

УДК 544.454:662+536.66

КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА ОЧАГОВОГО САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ К УДАРУ

Г. М. Назин, А. И. Казаков, Н. Г. Самойленко

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, 142432 Черноголовка, akazakov@icp.ac.ru

Для набора веществ, представляющего все основные классы взрывчатых соединений, проанализирована связь критической температуры самовоспламенения, вычисленной с использованием максимальной теплоты взрыва и кинетических параметров (энергии активации и предэкспоненциального множителя) реакции разложения в жидкой фазе, с показателем чувствительности h_{50} . Найденное корреляционное уравнение может быть использовано для прогнозирования чувствительности новых соединений. Проанализирована связь чувствительности соединений с их строением.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, чувствительность к удару, критическая температура самовоспламенения, корреляционные соотношения, прогноз чувствительности.

DOI 10.15372/FGV2024.9464

EDN JPUGAY

ВВЕДЕНИЕ

Чувствительность к механическим воздействиям является одним из самых распространенных видов чувствительности, влияющих на безопасность производства и применения взрывчатых веществ (ВВ). Поэтому установление связи чувствительности к удару со строением вещества является актуальной задачей прикладного типа.

Теория чувствительности ВВ к удару, в обобщенном виде изложенная в монографиях [1, 2], разделяет процесс возникновения взрыва на несколько последовательно протекающих стадий и сопровождает это деление детальным описанием физико-химических процессов, протекающих на каждой из этих стадий. Все это значительно облегчает решение сформулированной выше проблемы.

На первой стадии в результате трения частиц при неупругой деформации образца в нем возникают горячие точки — микроскопические очаги, нагретые до высоких температур. Разогрев зависит прежде всего от таких свойств ВВ, как предел прочности на сжатие σ_{lim} (пропорциональный коэффициенту внутреннего трения вещества), теплоемкость (c) и теплопроводность (λ) ВВ. В то же время, как показано в [1], в ряду вторичных ВВ состава HCNO, представляющих большинство реальных ВВ, предел на сжатие σ_{lim} изменяется сравнительно мало — отклонение от средней величины (75 МПа) не превышает 40 %. В еще более узких пределах меняются теплофизические свойства ВВ. Средние значения $c = 1.25$ Дж/(г · град), $\lambda = 10^{-3}$ Дж/(см · с · град). При этом в обоих случаях максимальное отклонение от средней величины редко превышает 20 % [1]. По этой причине можно ожидать, что при одинаковом ударном воздействии разогрев всех веществ будет примерно одинаковым. Поэтому наблюдающаяся в опыте сильная зависимость чувствительности от строения вещества не может быть объяснена процессом разогрева. С реакцией разложения первая стадия связана слабо. Однако само наличие этой стадии предполагает, что реакция разложения должна протекать в твердой фазе.

Вторая стадия заключается в самовоспламенении и взрыве очагов, нагретых на этой стадии до критической температуры самовоспламенения T_{cr} . Единственной причиной самовоспламенения является экзотермическая реакция разложения, поэтому именно на этой стадии следует ожидать проявления связи чувствительности с реакцией разложения, скорость которой, в свою очередь, сильно зависит от строения вещества.

Корректное решение задачи об очаговом взрыве дано в [3]. Ввиду микроскопических размеров очага, распределение температуры в нем исключается, очаг задается П-образным профилем температуры и критерий подобия Био при решении задачи не используется. Для критических условий самовоспламенения и периода индукции τ_{ind} получены выражения

$$r^2 E \rho Q_{dec} Z \exp(-E/RT_{cr}) / \lambda R T_{cr}^2 = 12.1 [\ln E(T_{cr} - T_0) / R T_{cr}^2]^{0.6}, \quad (1)$$

$$\tau_{ind} = c R T_{cr}^2 \exp(E/RT_{cr}) / Q_{dec} E Z. \quad (2)$$

Здесь r — радиус очага, ρ — плотность вещества, Q_{dec} — тепловой эффект реакции разложения на единицу массы, E — энергия активации, Z — предэкспоненциальный множитель, R — газовая постоянная, T_0 — начальная температура очага.

В работе [3] также установлено, что при тепловом напоре $E(T_{cr} - T_0) / R T_{cr}^2 > 10$ (условие, которое выполняется для всех ВВ) период индукции τ_{ind} имеет постоянное значение. Значение τ_{ind} при копровых испытаниях, найденное в расчетно-теоретической работе [4], составляет около 10 мкс. От природы вещества период индукции зависит слабо [2]. Для вычисления T_{cr} по (2) в [1] рекомендовано использовать $\tau_{ind} = 10^{-5}$ с.

Отметим, что в формулу (1) входят две важные величины, связанные с реакцией разложения: константа скорости $k_1 = Z \exp(-E/RT_{cr})$, которая описывает самую раннюю (до 1 %) мономолекулярную стадию распада [1], и отнесенная к единице объема мощность теплового потока $W_{cr} = \rho Q_{dec} k_1$, от которой зависят скорость роста температуры очага и его самовоспламенение. Таким образом, критическое условие очагового взрыва прямо связано с тепловыми и кинетическими характеристиками реакции разложения. При этом лучшим показателем реакции, отражающим ее влияние на чувствительность, является критическая температура T_{cr} , связанная по (2) с E , Z и Q_{dec} . Существование фундаментальной связи чувствительности со скоростью термораспада ВВ в очагах взрыва было предсказано в теоретической работе [5].

