

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ ПРОПИОНИТРИЛНИТРАМИНА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОКТОГЕНА

Р. С. Степанов, Л. А. Круглякова, К. В. Пехотин

Сибирский государственный технологический университет, 660049 Красноярск

Исследовано термическое разложение октогена с добавками солей металлов пропионитрилнитрамина. Процесс идет с ускорением по сложному механизму, в котором важную роль играет взаимодействие образующихся в ходе реакции пропионитрилимона и его олигомера с октогеном. Начальная скорость распада октогена коррелирует с массовой долей аниона в соли.

Настоящая работа продолжает исследование интенсификации процесса термораспада октогена в конденсированной фазе, начатое в [1], что представляет научно-практический интерес при изучении химических реакций в волне горения октогенсодержащих топлив [2]. В работе исследовано влияние калиевой, медной, свинцовой, хромовой и железной солей пропионитрилнитрамина на скорость распада октогена.

Термическое разложение изучали манометрическим методом в статических условиях с использованием манометра типа Бурдона [3] при остаточном давлении воздуха в реакционном сосуде, равном $1,3 \div 13,3$ Па. Количество соли, которую наносили на октоген, во всех случаях было постоянным и составляло 5 % от навески октогена. Нанесение соли на октоген осуществляли методом, описанным в [1]. Для кинетических исследований использовали фракции октогена и октогена с нанесенной добавкой с размерами кристаллов $(0,2 \div 0,4) \cdot 10^{-3}$ м. Для сравнения отдельно изучали кинетику термического разложения октогена и солей при температуре $T = 210$ °С. При этом соблюдались постоянными отношения массы вещества к объему реакционного сосуда ($m/V' = (3 \div 4) \cdot 10^{-4}$ г/см³) и поверхности реакционного пространства к его объему ($S/V' = 4,2 \div 4,4$ см⁻¹). Исследование показало (рис. 1), что октоген разлагался весьма медленно, в то время как термораспад изученных солей протекал, в целом, значительно быстрее. В табл. 1 приведены начальные скорости распада изученных солей. Отметим также отсутствие зависимости между скоростью распада и природой катиона металла.

Для выяснения кинетических закономерностей и механизма распада было изучено тер-

мическое разложение калиевой и медной солей пропионитрилнитрамина в расплаве. Термическое разложение обеих солей протекало гомогенно по реакции первого порядка. В конце распада на дне реакционного сосуда находилось коричнево-черное вещество, напоминавшее смолу. ИК-спектроскопический анализ этого вещества в разбавленном растворе дихлорэтана показал наличие размытой полосы в области $3100 \div 3380$ см⁻¹, а также слабых полос 1640 и 1580 см⁻¹, что позволяет предположить присутствие в веществе вторичной аминной или иминной группы. Другие конденсированные продукты идентифицировать не удалось. В газообразных продуктах распада калиевой соли масс-спектрометрическим методом были зафиксированы N₂, N₂O, NO, H₂O, CO, CO₂, а в медной соли кроме перечисленных выше газов содержались еще следы NO₂. При полном разложении одного моля калиевой и медной солей при $T = 230$ °С образуются соответственно 2

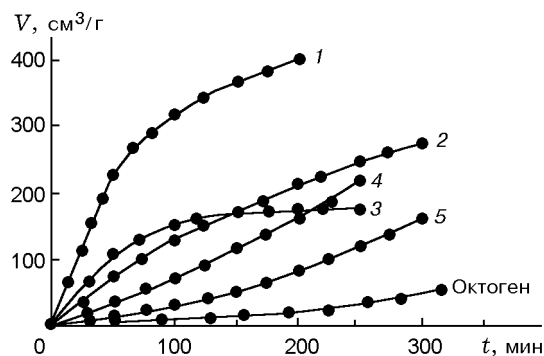


Рис. 1. Кинетика термического разложения солей пропионитрилнитрамина при $T = 210$ °С:

