

УДК 544.454:662+536.66

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ К УДАРУ И СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

© 2023 г. Г. М. Назин¹, Б. Л. Корсунский^{1,2}, А. И. Казаков^{1*}, А. В. Набатова¹, Н. Г. Самойленко¹¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия²Федеральный исследовательский центр им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 01.04.2022;

после доработки 29.04.2022;

принята в печать 20.05.2022

Выделена группа из 14 взрывчатых соединений, для которых имеются корректные данные как по чувствительности к механическим воздействиям, так и по кинетике реакции термического разложения. Оценены кинетические параметры начальной стадии разложения в твердой фазе. С использованием этих параметров по формулам, описывающим очаговый взрыв, рассчитана критическая температура самовоспламенения $T_{кр}$, критический радиус очага и объемная мощность теплового потока, вызывающего самовоспламенение. Выявлена корреляционная связь $T_{кр}$ с критическим давлением $P_{кр}$, при котором происходит взрыв образца. Проведено сравнение эффективности действия на чувствительность таких факторов, как скорость реакции термического разложения и теплота взрыва.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, чувствительность к механическим воздействиям, термическое разложение, корреляционные соотношения, связь со строением.

DOI: 10.31857/S0207401X23030123, **EDN:** NBVFBA

ВВЕДЕНИЕ

Установление связи чувствительности со строением взрывчатых веществ (ВВ) является актуальной, но до сих пор все еще не решенной проблемой. В литературе приводятся корреляционные зависимости чувствительности от теплоты взрыва [1], кислородного баланса (КБ) [2, 3], электроотрицательности соединений [4], химического сдвига протонов в спектрах ЯМР [5] и ряда других показателей [6], которые могут указывать на связь чувствительности как с энергетическими свойствами соединений, так и с их реакционной способностью. Однако все эти разнородные зависимости имеют частный характер, охватывают лишь небольшие группы веществ и, скорее всего, являются отражением зависимости чувствительности от такой более универсальной и важной характеристики ВВ, как скорость реакции термического разложения.

Гипотеза о тесной связи чувствительности с реакцией термического разложения была высказана еще в первой половине прошлого века (см. [7]). Однако до сих пор эта гипотеза не получила развития главным образом из-за отсутствия надежных данных по кинетике разложения. В теоретической работе [8] установлено наличие фундаментальной связи чувствительности с реакционной

способностью и стабильностью ВВ. Отмечается также, что значение константы скорости термораспада k_1 (правда, не экспериментальное, а расчетное) при критических температурах изменяется в пределах одного порядка, и прогнозируется гиперболическая зависимость критического давления $P_{кр}$ от k_1 . В то же время в этой статье не приведено соотношений между $P_{кр}$ и k_1 , удобных для практического использования. В предлагаемой работе проведен более детальный анализ этой темы, выполненный на основе корректных экспериментальных значений кинетических параметров реакции разложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование кинетики термического превращения ВВ в изотермических условиях проводили на автоматическом дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-2, разработанном и изготовленном в ИПХФ РАН (Россия) [9], в стеклянных запаянных ампулах с внутренним объемом около 2 см³, не имеющих холодных частей, что позволяет сохранять все продукты превращения в зоне реакции. Навеска исследуемых веществ составляла примерно 10 мг, а величина отношения массы навески к свободному

Таблица 1. Кинетические параметры реакции термического разложения соединений

Соединение	$T_{пл}$, К	Среда	ΔT , К	E , кДж/моль	$\lg(Z, c^{-1})$	Ссылка
1,3,5-Триамино-2,4,6-тринитробензол – ТАТБ, (1)	623	Твердая фаза	557–593	172.5	11.6	[11]
Тротил (2)	355	Расплав	488–523	194.6	12.9	[11]
5-Амино-4,6-динитро-бензофуросан (3)	573	Газ	488–583	154.0	11.7	[17]
Пикриновая кислота (4)	395	Расплав	523–573	161.1	11.5	[18]
Гексоген (5)	477	Раствор в ДНБ	453–483	166.1	14.3	[11]
Тетрил (6)	402	Раствор в ДНБ	468–503	150.7	13.8	[11]
Октоген (7)	553	Раствор в ТНБ	463–503	171.6	14.8	[11]
ТЭН (8)	414	Расплав	304–428	163.2	13.8	[11]
Бензотрифуроксан (9)	471	Раствор в ТНБ	463–477	173.7	13.8	[11]
Бис-(тринитроэтил)-нитрамин (10)	369	Расплав	313–289	153.6	15.5	[11]
1,1,1,3,6,8,8,8-Октанитро-3,6-диазаоктан (11)	445	Раствор в ДНБ	433–453	174.5	16.9	[11]
Гексанитрогексаазаизовюрцитан (12)	481	Твердая фаза	463–477	151.9	13.6	[19]
Фуразанотетразиндиоксид (13)	386	Расплав	383–413	168.7	18.2	[20]
Бис(дифтораминодинитроэтил)нитрамин (14)	375	Расплав	313–423	153.6	15.5	[11]

Примечание: Растворители: ДНБ – *m*-динитробензол, ТНБ – *симм*-тринитробензол.