Вообще говоря, гипотеза о тесной связи чувствительности со скоростью реакции термического разложения была высказана еще в начале 1940-х годов (см. [6]). В основе этой гипотезы лежит тот непреложный факт, что все без исключения взрывчатые свойства вещества обусловлены протеканием экзотермической реакции разложения. Однако, несмотря на столь веское обоснование, эта гипотеза длительное время не имела экспериментального подтверждения, главным образом из-за недостатка надежных данных по кинетике реакции разложения и практически полного отсутствия данных по тепловому эффекту этих реакций. В работе [7], воспользовавшись возможностью вычисления T_{cr} по уравнению (2) при $\tau_{ind} = 10^{-5}$ с, были найдены значения T_{cr} для 14 вторичных ВВ разных классов. При этом в соответствии с требованиями, заложенными в тепловой теории, расчет был сделан с использованием значений E , Z и Q_{dec} , полученных для реакции разложения в твердой фазе. Установлено, что интервал изменения T_{cr} для всех реальных ВВ составляет $550 \div 1200$ К и существует хорошая корреляционная связь между T_{cr} и критическим давлением взрыва p_{cr} [8]. В [7] было также показано, что если провести расчет T_{cr} , используя вместо труднодоступных E_{sol} и Q_{dec} более точные и легче определяемые E_{liq} и Q_{max} (E_{sol} , E_{liq} — энергия активации реакции разложения соответственно в твердой и жидкой фазах, Q_{max} — максимальная теплота взрыва, соответствующая превращению исходного вещества в H_2O , CO_2 , N_2 и графит), то абсолютные значения T_{cr} уменьшатся

на $50 \div 100$ K, но корреляционная зависимость между p_{cr} и T_{cr} при этом сохранится на таком же высоком уровне. Критическую температуру, вычисленную с использованием Q_{max} и кинетических параметров реакции в жидкой фазе, можно рекомендовать для широкого использования, особенно если иметь в виду возможность прогнозирования чувствительности по кинетическим данным. При этом целесообразно также заменить p_{cr} на более точный показатель чувствительности h_{50} (высота падения груза массой 2.5 кг, обеспечивающая 50 % взрывов), который определяется на копрах с переменной высотой сбрасывания груза и является в настоящее время наиболее распространенным в мировой практике показателем чувствительности ВВ к удару [9].

Цель данной работы состоит в проверке наличия корреляционной связи между h_{50} и T_{cr} , вычисленной с использованием E_{liq} и Q_{max} , и возможности использования этой связи для оценки чувствительности новых соединений. Проведено также сопоставление T_{cr} с частотой взрывов f , определенной по ГОСТ-4545-88 (груз 10 кг, высота сбрасывания груза 25 см).

ВЫЧИСЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Несмотря на большое число экспериментальных данных по чувствительности и кинетике реакций разложения ВВ, лишь для 14 соединений оказалось возможным сопоставить T_{cr} с h_{50} , а сравнение T_{cr} с f допускают только 12 соединений.

В табл. 1 приведены взятые из литературы кинетические характеристики и данные, необходимые для вычисления T_{cr} выбранных соединений. Значения Q_{max} в этой таблице взяты из [10, 11]. Как и в работе [7], для повышения точности вычисления T_{cr} по (2) в табл. 1 включены только те соединения, у которых экспериментальная ошибка определения E не больше 8 кДж/моль. При соблюдении этого условия ошибка, допущенная при вычислении T_{cr} по (2), не превышает 5 %.

В табл. 2 представлены критическая температура T_{cr} , кинетические и тепловые характеристики реакций, а также показатель чувствительности h_{50} и частота взрывов f для соединений, приведенных в табл. 1. Значения h_{50} взяты из [9], f — из [11].

Из табл. 2 видно, что константа скорости k_1 и объемная мощность теплового потока W при критической температуре для всех веществ примерно одинаковы и могут быть охарактеризованы средними величинами $\langle k_1 \rangle = 675 \pm 165 \text{ с}^{-1}$ и $\langle W_{cr} \rangle = (5.5 \pm 0.5) \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^3$. Небольшой интервал (в пределах одного порядка) изменения k_1 при T_{cr} ранее был предсказан в работе [5].

Приближенные равенства $k_1 = Z \exp(-E/RT_{cr}) = 675 \text{ с}^{-1}$ и $W_{cr} = \rho Q_{max} k_1 = 5.5 \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^3$ можно использовать для вычисления T_{cr} :

$$T_{cr} = E/2.3R (\lg Z - 2.83), \quad R = 8.314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{град)}, \quad (3)$$

$$T_{cr} = E/2.3R (\lg Z + \lg(\rho Q_{max}) - 6.74). \quad (4)$$

Точность вычисления T_{cr} по (3) и (4) примерно одинаковая. Однако уравнение (3) имеет более широкие перспективы практического использования из-за отсутствия в нем параметра Q_{max} , для вычисления которого нужно знать энтальпию образования вещества. Необходимо отметить, что уравнения (3) и (4) получены для набора веществ, представленного в табл. 1. При расширении или сокращении этого набора средняя величина $\langle k_1 \rangle$ будет изменяться. Но это мало отразится на значении T_{cr} , вычисляемой по уравнению (3), так как $\langle k_1 \rangle$ стоит в (3) под знаком логарифма. Так, изменение среднего значения $\langle k_1 \rangle$ в два раза приведет к изменению T_{cr} всего на $10 \div 15$ K.

В табл. 2 приведены для сравнения значения T_{cr} , вычисленные по уравнению (3), и значения T_{cr} , найденные по (2) с заменой, как указано выше, E на E_{liq} и Q_{dec} на Q_{max} . Самое большое расхождение между ними наблюдается для ТНТ и ЭДНА (на 10 и 20 % соответственно). В остальных случаях эта разница не превышает $2 \div 3$ %.