1 — Cu²⁺, 2 — K⁺, 3 — Pb²⁺, 4 — Cr³⁺, 5 — Fe³⁺; V — объем газообразных продуктов разложения 1 г вещества, приведенный к нормальным условиям

Таблица 1

Кинетические параметры термического разложения солей пропионитрилнитрамина

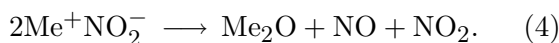
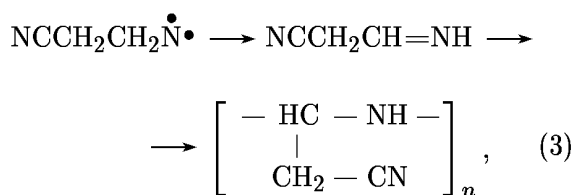
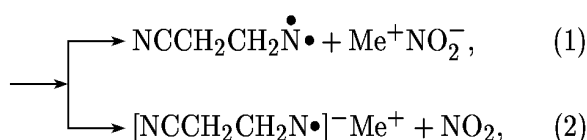
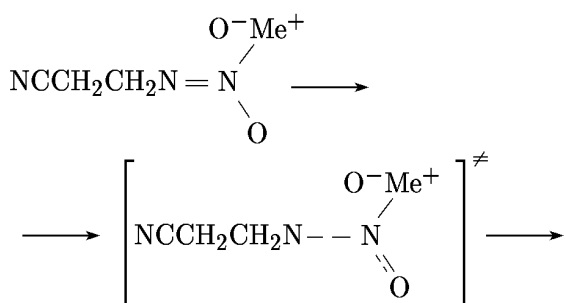
Катион	$T, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$\lg A$	w_0 при $210^\circ\text{C}, \text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{мин})$
K^+	180–230	170,0	14,0	1,647
Cu^{2+}	170–210	167,9	14,9	10,667
Pb^{2+}	170–210	155,2	13,6	2,589
Cr^{3+}	210	—	—	0,869
Fe^{3+}	210	—	—	0,389

Примечание. E_a — энергия активации; A — предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ; w_0 — скорость распада солей на начальном участке кинетической кривой (до начала ускорения распада).

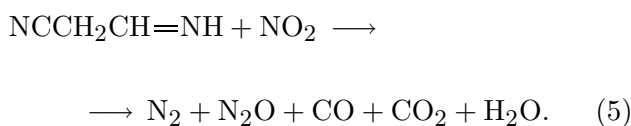
и 3,5 молей газа. Кинетические параметры солей представлены в табл. 1. Видно, что энергии активации процесса разложения калиевой и медной солей практически одинаковы, а скорости распада различаются примерно на порядок, что почти целиком обусловлено разницей предэкспонентов.

Известно, что основным направлением термического разложения калиевой соли метилнитрамина в расплаве является отщепление нитрогруппы в виде аниона с образованием нитрена, выход нитрита калия составляет 80 % [4]. Другим направлением разложения солей первичных нитраминаов может быть радикальный разрыв связи $\text{N}-\text{NO}_2$, подобно калиевой соли динитрамида [5], тем более что энергии активации распада калиевой и медной солей в пределах ошибки измерения близки к энергии радикального разрыва связи $\text{N}-\text{N}$ в динитрамиде. Однако если бы реакция протекала только по второму пути, влияние природы катиона не проявлялось бы, подобно тому, как это имеет место при распаде купферонатов разных металлов [1]. Вероятно, в данном случае одновременно реализуются оба направления распада.

Учитывая это, а также принимая во внимание результаты анализа продуктов распада, механизм превращения солей можно представить следующей схемой:



Поскольку в исследованном в данной работе диапазоне температур нитрит калия устойчив и находится в твердом агрегатном состоянии [6], реакция (4) не реализуется при разложении калиевой соли пропионитрилнитрамина, а частичное окисление пропионитрилимина осуществляется по схеме



Соли других металлов, образующиеся по реакции (1) из соответствующих солей пропионитрилнитрамина, нестабильны [6] и разлагаются по реакции (4).