объему ампулы – примерно $5 \cdot 10^{-3}$ г/см³ при всех указанных температурах испытания. Термические превращения ВВ в неизотермическом режиме изучали методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F3 Jupiter производства компании Netzsch (Germany) в диапазоне температур 30–430°C в потоке газообразного аргона (40 мл/мин) и скоростях нагрева 5 и 10 град/мин. Для измерений использовали стандартные корундовые тигли ($V = 85$ мкл, $d = 6.8$ мм), завальцованные крышкой с отверстием. В качестве эталона использовали пустой тигель. Взвешивание осуществляли на внутренних весах с точностью $\pm 10^{-4}$ мг. Масса навески составляла около 2 мг. Перед измерением определяли базовую линию путем построения графика коррекции с пустыми тиглями. Анализ газов, образующихся в результате разложения образца, проводили с помощью подключенного к прибору квадрупольного масс-спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно тепловой теории чувствительности [10], возбуждение взрыва при механическом воздействии протекает в две последовательные стадии. Сначала в результате трения частиц при неупругой деформации образца в нем возникают горячие точки – микроскопические очаги, разогреваемые до температур порядка 1000 К. Разогрев зависит от таких свойств, как предел прочности на сдвиг (т.е. удельный коэффициент трения) и

теплоемкость вещества. С реакцией разложения этот этап связан слабо. Однако из самого существования первого этапа вытекает требование, чтобы вещество в очаге, нагретом до критической температуры самовоспламенения $T_{кр}$, находилось в твердом состоянии. Вторая стадия инициирования заключается в самовоспламенении очага, нагретого на первом этапе до температуры $T_{кр}$. Единственной причиной самовоспламенения является реакция термического разложения, поэтому именно на этой стадии можно ожидать проявления связи реакции с чувствительностью.

Чтобы установить взаимозависимость между чувствительностью и реакцией разложения, необходимо прежде всего представить набор веществ, для которых имеются корректные (полученные на одном копре) сведения по чувствительности и достаточно точные (с ошибкой определения энергии активации, не превышающей 8 кДж/моль) данные по кинетике разложения. Анализ работ [1–6, 10–15] показал, что этому требованию соответствуют только 14 соединений, представленных в табл. 1. Все они принадлежат к группе известных вторичных ВВ и в основном относятся к соединениям состава HCNO.

Далее надо выбрать параметры, однозначно характеризующие реакцию и чувствительность, и проверить наличие связи между этими параметрами. В качестве меры чувствительности использовано давление сжатия образца $P_{кр}$ [16], которое соответствует верхнему пределу чувствительности вещества. Значения $P_{кр}$ для выбранных соединений взяты из работы [1]. Равноценными характеристиками, которые используются для сравнения реак-

ционной способности соединений, могут быть константа скорости, определенная при постоянной температуре, или температура, соответствующая заданному значению константы скорости. Выбор между этими характеристиками был сделан по результатам приведенных ниже расчетов.

Формулы для расчета $T_{кр}$

Критические условия очагового самовоспламенения определяются следующим образом [10, 21, 22]:

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

а период индукции выражается формулой

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

В этих формулах r – радиус очага, ρ – плотность вещества, $Q_{разл}$ – тепловой эффект реакции разложения на единицу массы, E – энергия активации, Z – предэкспоненциальный множитель, λ – теплопроводность, c_p – теплоемкость, R – газовая постоянная, $T_{кр}$ – критическая температура самовоспламенения, T_0 – начальная температура очага.

Уравнение (1) содержит ряд параметров и их сочетаний, которые мало зависят от строения соединений и которые в первом приближении, часто рассматриваются как постоянные величины. В работах [10, 22] показано, что численное значение всей правой части уравнения (1) при любых значениях E и $T_{кр}$, встречающихся в ряду ВВ, изменяется в пределах 20–25. Поэтому без существенной ошибки можно записать

$$r^2 E \rho Q_{разл} Z \exp(-E/RT_{кр}) / \lambda RT_{кр}^2 = 22.5. \quad (3)$$

В монографии, [10] отмечается, что период индукции самовоспламенения, $\tau_{инд}$, не может превышать 10^{-5} с. Оценки температур $T_{кр}$ по уравнению (2) проведены в [10] при $\tau_{инд} = 10^{-5}$ с. В расчетно-теоретической работе [23] найдено, что $\tau_{инд}$ при копровых испытаниях составляет около 11.3 мкс, т.е. близок к 10^{-5} с. Так же, как и в [10], основные расчеты сделаем, принимая $\tau_{инд} = 10^{-5}$ с.

Отметим, что в формулу (1) входят две важные величины, связанные с реакцией разложения: константа скорости $k_1 = Z \exp(-E/RT_{кр})$, которая, как показано в [10], описывает самую раннюю стадию распада (на 1%), и отнесенная к единице объема мощность теплового потока $W = \rho Q_{разл} k_1$, от которой зависят рост температуры очага и его самовоспламенение.