Таблица 1

Тепловые и кинетические характеристики веществ с известной чувствительностью

№ п/п	Соединение и его обозначение, принятое в [12]	ρ , г/см ³	c , $\frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{град}}$	Q_{max} , кДж/г	ρQ_{max} , $\frac{\text{кДж}}{\text{см}^3}$	E , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\lg(Z, \text{с}^{-1})$
1	Тринитротолуол (ТНТ)	1.65	1.46	5.43	8.99	144.4 [13]	9.3
2	Тринитромезитилен	1.48	1.25	4.96	7.34	185.0 [13]	12.3
3	Пикриновая кислота (ПК)	1.76	1.09	5.64	8.75	161.1 [14]	11.5
4	Тринитроксиллол	1.60	1.25	5.13	8.21	143.9 [13]	11.4
5	1,1-диамино-2,2-динитроэтилен (FOX-7)	1.85	1.25	5.65	10.64	149.0 [15]	11.9
6	Бензотрифуроксан (БТФ)	1.90	1.25	7.00	13.28	173.2 [16]	13.8
7	O ₂ NHNCH ₂ CH ₂ NHNO ₂ (ЭДНА)	1.75	1.25	5.30	9.27	136.9 [17]	12.0
8	Гексоген	1.816	0.94	6.82	12.38	166.2 [16]	14.3
9	Октоген	1.90	1.05	6.82	12.96	171.6 [16]	14.8
10	Тетрил	1.73	1.26	5.96	10.35	150.7 [16]	13.8
11	(NO ₂) ₃ CCH ₂ OCH ₂ OCH ₂ C(NO ₂) ₃	1.70	1.25	5.62	9.55	171.2 [16]	16.34
12	(NO ₂) ₃ CCH ₂ CH ₂ COOCH ₂ C(NO ₂) ₃	1.71	1.25	5.13	8.27	173.3 [16]	16.95
13	O ₂ NN(CH ₂ CH ₂ ONO ₂) ₂ (ДИНА)	1.67	1.25	5.95	9.94	173.7 [16]	16.5
14	Гексанитро- гексаазаизовюрцитан (CL-20)	2.04	1.25	6.68	14.12	171.4 [18]	16.3
15	Тэн	1.78	1.14	6.95	12.37	163.2 [16]	15.6
16	H ₃ CN(NO ₂)CH ₂ C(NO ₂) ₃	1.80	1.25	6.93	12.47	161.6 [16]	16.0
17	[(NO ₂) ₃ CCH ₂] ₂ NNO ₂	1.96	1.25	4.95	9.70	153.6 [16]	15.5
18	[(NO ₂) ₃ CCH ₂ N(NO ₂)CH ₂] ₂	1.88	1.25	7.28	13.70	174.5 [16]	16.9
19	Фуразанотетразиндиоксид (ФТДО)	1.84	1.25	8.10	14.90	168.7 [19]	18.2
20	[F ₂ N(NO ₂) ₂ C]CH ₂] ₂ NNO ₂	2.04	1.25	6.55	13.56	153.3 [16]	15.5

КОРРЕЛЯЦИЯ T_{cr} С ПАРАМЕТРАМИ h_{50} и f

На рис. 1 показана зависимость $h_{50}(T_{cr})$. Номера точек на этом рисунке соответствуют номерам соединений в табл. 1. Эта зависимость описывается корреляционным соотношением

$$h_{50} = (-132 \pm 11) + (0.23 \pm 0.01) T_{cr} [\text{см}]; \quad r = 0.9777. \quad (5)$$

Высокий коэффициент корреляции r может быть следствием компенсации действия различного рода факторов, влияющих на величины h_{50} и T_{cr} конкретных соединений. Среднее отклонение h_{50} от корреляционной прямой составляет $6 \div 7$ см, что не превышает ошибки определения энергии активации 8 кДж/моль, заложенной при вычислении T_{cr} по уравнению (2). Случаи же более сильного отклонения (точки 5 и 7) редки. Учитывая

Таблица 2
Критическая температура T_{cr} , константа скорости k_1 при T_{cr} , W_{cr} , h_{50} и f
для соединений, приведенных в табл. 1

№ по табл. 1	T_{cr} , К (по (2))	T_{cr} , К (по (3))	k_1 , 10^2 с^{-1} , при T_{cr} (2)	W_{cr} , 10^6 Вт/см^3	h_{50} , см [9]	f , % [11]
1	1 275	1 165	25.6	23	160	6
2	1 020	1 020	10.2	7.49	—	34
3	990	970	9.75	8.53	87	25
4	901	877	11.5	9.41	—	35
5	872	858	9.38	9.00	80	—
6	820	825	5.77	7.68	50	76
7	654	780	8.94	8.29	34	77
8	743	757	4.20	4.69	24	80
9	734	749	3.93	5.22	26	72
10	714	718	5.93	6.13	32	48
11	663	662	4.51	4.46	17	—
12	634	644	4.69	4.09	18	—
13	654	664	4.31	4.41	—	80
14	652	665	3.75	5.25	14	—
15	652	667	5.33	4.41	12	100
16	628	641	3.67	4.57	9	—
17	628	633	5.39	5.23	5.2	93
18	633	648	2.63	3.60	—	—
19	550	573	2.28	3.40	—	—
20	616	627	3.18	4.31	—	—

тот факт, что данная корреляция охватывает все классы ВВ, которые в максимально возможной степени отличаются между собой по чувствительности и скорости разложения, можно ожидать, что включение в корреляцию новых соединений лишь незначительно уменьшит r . Из-за наличия хорошей связи h_{50} с T_{cr} последнюю можно использовать в качестве критерия не только реакционной способности, но и чувствительности. Замена h_{50} , которая приближенно определяется из корреляционного соотношения (5), на T_{cr} , которая вычисляется по (2) с более высокой точностью, особенно полезна в тех случаях, когда требуется точная оценка чувствительности.

Обнаруженная корреляция между h_{50} и T_{cr} подтверждает связь чувствительности с реакционной способностью вещества. Наличие этой связи позволяет приближенно оценивать уровень чувствительности ВВ, используя кинетические характеристики реакции разложения в жидкой фазе, и дает основу для объяснения закономерностей, касающихся влияния строения на чувствительность.