Влияние солей пропионитрилнитрамина на распад октогена иллюстрирует рис. 2. Все соли увеличивают начальную скорость распада октогена (w_0) и сокращают время до наступления резкого ускорения разложения. Значения w_0 приведены в табл. 2, где представлены также массовая доля аниона в соли (ω), отношение заряда катиона к его радиусу (e/r), потенциалы ионизации атомов металлов (U) и время индукции (t_{ind}).

Таблица 2

Зависимость скорости распада октогена с добавками солей пропионитрилнитрамина от структуры соли при $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$

Катион	$w_0, \text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{мин})$	$t_{ind}, \text{мин}$	ω	$U, \text{эВ}$	e/r
K^+	0,116	415	0,745	4,34	1,20
Cu^{2+}	0,210	350	0,781	20,3	3,17
Pb^{2+}	0,051	465	0,524	15,03	2,43
Cr^{3+}	0,294	340	0,868	31,0	7,39
Fe^{3+}	0,180	360	0,859	30,6	7,17
Октоген без добавки	0,023	790	—	—	—

Поскольку в основе каталитического разложения октогена под действием солей лежат окислительно-восстановительные превращения, можно ожидать, что скорость процесса будет зависеть от реакционной способности как катиона, так и аниона.

Попытка скоррелировать начальную скорость распада с параметром e/r не привела к желаемому результату (рис. 3). Имеется большой разброс точек и значение коэффициента корреляции мало (0,728). Аналогичная картина наблюдается при использовании в корреляции потенциалов ионизации.

Анализируя данные табл. 2, можно заметить, что с уменьшением массы катиона скорость распада октогена увеличивается, что, по видимому, следует связать с увеличением концентрации аниона в соли и с его влиянием на скорость распада. Оказалось, что между начальной скоростью распада октогена с добавками и массовой долей аниона в соли наблюдается корреляционная зависимость.

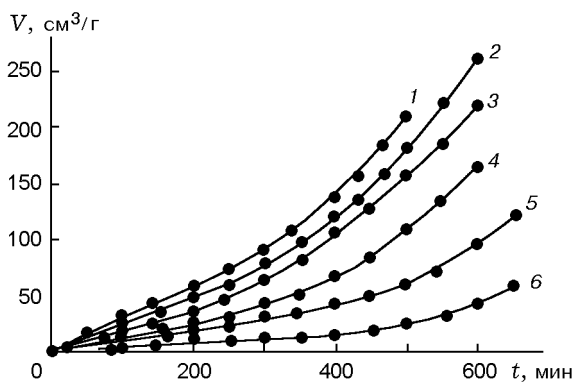


Рис. 2. Влияние добавок солей пропионитрилнитрамина на термическое разложение октогена при $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$:

1 — Cr^{3+} , 2 — Cu^{2+} , 3 — Fe^{3+} , 4 — K^+ , 5 — Pb^{2+} , 6 — октоген без добавок

Уравнения регрессии при $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеют вид

$$w_0 = (0,568 \pm 0,087)\omega - (0,259 \pm 0,098), \quad (6)$$

$$r = 0,856; \quad S_y = 0,095; \quad n = 5,$$

где r — коэффициент корреляции, S_y — среднеквадратичное отклонение по оси y , n — число экспериментальных точек (в данном случае — количество солей).

Аналогичная зависимость наблюдается между периодом индукции и содержанием аниона в соли (рис. 4):

$$\begin{aligned} \lg(t_{ind} [\text{мин}]) = \\ = -(0,379 \pm 0,073)\omega + (2,869 \pm 0,056), \end{aligned} \quad (7)$$

$$r = 0,918; \quad S_y = 0,046; \quad n = 5.$$

Таким образом, скорость каталитического разложения октогена лучше коррелирует с содержанием аниона в соли, где незначительные