Для проведения расчетов по формулам (2) и (3) необходимо знать тепловой эффект реакции разложения, $Q_{разл}$, и кинетические параметры разло-

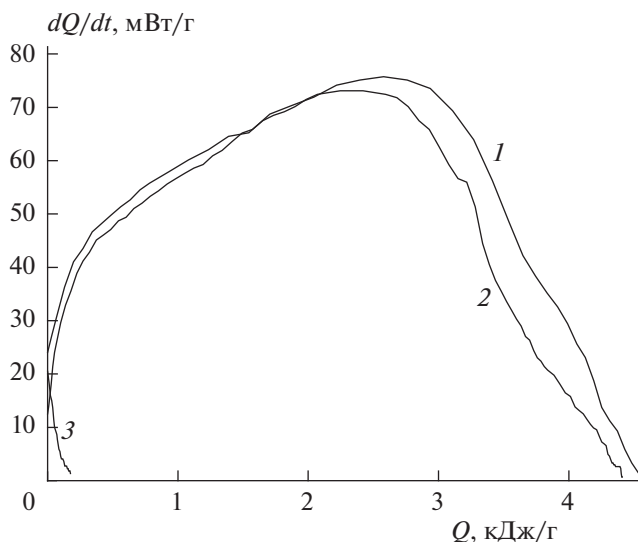


Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения от текущей теплоты процесса для ТЭНа: 1 – 140°C, $m/V = 2.3 \cdot 10^{-3}$ г/см³; 2 – 140°C, $m/V = 1.8 \cdot 10^{-3}$ г/см³; 3 – 293°C, остаток после разложения навески с $m/V = 1.8 \cdot 10^{-3}$ г/см³ при 140°C.

жения в твердом состоянии, $k_{1\text{тв}}$. Экспериментальные данные по $Q_{разл}$ и $k_{1\text{тв}}$ практически отсутствуют.

Экспериментально-расчетное определение $Q_{разл}$, $Q_{пл}$ и $E_{тв}$

Значения $Q_{разл}$ для ключевых соединений были определены экспериментально с использованием микрокалориметра. Чтобы зафиксировать тепловыделение на ранней стадии распада, сначала опыты проводили при температуре, соответствующей $k_1 = 10^{-6}$ с⁻¹. При таком значении константы скорости время разложения на 1% составляет более 150 мин, что в 10 раз больше периода прогрева ампулы в калориметре. Затем температуру повышали на 150 градусов и измеряли тепловыделение на конечном этапе реакции. Как правило, дополнительное тепловыделение было незначительным. Типичные кинетические кривые тепловыделения представлены на рис. 1.

Измерения $Q_{разл}$ проведены также методом ДСК с использованием проточного калориметра STA 449 F5 (Netzsch, Germany). Вследствие удаления NO₂ из зоны реакции значения $Q_{разл}$, полученные этим методом, всегда существенно меньше, чем при измерениях в запаянной ампуле. Зато эта методика позволяет следить за выделением тепла и изменением веса после прохождения пика тепловыделения вплоть до 670 К. Ни для одного из изученных соединений такого изменения (отклонения от нулевой линии) не наблюдалось. Качественный масс-спектрометрический анализ

Таблица 2. Теплофизические свойства веществ и значения энергии активации реакции в твердой фазе

Соединение	ρ , г/см ³	c_p , Дж/г · град	$Q_{\text{макс}}$, кДж/г	$\rho Q_{\text{макс}}$, кДж/см ³	$Q_{\text{разл}}$, кДж/г	$\rho Q_{\text{разл}}$, кДж/см ³	$Q_{\text{пл}}$, кДж/моль	ΔE , кДж/моль	$E_{\text{тв}}$, кДж/моль
1	1.987	1.25	4.97	9.88	3.98*	7.90	—	—	172.5
2	1.65	1.465	5.86	9.67	2.09*	3.45	17.5*	11.6	206.2
3	1.91	1.25	6.01	11.48	4.81**	9.19	32.1**	21.4	175.4
4	1.767	1.09	5.64	9.98	4.19*	7.40	12.5*	8.4	169.5
5	1.816	1.26	6.80	12.35	4.19*	7.60	34.5**	23.0	187.5
6	1.73	0.94	6.35	10.99	2.09*	3.62	17.0*	11.3	162.0
7	1.90	1.05	6.78	12.88	1.17*	2.23	31.4**	20.4	192.0
8	1.78	1.14	6.94	12.35	5.90*	10.50	43.9*	29.3	192.5
9	1.90	1.25	6.99	3.28	5.59**	10.62	26.4**	17.6	191.3
10	1.96	1.25	5.46	10.71	4.37**	8.56	37.7*	25.1	178.7
11	1.88	1.25	7.29	13.56	5.83**	10.96	25.1**	16.7	191.2
12	2.04	1.25	6.94	1.416	4.60*	9.38	26.8**	17.9	169.8
13	1.84	1.25	8.10	1.49	1.82*	3.35	21.8**	14.5	183.2
14	2.04	1.25	6.55	13.36	4.72*	9.63	40.4*	26.8	180.4

* Экспериментальные данные.

** Вычислено из уравнений $Q_{\text{разл}} = 0.8Q_{\text{макс}}$ или $Q_{\text{пл}} = 56T_{\text{пл}}$ (в Дж/моль).

конечных продуктов распада, выполненный в рамках этой же методики, показал, что во всех случаях продуктами являются N_2 , NO, N_2O , CO, CO_2 , HCN, HCNO и $(CN)_2$. Кроме того, после разложения всегда остается нелетучий остаток в количестве 5–10% по весу.