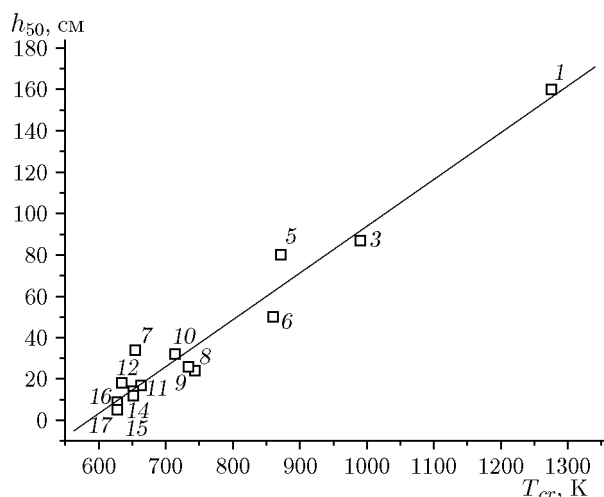


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $h_{50}(T_{cr})$ (номера точек соответствуют номерам соединений в табл. 1)

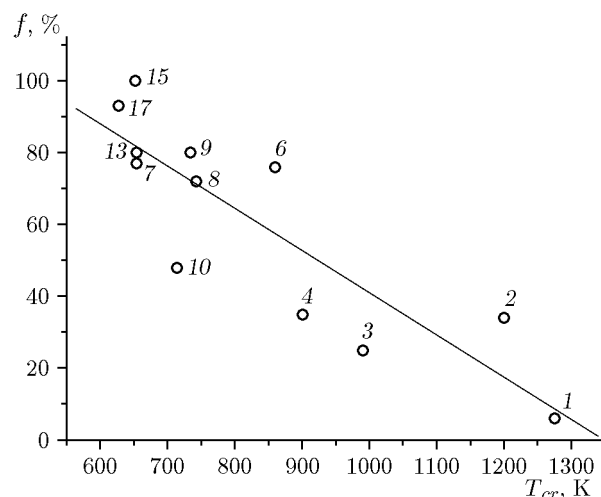


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $f(T_{cr})$ (номера точек соответствуют номерам соединений в табл. 1)

Заметно хуже, чем с h_{50} , коррелирует с T_{cr} показатель чувствительности f (рис. 2):

$$f = (159 \pm 18) - (0.12 \pm 0.02) T_{cr} [\%]; \quad r = 0.8673. \quad (6)$$

Отметим, что между показателями чувствительности h_{50} и f существует неплохая связь:

$$f = (92.3 \pm 6.7) - (0.6 \pm 0.1) h_{50}; \quad r = 0.91.$$

Оба этих показателя, h_{50} и f , могут содержать ошибки, но больше замечаний по поводу точности измерения предъявляется к показателю f [11, 20].

Следует подчеркнуть, что описанные выше результаты, включая главный из них — установление связи чувствительности с реакцией разложения, получены только для вторичных ВВ состава HCNO , и при переходе к другим типам соединений они могут измениться. Очень большая разница по чувствительности наблюдается между вторичными и инициирующими ВВ. Главная особенность последних заключается в способности детонировать, даже будучи взятыми в небольшом количестве, при сравнительно небольшом механическом или тепловом воздействии. Кроме того, скорость горения инициирующих ВВ (≥ 20 см/с при 1 атм) на 1–2 порядка превышает скорость горения вторичных ВВ. Примерно во столько же раз критический диаметр детонации инициирующих ВВ ($0.01 \div 0.02$ мм) меньше, чем у вторичных ВВ. Высокую скорость горения нередко считают [12] главной причиной высокой чувствительности инициирующих ВВ. Однако механизм связи скорости горения с чувствительностью обычно не обсуждается. Возможно, что инициирующие ВВ, находящиеся в разогретом очаге, могут воспламениться за счет теплового импульса при температуре более низкой, чем критическая температура самовоспламенения, т. е. при более слабом механическом воздействии. Таким образом, в случае инициирующих ВВ можно ожидать нарушения связи чувствительности с реакцией разложения. Многие вещества из-за большой скорости реакции могут иметь высокую чувствительность, но для достижения уровня чувствительности инициирующих ВВ они должны обладать еще и высокой скоростью горения.

СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ — ДОМИНИРУЮЩИЙ ФАКТОР, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

Наглядное представление о том, как отличаются кинетические и энергетические характеристики реакции по своему влиянию на чувствительность, дает уравнение (4), имеющее вид простой дроби. В числителе этой дроби стоит энергия активации — очень большая величина, меняющаяся от 150 до 180 кДж/моль, а в знаменателе под знаком логарифма стоят предэкспонент реакции Z и объемная теплота взрыва ρQ_{max} . Обе эти величины действуют в одном направлении: при их увеличении температура T_{cr} уменьшается и чувствительность растет. Однако, как видно из табл. 1, величина $\lg Z$ меняется в пределах $9 \div 16$, а значение $\lg(\rho Q_{max})$ практически постоянное и близко к 4.0. Таким образом, явное преимущество имеют кинетические факторы. Не исключена, однако, ситуация, когда роль энергетической составляющей может сильно увеличиться и даже может наблюдаться корреляционная связь чувствительности с ρQ_{max} . В ряду однотипных соединений, например у веществ одного класса, из-за неизменности структуры реакционного центра значение предэкспоненциального множителя Z будет практически постоянным. Повышение энергосодержания ВВ (лучшей мерой которого как раз и является объемная теплота взрыва ρQ_{max}) достигается путем компактного насыщения молекулы одинаковыми или разными эксплозофорными группами. Будучи отделены друг от друга одним атомом углерода или двойной связью $C=C$, эти группы благодаря индукционному, мезомерному или конформационному эффектам влияют на энергию связей в реакционном центре и снижают E , что и приводит к понижению T_{cr} . Таким образом, не сам рост энергосодержания ВВ, а одновременно с ним и протекающее создание условий для сильного взаимодействия эксплозофорных заместителей, в результате которого понижается энергия активации, являются причиной повышения чувствительности при увеличении Q_{max} . Электронное взаимодействие между эксплозофорными группами зависит от их строения и отличается большим разнообразием. Поэтому и изменение E при изменении Q_{max} не может подчиняться какой-либо одной определенной закономерности. Это, скорее, тенденция, проявляющаяся в рядах однородных или удачно подобранных соединений, в которых энергоемкие заместители имеют возможность влиять на реакционную способность соединения. Например, в работе [10] была обнаружена хорошая корреляция ($r = 0.962$) между p_{cr} и ρQ_{max} для группы соединений, состоящей из 15 взрывчатых веществ, включая наиболее мощные из них, такие как динитроазофуросан ($\rho Q_{max} = 15.5$ кДж/см³ [10]), ФТДО, СЛ-20 и октанитро-3,6-диазаоктан (см. № 18 в табл. 1). В работе [11] на основании анализа данных по 67 взрывчатым веществам показано, что в общем случае корреляция p_{cr} с ρQ_{max} отсутствует. И в этой же самой работе обнаружена группа веществ из 10 соединений одного класса (нитраты N-спиранов), для которой p_{cr} коррелируют с ρQ_{max} с коэффициентом корреляции $r = 0.915$. Примерно такая же хорошая корреляция p_{cr} с ρQ_{max} найдена в [11] для группы соединений из 12 взрывчатых веществ смешанного типа. Очевидно, что обнаруженную в [10] корреляцию нельзя считать случайной, и сделанный в [10] вывод о том, что высокая чувствительность является главным препятствием на пути создания новых ВВ, существенно превосходящих по мощности октоген, представляется обоснованным.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Строение вещества связано с чувствительностью через реакцию термического разложения, кинетические характеристики которой, в свою очередь, однозначно определяются строением вещества. Таким образом, решение проблемы чувствительность — строение сводится к изучению связи чувствительности с реакционной способностью вещества.