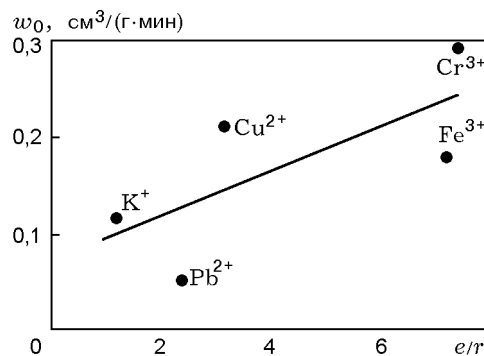


Рис. 3. Влияние параметра e/r на скорость распада октогена с добавками солей металлов ($T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$)

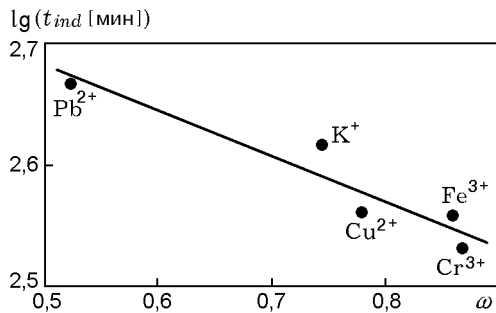


Рис. 4. Зависимость периода индукции распада октогена от содержания аниона в соли пропионитрилнитрамина при $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$

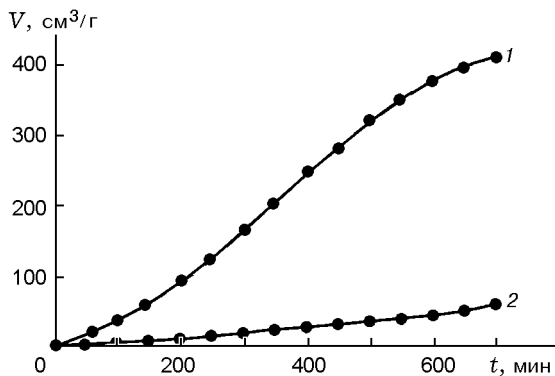


Рис. 5. Влияние 5 %-й добавки олигомера пропионитрилимину на термическое разложение октогена при $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$:

1 — октоген с добавкой олигомера, 2 — без добавок

изменения концентрации приводят к увеличению скорости на порядок (см. табл. 2).

Каталитическую активность аниона можно связать с пропионитрилимином или его олигомером, образующимся при распаде солей по реакции (3). Для проверки этого был проведен специальный опыт с 5 %-й добавкой олигомера пропионитрилимину к октогену (рис. 5). Установлено, что добавка увеличивает начальную скорость распада октогена в 14 раз.

В работе [1] было также показано, что скорость распада октогена с добавками солей купферонатов в большей степени зависит от реакционной способности аниона, чем катиона металла. В октогене всегда имеется реакционный центр с дефицитом электронов и по нему может происходить нуклеофильная атака анионом, что и приводит к ускорению разложения октогена.

В изучаемом нами случае нуклеофильными частицами являются пропионитрилимин и его олигомер, имеющие неподеленную электронную пару на аминном азоте.

ЛИТЕРАТУРА

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. Cohen N. S. Review composite propellant burn rate modeling // AIAA Journal. 1980. V. 18, N 3. P. 277–293.
3. Гольбиндер А. И. Лабораторные работы по курсу взрывчатых веществ. М.: Росвузиздат, 1963; Степанов Р. С. Физико-химические испытания взрывчатых веществ. Лабораторный практикум. Красноярск: КПИ, СТИ, 1989. Раздел I. С. 16–23.
4. Павлов А. Н., Федоров А. А., Павлова Л. Л. и др. Автопротолитический механизм термического разложения первичных нитраминонов // Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черноголовка, 1989. С. 103–107.
5. Дубовицкий Ф. И., Волков Г. А., Гребенников В. Н. и др. Термическое разложение калиевой соли динитрамида в жидком состоянии // Докл. РАН. 1996. Т. 347, № 6. С. 763–765.
6. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1987.

Поступила в редакцию 9/VI 1999 г.