Полученные данные (см. табл. 2) показывают, что для ароматических нитросоединений, нитраминов и соединения **13** $Q_{\text{разл}}$ в 2–3 раза ниже, чем $Q_{\text{макс}}$. Для остальных типов веществ без большой погрешности можно принять $Q_{\text{разл}} = 0.8Q_{\text{макс}}$, где $Q_{\text{макс}}$ – максимальная теплота взрыва, соответствующая превращению вещества в продукты, соответствующие термодинамическому равновесию, а именно в H_2O , N_2 , CO_2 и C. Во всех случаях $Q_{\text{разл}}$ меньше $Q_{\text{макс}}$, что связано с кинетическим контролем состава продуктов. В первом, эндотермическом акте реакции обычно образуются свободные радикалы и NO_2 . Вторичные процессы, представляющие собой рекомбинацию или диспропорционирование свободных радикалов и их реакции с NO и NO_2 , идут с большей скоростью, чем первый акт. В этих реакциях выделяется тепло, вместо NO_2 образуются NO и N_2O . Как только свободные радикалы и NO_2 исчезают, первый этап реакции заканчивается. Обычный состав продуктов после первого этапа приведен выше. Чтобы из всех этих соединений быстро получились продукты взрыва, необходимо поднять температуру до 2000 К.

Экспериментальное изучение реакции термического разложения в твердом состоянии весьма

затруднено (см. обзор [24]). Большинство исследований твердофазных реакций проведено при температурах ниже 550 К, когда преобладающее значение имеет реакция, идущая на дефектах кристалла. В молекулярных кристаллах этими дефектами являются дислокации, образующие границы микробоков. Считается, что для реакций, идущих на дефектах, т.е. на поверхности микробоков, энергия активации остается такой же как, в жидкой фазе: $E_{\text{деф}} = E_{\text{ж}}$, а предэкспонент уменьшается примерно в сто раз, $Z_{\text{деф}} = 0.01Z_{\text{ж}}$. Это соотношение может быть во многих случаях использовано для оценки $Z_{\text{ж}}$ по известному значению $E_{\text{деф}}$. Однако при более высоких температурах доминирующей становится реакция, идущая в ненарушенной кристаллической решетке, т.е. во всем объеме кристалла. Определить эту константу скорости экспериментально удается в редких случаях. Для низкоплавких соединений измерить скорость разложения в твердом состоянии вообще невозможно. Однако, используя полуэмпирическую модель “расплавленной клетки”, развитую для мономолекулярных реакций в твердой фазе (см. [24]), кинетические параметры твердофазного распада с удовлетворительной точностью можно рассчитать, исходя из данных по распаду в жидкой фазе (расплав), которые в случае независимости скорости от полярности среды могут быть заменены на данные, полученные в инертных растворителях или газовой фазе. Согласно этой модели элементарному акту распада предшествует расширение молекулярной клетки до такого объема, в котором действие сил кристаллической ре-

шетки исчезает и молекула реагирует с такой же скоростью, как в жидкой фазе.

Расширение молекулярной клетки происходит в результате флуктуации свободного объема, величина которого зависит от температуры. Поэтому образование расплавленной клетки сопровождается появлением добавочной энергии активации (ΔE), связанной с теплотой плавления $Q_{пл}$ простым соотношением: $\Delta E = RT \ln(k_{ж}/k_{тв}) = 2Q_{пл}/3$. Поступательное движение молекулы как целой частицы в реакции разложения не участвует, и поэтому при расчете ΔE учитывается только колебательно-вращательная составляющая $Q_{пл}$. Для реакции, идущей в объеме кристалла, предэкспоненциальный множитель Z при фазовом переходе “жидкость – твердое” не изменяется.

Для нахождения ΔE необходимо знать $Q_{пл}$. Для низкоплавких соединений эта величина была определена экспериментально с помощью точного калориметра STA 449 F5 (Netzsch, Germany), отличающегося высокой чувствительностью и точностью измерения веса и температуры. Пример определения $Q_{пл}$ показан на рис. 2. Для остальных соединений значение $Q_{пл}$ рассчитывалось по известному из справочной литературы правилу: $Q_{пл} = 56T_{пл}$ [Дж/моль]. Значения $Q_{пл}$, ΔE и $E_{тв} = E_{ж} + \Delta E$ приведены в табл. 2.

Расчет $T_{кр}$, $W_{кр}$ и r

Из всех переменных, входящих в уравнения (2) и (3), экспериментальному определению не поддаются только температура $T_{кр}$ и радиус очага $r_{кр}$. Последние обычно рассчитывают, используя последовательно соотношения (2) и (3) [10]. При этом, как показано в [10], при отсутствии справочных данных по параметрам c_p и λ можно использовать их средние значения: $c_p = 1.25$ Дж/г · град и $\lambda = 10^{-3}$ Вт/см · град, отклонение от которых редко превышает 20%. Результаты расчетов значений $T_{кр}$, выполненные с использованием $Q_{разл}$ и $E_{тв}$ при $\tau_{инд} = 10^{-5}$ с⁻¹, приведены в табл. 3. Кроме того, отдельно была подсчитана объемная мощность теплового потока в критических условиях: $W_{кр} = \rho Q_{разл} Z \exp(-E_{тв}/RT_{кр})$.