В случае необходимости для любого ВВ состава HCNO, зная E и Z , можно с хорошей точностью вычислить T_{cr} по уравнению (3) и затем приближенно оценить h_{50} по уравнению (5). Однако предсказать значение E с точностью 8 кДж/моль (как у веществ, выбранных для вычисления T_{cr}) без детального экспериментального исследования практически невозможно. В то же время, используя имеющийся в настоящее время обширный кинетический материал по разложению ВВ разных классов, можно получить достаточно общее и полное представление о состоянии проблемы строение вещества — чувствительность и выявить основные закономерности, касающиеся связи чувствительности со строением.

Молекулы ВВ представляют собой сочетание нескольких разных или одинаковых эксплозифорных групп с горючими структурными фрагментами, содержащими углерод и водород. Основными эксплозифорными группами являются $-\text{NO}_2$, $-\text{C}(\text{NO}_2)_2-$, $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $-\text{ONO}_2$, $>\text{N}(\text{NO}_2)$, $-\text{N}_3$, а также фуроксанный цикл. Для каждой из этих групп известны характеристические значения E и Z , определенные для монофункциональных соединений алифатического ряда (в дальнейшем — базовых структур), и степень изменения этих параметров под действием заместителей.

Мономолекулярные реакции разделяются по своему механизму на простые, заключающиеся в разрыве одной связи, и сложные, или согласованные, в которых одновременно происходят разрыв двух старых и образование двух новых связей. Энергия активации простых реакций практически равна энергии диссоциации рвущейся связи, а предэкспоненциальный множитель, соответствующий образованию двух свободных радикалов, лежит в пределах $Z = 10^{14} \div 10^{17} \text{ с}^{-1}$. Сложные реакции протекают через циклические переходные состояния, образование которых сопровождается уменьшением энтропии, поэтому предэкспонент этих реакций имеет пониженное значение и меняется в пределах $10^9 \div 10^{12} \text{ с}^{-1}$.

Термическое разложение всех составных групп — тринитрометильной, гемдинитрометильной, нитраминной, нитроэфирной, азидной, а также фуроксанового кольца, протекает по реакции простого типа. Для одиночной нитрогруппы, связанной с атомом углерода, более характерны согласованные реакции, разрешенные правилом сохранения орбитальной симметрии. К этим реакциям относятся элиминирование HNO_2 из нитроалканов; внутримолекулярное окисление соседнего атома углерода в нитроолефинах и орто-динитробензолах; изомеризация нитроолефинов в нитроновые кислоты при наличии в цис-положении к нитрогруппе водородсодержащих заместителей (CH_3 , OH , NH_2). Внутримолекулярное окисление и образование нитроновых кислот в первом акте реакции характерно для нитропроизводных бензола и всех ненасыщенных шести- и пятичленных гетероциклов. Моно- и динитропроизводные этих соединений благодаря низкому предэкспоненту имеют невысокую скорость разложения. Однако при увеличении числа нитрогрупп, присоединенных к гетероциклу, скорость реакции сильно возрастает. Присоединение NO_2 к гетероциклам, содержащим слабые связи $\text{N}-\text{N}$ или $\text{N}-\text{O}$ (тетразол, фуроксан), стимулирует разложение путем разрыва этих связей. Такие вещества имеют низкую стабильность.

В табл. 3 в наглядном виде показано, как зависят от E и Z такие показатели, как критическая температура T_{cr} и термостабильность вещества. Верхняя граница термостабильности приближенно определяется как время разложения вещества на 1 % при 20 °C [16]. Это время, или срок годности ($\tau_{1\%}$), связано с k_1 простым соотношением $\tau_{1\%} = 0.01/k_1$. Значения k_1 при 20 °C также приведены в табл. 3. При оценке $\tau_{1\%}$ учтено, что стабильность органических веществ в твердой фазе примерно в 50 раз выше, чем в жидкой. С практической точки зрения желательный срок годности составляет 100 и более лет.

