назин Г.М., Прокудин В.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 11. С. 1417–1424.
7. *Hall P.G.* // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 556–562.
<https://doi.org/10.1039/TF9716700556>
8. *Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Гонтковская В.Т.* // ДАН. 1963. Т. 148. № 2. С. 380–387.
9. *Дубовик А.В.* // ДАН. 1986. Т. 286. № 2. С. 377–380.
10. *Kamlet M.J., Adolph H.G.* Some comments regarding the sensitivities, thermal stabilities, and explosive performance characteristics of fluorodinitromethyl compounds // Proceedings of the 7th Symposium (International) on Detonation. Niapolis, Maryland, 1981. V. I. P. 84–92.
11. *Kamlet M.J., Adolph H.G.* // Propellents, Explos., Pyrotech. 1979. V. 4. № 2. P. 30–34.
<https://doi.org/10.1002/prep.19790040204>
12. *Нестеренко Д.А., Гаранин В.А., Казаков А.И., Корепин А.Г., Романова Л.Б.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 10. С. 46–57.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X14100094>
13. *Cady H.H., Larson A.C.* // Acta Cryst. 1965. V. 18. № 3. P. 485–496.
<https://doi.org/10.1107/s0365110x65001>

THE RELATIONSHIP OF THE SENSITIVITY OF EXPLOSIVES TO IMPACT WITH THE REACTION OF THERMAL DECOMPOSITION

G. M. Nazin^a, B. L. Korsunskiy^{a,b}, A. I. Kazakov^{a,#}, A. V. Nabatova^a, and N. G. Samoylenko^a

^a*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation*

^b*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: akazakov@icp.ac.ru*

Presented by Academician of the RAS Yu.M. Mikhailov 21 April 2022.

Using the example of 14 compounds representing the main classes of explosives having in their composition H, C, N O, it is shown that the sensitivity to impact correlates with the critical temperature of spontaneous ignition of the focus T_{cr} , which, in turn, is determined by the kinetic parameters and the thermal effect of the decomposition reaction. At the same time, the reaction rate is the dominant factor, against which the influence on the sensitivity of the thermophysical properties of compounds and the specific coefficient of friction becomes little noticeable.

Keywords: Explosives, sensitivity to impact, reaction of thermal decomposition