Из табл. 3 видно, что критический размер очага $r_{кр}$ у всех веществ изменяется в очень узком интервале. Среднее значение $r_{кр} = 3 \cdot 10^{-4}$ см. Видно также, что тепловой поток $W_{кр}$ и константа скорости k_1 при соответствующей величине $T_{кр}$ изменяются в ограниченных пределах. В случае k_1 наблюдаемый разброс может быть связан с ошибкой, допущенной при экспериментальном определении энергии активации. Поэтому целесообразно охарактеризовать k_1 средним значением, $k_{1\text{ ср}}$, и средней погрешностью измерения, ϵ . Подсчет по дан-

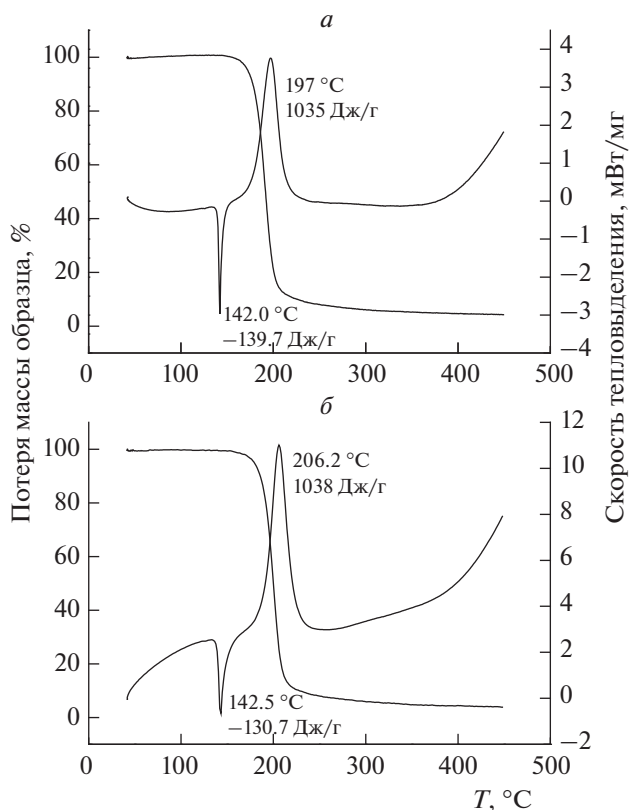


Рис. 2. Кривые ДСК и ТГ, полученные для ТЭНа при нагревании образца в потоке аргона со скоростью 5 (а) и 10 град/мин (б).

ным, приведенным для всех 14 соединений в табл. 3, дает $k_{1\text{ ср}} = 1.24 \cdot 10^3$ с⁻¹ и $\epsilon = 64\%$. Отклонение k_1 от среднего значения не превышает 2 раз, что лежит в пределах ошибки измерения энергии активации (8 кДж/моль). Можно ожидать, что реальные значения k_1 при соответствующей величине $T_{кр}$ у всех веществ близки к $k_{1\text{ ср}}$ и вещества различаются между собой только величиной $T_{кр}$, при которой достигается это значение константы скорости. Таким образом, параметр $T_{кр}$ следует признать характеристикой реакции, наиболее пригодной для обнаружения взаимосвязи реакции с чувствительностью.

Связь $P_{кр}$ с $T_{кр}$

На рис. 3 показана корреляционная связь $P_{кр}$ с $T_{кр}$. Видно, что между этими величинами существует связь с достаточно высоким коэффициентом корреляции $R = 0.91$ (№ 1 в табл. 4).

Представляет интерес определить, как влияет на величину $T_{кр}$ уменьшение $\tau_{инд}$, определяемого формулой (2). Принципиально важно также сделать оценку тех изменений $T_{кр}$, которые происходят при замене $E_{тв}$ на $E_{ж}$ и $Q_{разл}$ на $Q_{макс}$. Результа-

Таблица 3. Значения $T_{кр}$ и других параметров в критических условиях

Соединение	$T_{1\text{кр}}^a$, К	$T_{2\text{кр}}^b$, К	$T_{3\text{кр}}^c$, К	$T_{4\text{кр}}^d$, К	$k_1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при $T_{1\text{кр}}$	$W_{кр} \cdot 10^{-6}$, Вт/см ³	$r_{кр} \cdot 10^4$, см	$P_{кр}$, кбар
1	1122	1076	1076	—	3.71	29.35	3.02	12.5
2	1156	1200	1085	1031	1.34	4.63	3.06	10.6
3	1123	1171	957	945	0.63	5.89	3.08	10.1
4	1053	1096	978	962	1.99	15.7	3.43	9.5
5	865	891	755	740	0.95	7.2	3.15	8.2
6	798	823	736	701	0.63	2.28	3.74	8.0
7	887	913	787	734	3.16	7.04	3.37	7.1
8	774	794	652	652	0.45	4.7	3.34	6.6
9	870	896	785	782	0.66	7.01	3.08	5.6
10	737	757	630	625	0.69	6.40	3.06	5.2
11	702	718	639	633	0.38	4.08	3.11	5.1
12	701	720	617	608	0.89	8.37	3.00	3.7
13	633	647	581	556	1.26	4.2	3.00	3.4
14	742	762	628	621	0.63	6.08	3.01	3.1

^a Рассчитана по уравнению (2) при $\tau_{инд} = 10^{-5}$ с и значениях $E_{ТВ}$, $Q_{разл}$.