Практика применения вторичных ВВ показывает, что соединения с чувствительностью не большей, чем у гексогена или октогена ($T_{cr} = 740 \text{ K}$, $h_{50} = 25 \text{ см}$, $f = 80$),

Таблица 3
Кинетические параметры реакции разложения при 20 °С

E , кДж/моль (ккал/моль)	$\lg(Z, \text{с}^{-1})$	T_{cr} , К	$k_1, \text{с}^{-1}$	$\tau_{1\%}$, лет
100 (23.9)	9	845	$1.5 \cdot 10^{-9}$	10
	10.8	650	$9.5 \cdot 10^{-8}$	0.17
	11.8	580	$9.5 \cdot 10^{-7}$	0.017
	12	560	$1.5 \cdot 10^{-6}$	0.01
120 (28.7)	9	1 016	$4.0 \cdot 10^{-13}$	$4.0 \cdot 10^4$
	12	683	$4.0 \cdot 10^{-10}$	40
	12.7	650	$2.0 \cdot 10^{-9}$	8.0
	13.63	580	$1.7 \cdot 10^{-8}$	1.0
	14	561	$4.0 \cdot 10^{-8}$	0.4
140 (33.4)	9	1 185	$1.1 \cdot 10^{-16}$	$1.4 \cdot 10^8$
	12	787	$1.1 \cdot 10^{-13}$	$1.4 \cdot 10^5$
	14	654	$1.1 \cdot 10^{-11}$	$1.4 \cdot 10^3$
	14.08	650	$1.3 \cdot 10^{-11}$	$1.2 \cdot 10^3$
	15.5	580	$3.5 \cdot 10^{-10}$	45
	16	535	$1.1 \cdot 10^{-9}$	14
160 (38.2)	9	1 354	$3.0 \cdot 10^{-20}$	$5.0 \cdot 10^{11}$
	12	911	$3.0 \cdot 10^{-17}$	$5.0 \cdot 10^8$
	14	748	$3.0 \cdot 10^{-15}$	$8.3 \cdot 10^4$
	15.8	650	$1.9 \cdot 10^{-13}$	$5.0 \cdot 10^4$
	16	634	$3.0 \cdot 10^{-13}$	$5.0 \cdot 10^4$
	17	589	$3.0 \cdot 10^{-12}$	$5.0 \cdot 10^3$
	17.2	580	$6.0 \cdot 10^{-12}$	$2.5 \cdot 10^3$
170 (40.6)	9	1 439	$5.0 \cdot 10^{-22}$	$3.0 \cdot 10^{13}$
	12	968	$5.0 \cdot 10^{-19}$	$3.0 \cdot 10^{10}$
	14	795	$5.0 \cdot 10^{-17}$	$3.0 \cdot 10^8$
	16	674	$5.0 \cdot 10^{-15}$	$3.0 \cdot 10^6$
	16.5	650	$1.6 \cdot 10^{-14}$	$1.0 \cdot 10^6$
	17	626	$5.0 \cdot 10^{-14}$	$3.0 \cdot 10^5$
	18	585	$5.0 \cdot 10^{-13}$	$3.0 \cdot 10^4$

Таблица 3 (окончание)

E , кДж/моль (ккал/моль)	$\lg(Z, \text{с}^{-1})$	T_{cr} , К	$k_1, \text{с}^{-1}$	$\tau_{1\%}$, лет
180 (43.0)	9	1523	$8.0 \cdot 10^{-24}$	$2.0 \cdot 10^{15}$
	12	1025	$8.0 \cdot 10^{-21}$	$2.0 \cdot 10^{12}$
	14	841	$8.0 \cdot 10^{-19}$	$2.0 \cdot 10^{10}$
	16	714	$8.0 \cdot 10^{-17}$	$2.0 \cdot 10^8$
	17	663	$8.0 \cdot 10^{-16}$	$2.0 \cdot 10^7$
	17.3	650	$1.6 \cdot 10^{-15}$	$1.7 \cdot 10^7$
	18	619	$8.0 \cdot 10^{-15}$	$2.0 \cdot 10^6$

находят (правда, иногда после соответствующей флегматизации) самое широкое использование. И в то же время существует группа веществ, практическое применение которых из-за повышенной чувствительности ограничено. Самым известным примером таких ВВ является тэн ($T_{cr} = 652$ К, $h_{50} = 12$ см, $f = 100$). В связи с этим в табл. 3 выделена свойственная тэну температура $T_{cr} = 650$ К как граница, отделяющая ВВ широкого использования от ВВ с ограниченной применимостью. В табл. 3 указана также вторая граница, $T_{cr} = 580$ К ($h_{50} \approx 3$ см), ниже которой вещества приобретают недопустимо высокую чувствительность и становятся опасными в обращении.

Из табл. 3 видно, что ВВ с энергией активации $E = 100$ кДж/моль даже при самом низком значении $Z = 10^9 \text{с}^{-1}$ не смогут найти практического применения, главным образом из-за низкой термической стабильности. Примером таких соединений является триазидотринитробензол. Для этого соединения $E = 109$ кДж/моль, $Z = 10^{12.1} \text{с}^{-1}$ [21], что дает $k_1 = 4.6 \cdot 10^{-8} \text{с}^{-1}$ при 20°C и $\tau_{1\%} = 120$ сут. При $E = 120$ кДж/моль неудовлетворительная чувствительность и стабильность будут наблюдаться при $\lg Z = 12$. А при $E = 140$ кДж/моль все ВВ с согласованным механизмом реакций разложения становятся пригодными для широкого практического использования.

Следует отметить, что T_{cr} и $\tau_{1\%}$ по-разному зависят от E . При небольшой энергии активации высокая чувствительность обязательно сочетается с низкой термостабильностью. Однако с ростом энергии активации константа скорости k_1 резко уменьшается, и даже в случае инициирующих ВВ срок годности $\tau_{1\%}$ может достигать 1000 лет.

При $E = 140$ кДж/моль пороговое значение Z равно $10^{14.76} \text{с}^{-1}$, т. е. при такой энергии активации приемлемую чувствительность могут иметь в основном только соединения, реакции разложения которых протекают по согласованному механизму. При энергии активации $E = 160 \div 170$ кДж/моль, которая характерна для большинства органических азидов, нитроэфиров и вторичных нитраминов, порог по Z поднимается до $10^{16.5} \text{с}^{-1}$. Поэтому все перечисленные типы соединений, имея более низкие значения Z , будут иметь вполне приемлемую чувствительность. При $E > 180$ кДж/моль все вещества приобретают достаточно низкую чувствительность и неограниченный срок годности.