^b Рассчитана по уравнению (2) при $\tau_{инд} = 5 \cdot 10^{-6}$ с и значениях $E_{ТВ}$, $Q_{разл}$.

^c Рассчитана по уравнению (2) при $\tau_{инд} = 10^{-5}$ с и значениях $E_{ж}$, $Q_{разл}$.

^d Рассчитана по уравнению (2) при $\tau_{инд} = 10^{-5}$ с и значениях $E_{ж}$, $Q_{макс}$.

ты соответствующих расчетов представлены в табл. 3. Во избежание путаницы, каждому варианту расчета в табл. 3 присвоен свой номер. Корреляционные соотношения между $P_{кр}$ и $T_{кр}$, рассчитанные для разных сочетаний параметров, представлены в табл. 4.

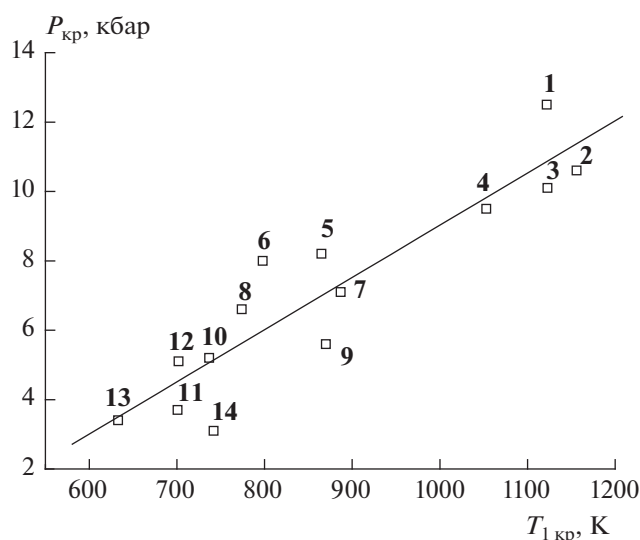


Рис. 3. Корреляционные зависимости $P_{кр}$ от $T_{1\text{кр}}$. Цифры возле точек соответствуют номерам соединений в табл. 1.

По результатам проведенных расчетов можно сделать несколько выводов. Если провести расчет $T_{кр}$ по уравнению (2), уменьшив при этом период индукции в 2 раза, т.е. при $\tau_{инд} = 5 \cdot 10^{-6}$ с, то для соединений 1–3 значения $T_{кр}$ уменьшаются на 50 градусов, т.е. на 5%, а для остальных соединений эти изменения еще менее значительны. При этом корреляционная связь $T_{кр}$ с $P_{кр}$ сохраняется на высоком уровне (№ 2 в табл. 4). Хорошая корреляция между $T_{кр}$ и $P_{кр}$ наблюдаются и в том случае, если вместо $E_{ТВ}$ использовать $E_{ж}$ в сочетании как с $Q_{разл}$, так и с $Q_{макс}$ (№ 3 и № 4 в табл. 4). Сами значения $T_{кр}$ при этом уменьшаются на 50–100 градусов.

Устойчивость связи $P_{кр}$ с $T_{кр}$ свидетельствует о сильной зависимости чувствительности от скорости разложения и сравнительно малом влиянии на нее других факторов. Признавая универсальный характер зависимости $P_{кр}$ от $T_{кр}$, корреляционное соотношение № 4 (табл. 4), для построения которого вместо $Q_{разл}$ и $E_{ТВ}$ используются точнее и легче определяемые величины $E_{ж}$ и $Q_{макс}$, можно рекомендовать для оценки относительной чувствительности новых соединений. Точность прогноза зависит от точности определения кинетических параметров реакции, но даже при приближенной оценке этих параметров и $T_{кр}$ возможно разделение соединений на три категории: ВВ малочувствительные, имеющие $P_{кр} > 10$ кбар, высо-

Таблица 4. Значения коэффициентов корреляционных зависимостей $Y = a + bX$

№ п/п	X	Y	a	b	R
1	$T_{1\text{кр}}, \text{К}$	$P_{\text{кр}}, \text{кбар}$	-6.0 ± 1.7	0.015 ± 0.002	0.91
2	$T_{2\text{кр}}, \text{К}$	$P_{\text{кр}}, \text{кбар}$	-5.7 ± 2.0	0.014 ± 0.002	0.89
3	$T_{3\text{кр}}, \text{К}$	$P_{\text{кр}}, \text{кбар}$	-4.8 ± 1.5	0.015 ± 0.002	0.92
4	$T_{4\text{кр}}, \text{К}$	$P_{\text{кр}}, \text{кбар}$	-4.4 ± 1.7	0.015 ± 0.002	0.89
5*	$\rho Q_{\text{макс}}, \text{Дж/см}^3$	$P_{\text{кр}}, \text{кбар}$	24.4 ± 3.4	-1.4 ± 0.3	0.83
6*	$\rho Q_{\text{макс}}, \text{Дж/см}^3$	$T_{1\text{кр}}, \text{К}$	1850 ± 240	80 ± 20	0.77
7**	$\rho Q_{\text{макс}}, \text{Дж/см}^3$	$P_{\text{кр}}, \text{кбар}$	27.9 ± 2.3	-1.7 ± 0.2	0.97
8**	$\rho Q_{\text{макс}}, \text{Дж/см}^3$	$T_{1\text{кр}}, \text{К}$	2120 ± 90	100 ± 7	0.99

* Рассчитано по данным для соединений 1–14.

** Рассчитано по данным для соединений 1, 3, 5, 11–13.

кочувствительные ($P_{\text{кр}} < 5$ кбар) и обладающие средней чувствительностью ($P_{\text{кр}} = 6–10$ кбар).

Учитывая доминирующую роль реакции разложения, можно предположить, что упомянутая выше взаимосвязь $P_{\text{кр}}$ и энергетических ($\rho Q_{\text{макс}}$ и КБ) или других показателей соединений существует только в тех случаях, когда сами эти показатели коррелируют с $T_{\text{кр}}$. Например, зависимость $P_{\text{кр}}$ от $\rho Q_{\text{макс}}$ (№ 5 в табл. 4), построенная для соединений 1–14, имеет коэффициент корреляции $R = 0.87$. Такую же пониженную величину $R = 0.77$ имеет зависимость $T_{\text{кр}}$ от $\rho Q_{\text{макс}}$ (№ 6 в табл. 4). Однако если на кривой зависимости № 5 убрать сильно выпадающие точки и провести сопоставление $P_{\text{кр}}$ с $\rho Q_{\text{макс}}$ по соединениям 1, 2, 5, 7, 11–13, то корреляция (№ 7 в табл. 4) сильно улучшается ($R = 0.97$). Одновременно до $R = 0.99$ повышается коэффициент корреляции для зависимости $T_{\text{кр}}$ от $\rho Q_{\text{макс}}$ (№ 8 в табл. 4).

Связь $T_{\text{кр}}$ с $\rho Q_{\text{макс}}$ или КБ является не совсем случайной. Наиболее вероятным представляется проявление этой связи в группе мощных ВВ. Повышение мощности ВВ достигается путем компактного насыщения молекул группами NO_2 или другими эксплозофорными группами. При этом повышаются энтальпия образования соединения, $Q_{\text{макс}}$ и КБ. Находясь в α - или β -положениях относительно реакционного центра, NO_2 -группы как электроотрицательные заместители влияют на скорость реакции. Отсюда и возникает связь $\rho Q_{\text{макс}}$ или КБ с $T_{\text{кр}}$. Очевидно, однако, что эта связь является возможной, но не обязательной. Если нитрогруппа вводится вдали от реакционного центра, то $Q_{\text{макс}}$ и КБ будут расти, а скорость реакции не изменится; при этом не будет изменяться и $P_{\text{кр}}$. Примеры постоянства чувствитель-

ности в широком диапазоне изменения КБ можно найти в работе [3]. В соединениях с положительным КБ тепловой эффект $Q_{\text{макс}}$ из-за избытка окислителя уменьшается, а константа скорости k_1 может увеличиться. В литературе отмечаются также случаи увеличения чувствительности при снижении энергетики соединений [25]. Это происходит из-за полной потери связи между $Q_{\text{макс}}$ и скоростью реакции. Так, например, в ряду пикриновая кислота – тринитрорезорцин – тринитрофлороглуцин $Q_{\text{макс}}$ уменьшается, а частота взрыва, определенная на стандартном копре по ГОСТ 4545-88, возрастает с 25 до 100%.

Разложение пикриновой кислоты заключается в переносе атома Н от группы ОН к нитрогруппе, т.е. в изомеризации в ациформу. Реакция имеет один реакционный центр, включающий группу ОН и одну из нитрогрупп, находящихся в орто-положении. Нитрогруппы в мета- и пара-положениях в реакции не участвуют. При введении второй и третьей группы ОН возникают новые центры реакции, идентичные первому. При этом тепловой эффект $Q_{\text{разл}}$ увеличивается соответственно в 2 и 3 раза, а главное, как показано в работах [11, 26], возрастает скорость реакции. Поэтому чувствительность с уменьшением $Q_{\text{макс}}$ не падает, а растет.

Необходимо отметить, что хорошая корреляция между $P_{\text{кр}}$ и $T_{\text{кр}}$ может наблюдаться только в том случае, если первая стадия инициирования у всех веществ будет протекать в одинаковых условиях, т.е. прочность на сдвиг, $\sigma_{\text{пр}}$, у всех веществ будет примерно одинаковой. По-видимому, такое постоянство $\sigma_{\text{пр}}$ имеет место для большинства HCNO -соединений. Во всяком случае, изменение $\sigma_{\text{пр}}$ 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 $P_{кр}$ HCNO-соединений заслуживает более детального рассмотрения. По данным, полученным в [10], в ряду тротил – пикриновая кислота – тетрил – ТЭН – гексоген – октоген значения $\sigma_{пр}$ равны соответственно 40, 52, 53, 60, 82, 125 МПа. Отклонение октогена от других соединений по величине $\sigma_{пр}$ следует признать значительным. Возможно, что именно из-за повышенного значения $\sigma_{пр}$ октоген имеет более высокую чувствительность, чем гексоген, хотя по величине $T_{кр}$ эти соединения отличаются мало. В монографии [10] отмечается также, что $\sigma_{пр}$ увеличивается с ростом температуры плавления и может зависеть от строения соединений. Самым важным свойством, влияющим на величину $\sigma_{пр}$, является пластичность материала. Аномально высокое значение $P_{кр}$ у ТАТБ может быть связано с тем, что это вещество, имея слоистое строение кристаллов [27], обладает определенной пластичностью и, следовательно, пониженным $\sigma_{пр}$.