В табл. 4 приведены кинетические характеристики разложения веществ, представляющих все основные классы ВВ, а также их значения T_{cr} , вычисленные по (3). При этом показаны данные только для моnofункциональных базовых структур и для соединений данного класса с наиболее высокой чувствительностью.

В базовом варианте все классы ВВ имеют достаточно низкую, приемлемую с практической точки зрения чувствительность. Это видно из сопоставления характеристиче-

Таблица 4

Скорость реакции и чувствительность разных классов ВВ

Группа	Е, кДж/моль	$\lg(Z, \text{с}^{-1})$	$T_{cr}, \text{К}$
$\text{R}-\text{C}(\text{NO}_2)-\text{R}$	200	17.0	737
$\text{R}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$	180	16.5	687
$-\text{O}-\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$	173	16.35	668
$-\text{N}(\text{NO}_2)-\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$	175	16.5	668
$\text{Ph}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$	160	16.5	611
2,4-диметокси-6-тринитрометилтриазин	150	15.4	623
R_2NNO_2 (плоская) [7]	170	14.5	760
R_2NNO_2 (пирамидальная) [7]	160	14.5	714
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]\text{N}(\text{CH}_3)\text{NNO}_2$	150	13.8	714
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{NNO}_2$	140	14.5	625
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{ONO}_2$	167	14.7	734
$\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4$	163	15.6	652
RN_3	163	14.4	729
2,4-диазидо-6-метокситриазин	146	13.9	689
PhN_3	157.7 [18]	15.17	667
Циануртриазид	177 [22]	17.4	634
Диметилфуроксан	188	14.25	784
3-метил-4-нитрофуроксан	167	14.2	767
Динитроазофуроксан	125 (оценка)	14.0 (оценка)	584
Бензофуроксан	165	12.0	940
2,4-динитробензофуроксан	159	12.1	895
Бензотрифуроксан	173	13.8	820

ских значений T_{cr} (выделены жирным шрифтом) с граничной величиной $T_{cr} = 650 \text{ К}$ (см. табл. 3), отделяющей вещества широкого спектра практического использования от веществ с более высокой чувствительностью. Чтобы перевести базовые структуры в разряд веществ с ограниченной применимостью, необходимо понизить энергию активации их разложения в среднем на 20 кДж/моль. В полифункциональных соединениях, содержащих разные или одинаковые эксплозифорные группы, чувствительность возрастает. Причиной этого является электронное и стерическое взаимодействие групп.

Как показывает анализ многочисленных данных по разложению ВВ, приведенных в [16], индукционный эффект слабо влияет на энергию разрыва связей в β -положении. Для реакций простого типа изменение энергии активации под влиянием индукционного эффекта обычно составляет $5 \div 7$ кДж/моль, что соответствует понижению T_{cr} на 20 К. В случае чистых вторичных нитраминных соединений индукционное влияние групп из β -положения вообще пренебрежимо мало. Ситуация резко меняется, когда составная эксплозифорная

группа стоит рядом с атомом углерода, находящимся в состоянии sp^2 -гибридизации, т. е. эта группа входит как заместитель в состав олефинов, производных бензола, пиридина, пиразина, триазина или ненасыщенных пятичленных гетероциклов. В этом случае из-за стабилизации свободного радикала за счет сопряжения его p -электрона с системой π -связей энергия диссоциации связей, находящихся в β -положении к этой системе, понижается на 20 кДж/моль и более. В наибольшей степени сопряжение влияет на энергию разрыва связи $C-NO_2$ в тринитрометильной группе и связи $O-NO_2$ в нитроэфирах. Связь $N-N$ в нитраминах и азидах менее подвержена изменению под действием сопряжения. Чтобы понизить прочность связи $N-NO_2$ на 20 кДж/моль, необходимо, чтобы нитраминная группа была соединена не с одним, а с двумя атомами углерода, находящимися в состоянии sp^2 -гибридизации. То же самое можно сказать и о влиянии сопряжения на разложение фуроксанов. Механизмы и ожидаемые скорости разложения нитрованных гетероциклов были кратко обсуждены ранее. Данные табл. 4 находятся в соответствии с приведенным выше рассмотрением. В числе соединений с очень высокой чувствительностью чаще всего оказываются тринитрометильные соединения и фуроксаны, связанные с заместителями, способными к сопряжению. По причине высокой чувствительности среди реальных ВВ не встречаются тринитрометильные, нитроэфирные или азидные производные бензола и ненасыщенных гетероциклов, отсутствуют также нитротетразол, тринитропирозол и многие гетероциклические полинитросоединения. Таким образом, оценка чувствительности по кинетическим данным действительно помогает проследить связь чувствительности со строением вещества.

Из данных, приведенных в табл. 4, заслуживает внимания результат, полученный для циануртриазида. Для этого вещества температура T_{cr} , определенная по кинетическим данным, равна 634 К — намного выше, чем у веществ, которые признаются опасными в обращении. В то же время циануртриазид является ярко выраженным иницирующим веществом. Пример с циануртриазидом подтверждает сделанный ранее вывод о том, что в случае иницирующих ВВ связь чувствительности с реакцией разложения теряется.

В настоящее время для нахождения механизма и энергии активации реакций разложения широко используются квантово-механические методы расчета, для проведения которых необходимо знать только структурную формулу соединения. С помощью этих методов можно найти также и предэкспоненциальный множитель реакции. Пока точность расчетов, особенно в случае больших молекул и жидкой фазы, недостаточна для надежной оценки кинетических параметров. Можно надеяться, что квантово-химические расчеты по мере повышения точности смогут в значительной мере заменить эксперимент, и тогда окажется возможным прогноз стабильности и чувствительности любых веществ уже на стадии планирования синтеза.

ВЫВОДЫ

1. Наличие линейной зависимости критической температуры очагового самовоспламенения T_{cr} , вычисленной по кинетическим данным, с показателем чувствительности h_{50} для набора веществ, представляющего все основные классы взрывчатых соединений, подтверждает связь чувствительности с реакционной способностью вещества.

2. Вследствие того, что константа скорости начальной стадии разложения k_1 при T_{cr} изменяется для всех ВВ в узких пределах, вычисление T_{cr} можно достаточно точно проводить по уравнению Аррениуса с использованием среднего значения константы скорости.

3. Чувствительность ВВ определяется главным образом скоростью химической реакции, а не энергосодержанием вещества.

4. Закономерности, касающиеся влияния строения ВВ на его чувствительность, в основном определяются кинетикой реакции термического разложения ВВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по темам государственного задания Федеральному исследовательскому центру проблем химической физики и медицинской химии РАН (номера госрегистрации 124020100045-5 и 124013100856-9).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Афанасьев Г. Т., Боболев В. К.** Инициирование твердых взрывчатых веществ ударом. — М.: Наука, 1968.
2. **Дубовик А. В.** Чувствительность твердых взрывчатых систем к удару. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011.
3. **Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Гонтковская В. Т.** Задача об очаговом тепловом взрыве // Докл. АН СССР. — 1963. — Т. 148, № 2. — С. 380–383.
4. **Дубовик А. В.** Расчет показателей чувствительности твердых ВВ к удару // Докл. АН СССР. — 1986. — Т. 286, № 2. — С. 377–380.
5. **Дубовик А. В.** Связь показателей чувствительности со скоростью термораспада ВВ в очагах взрыва при ударе // Взрывное дело. — 2020. — № 126-83. — С. 38–50. — EDN: ZZQHXI.
6. **Холево Н. А.** Чувствительность взрывчатых веществ к удару. — М.: Машиностроение, 1974.
7. **Назин Г. М., Корсунский Б. Л., Казаков А. И., Набатова А. В., Самойленко Н. Г.** Чувствительность взрывчатых веществ к удару и скорость реакции термического разложения // Хим. физика. — 2023. — Т. 42, № 3. — С. 49–57. — DOI: 10.31857/S0207401X23030123. — EDN: NBVFBA.
8. **Афанасьев Г. Т., Пепекин В. И.** Механическая чувствительность и детонационная способность твердых взрывчатых веществ // Хим. физика. — 2005. — Т. 24, № 6. — С. 70–77. — EDN: HSFPEZ.
9. **Storm C. B., Stine J. R., Kramer J. F.** Sensitivity relationships in energetic materials // Chemistry and Physics of Energetic Materials / S. N. Bulusu (Ed.). — Dordrecht: Springer, 1990. — P. 605–639. — (NATO ASI Ser.; V. 309). — DOI: 10.1007/978-94-009-2035-4_27.
10. **Пепекин В. И., Корсунский Б. Л., Денисаев А. А.** Возбуждение взрыва твердых взрывчатых веществ при механическом воздействии // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 5. — С. 101–105. — EDN: JZGCIJ.
11. **Нестеренко Д. А., Гаранин В. А., Казаков А. И., Корепин А. Г., Романова Л. Б.** Энергетические свойства и чувствительность к удару кристаллических взрывчатых веществ // Хим. физика. — 2014. — Т. 33, № 10. — С. 46–57. — DOI: 10.7868/S0207401X14100094. — EDN: SNWTVL.
12. **Пироправка.** Справочник по взрывчатым веществам, порохам и пиротехническим составам. — Изд. 6. — М., 2012.
13. **Максимов Ю. Я., Полякова Н. В., Сапронович В. Ф.** Термическое разложение и давление паров тринитропроизводных *m*-ксилола и мезитилена // Тр. МХТИ. — 1974. — Т. 83. — С. 55–60.
14. **Андреев К. К.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. — М.: Наука, 1966.
15. **Назин Г. М., Дубихин В. В., Казаков А. И., Набатова А. В., Шастин А. В.** Кинетика разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7). 3. Реакция в растворах // Хим. физика. — 2022. — Т. 41, № 1. — С. 48–51. — DOI: 10.31857/S0207401X22010125. — EDN: RQXWUK.
16. **Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996.

17. **Степанов Р. С., Астахов А. М., Круглякова Л. А., Кекин Ю. В.** Термический распад этилендинитрамина // Изв. вузов. Химия и хим. технол. — 1998. — Т. 41, № 2. — С. 31–34. — EDN: WMXIV.
18. **Круглякова Л. А.** Структурно-кинетические закономерности и механизм термораспада полифункциональных нитро- и азидосоединений: дис ... д-ра хим. наук / СибГУ им. М. Ф. Решетнева. — Красноярск, 2008.
19. **Неделько В. В., Захаров В. В., Корсунский Б. Л., Ларикова Т. С., Чуканов Н. В., Киселев М. С., Калмыков П. И.** Термическое разложение [1,2,5]оксадиазола[3,4-е][1,2,3,4]тетразин-4,6-ди-N-оксида // Хим. физика. — 2013. — Т. 32, № 3. — С. 25–30. — DOI: 10.7868/S0207401X13030060. — EDN: PWNEPF.
20. **Кондриков Б. Н.** Сравнительный анализ методов определения чувствительности твердых ВВ к механическим воздействиям // Взрывчатые материалы и пиротехника: науч.-техн. сб. — М.: ЦНИИИТИ КПК, 1994. — Вып. 7-8 (238-239). — С. 12–25.
21. **Корсунский Б. Л., Апина Т. А.** Кинетика термического разложения 1,3,5-триазидо-2,4,6-тринитробензола в растворах // Вестн. АН СССР. Отд-ние хим. наук. — 1971. — Т. 20, № 9. — С. 1971–1973.
22. **Неделько В. В., Корсунский Б. Л., Ларикова Т. С., Чапышев С. В., Чуканов Н. В., Шу Ю.** Термическое разложение 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазиона // Хим. физика. — 2016. — Т. 35, № 7. — С. 9–15. — DOI: 10.7868/S0207401X16070098. — EDN: TYAOEL.

Поступила в редакцию 29.02.2024.

После доработки 17.04.2024.

Принята к публикации 03.07.2024.