В свете полученных результатов можно признать, что чувствительность HCNO-соединений, т.е. практически всех реальных ВВ, определяется в основном скоростью тепловыделения в реакции разложения. Полезным свойством соединений, снижающим чувствительность, является также пластичность кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для 14-ти взрывчатых веществ, которые представляют все основные классы ВВ состава HCNO, по формулам, описывающим очаговое самовоспламенение, проведен расчет критической температуры $T_{кр}$ с использованием (в соответствии с рекомендацией тепловой теории чувствительности) кинетических параметров (E и z), а также теплового эффекта ($Q_{разл}$) реакции термического разложения в твердой фазе. Показано, что $T_{кр}$ является наиболее точной характеристикой реакции разложения. Значения $T_{кр}$ лежат в интервале 700–1150 К. Между $P_{кр}$ и $T_{кр}$ существует корреляционная связь: $P_{кр}$ [кбар] = $-6.0 + 0.002T_{кр}$ ($R = 0.91$). При замене $Q_{разл}$ и $E_{тв}$ на легче и точнее определяемые параметры, $Q_{макс}$ и $E_{ж}$, значения $T_{кр}$ уменьшаются, но корреляционная связь $T_{кр}$ с $P_{кр}$ сохраняется на прежнем уровне: $P_{кр}$ [кбар] = $-4.4 + 0.015T_{кр}$ ($R = 0.89$). Эту корреляцию целесообразно использовать для приближенного прогноза относительной чувствительности новых соединений. Показано также, что описанные в литературе корреляционные зависимости чувствительности от энергетических показателей соединений (теплоты взрыва и кислородного баланса) существуют только в тех случаях, когда сами эти показатели коррелируют с $T_{кр}$.

Работа выполнена по темам госзаданий (регистрационные номера АААА-А19-119101690058-9, АААА-А19-119120690042-9 и АААА-А21-121011990037-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пепекин В.И., Корсунский Б.Л., Денисаев А.А. // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44. № 5. С. 101.
2. Kamlet M.J., Adolph H.G. // Proc. 7th Sympos. (Intern.) on Detonation. V. 1. Annapolis, MD: NSWC, 1981. P. 60.
3. Kamlet M.J., Adolph H.G. // Prop., Expl., Pyrotech. 1979. V. 4. № 2. P. 30; <https://doi.org/10.1002/prep.19790040204>
4. Mullay J. // Ibid. 1987. V. 12. № 1. P. 60; <https://doi.org/10.1002/prep.19870120403>
5. Литвинов Б.В. Избр. тр. Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 2014. С. 353.
6. Zeman S. // Prop., Expl., Pyrotech. 2000. V. 25. № 2. P. 66; [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4087\(200004\)25:2<66::AID-PREP66>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4087(200004)25:2<66::AID-PREP66>3.0.CO;2-Q)
7. Холеев Н.А. Чувствительность взрывчатых веществ к удару. М.: Машиностроение, 1974.
8. Дубовик А.В. // Взрывное дело. 2020. № 126/83. С. 38
9. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машикинов Л.Б. и др. // Тр. 4-й Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539.
10. Афанасьев Г.Т., Боболев В.К. Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом. М.: Наука, 1968.
11. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1996.
12. Назин Г.М., Дубихин В.В., Далингер И.Л., Казаков А.И., Хабатова А.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 30; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010118>
13. Назин Г.М., Корсунский Б.Л. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030092>
14. Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 54; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21060121>
15. Дубовик А.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 49; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030050>
16. Афанасьев Г.Т., Пепекин В.И. // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 6. С. 70.
17. Фалыхов И.Ф., Шарнин Г.П., Сафин Н.М. и др. // Матер. 21 Междунар. пиротех. сем. М.: ИХФ РАН, 1995. С. 184.
18. Андреев К.К., Лю Бао-фен // Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1963. С. 349.
19. Patil D.G., Brill T.V. // Combust. and Flame. 1991. V. 87. P. 143.
20. Неделько В.В., Захаров В.В., Корсунский Б.Л. и др. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 3. С. 25; <https://doi.org/10.7868/S0207401X13030060>

21. *Дубовик А.В.* Чувствительность твердых взрывчатых систем к удару. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011.
22. *Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Гонтковская В.Т.* // ДАН. 1968. Т. 148. № 2. С. 380.
23. *Дубовик А.В.* // Там же. 1986. Т. 286. № 2. С. 333.
24. *Манелис Г.Б., Назин Г.М., Прокудин В.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 11. С. 1417.
25. *Нестеренко Д.А., Гаранин В.А., Казаков А.И. и др.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 10. С. 46; <https://doi.org/10.7868/S0207401X14100094>
26. *Fan J., Gu Z., Xiao H., Dong H.* // J. Phys. Org. Chem. 1998. V. 11. № 3. P. 177; [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1395\(199803\)11:3<177::AIDC990>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1395(199803)11:3<177::AIDC990>3.0.CO;2-9)
27. *Cady H.H., Larson A.C.* // Acta Cryst. 1965. V. 18. № 3. P. 485; <https://doi.org/10.1107/s0365110x6500107x>