

УДК 535.71

**ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ
ОКТОГЕНА НА ОСНОВЕ ДАННЫХ СОВМЕЩЕННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

© 2010 **О.С. Орджоникидзе^{1*}, А.Н. Пивкина¹, Ю.В. Фролов¹, Н.В. Муравьев¹,
К.А. Моногаров¹, И.В. Фоменков²**

¹Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

²Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

Статья поступила 5 ноября 2009 г.

С доработки — 18 марта 2010 г.

В работе определены условия проведения эксперимента (синхронного термического анализа, СТА) для получения достоверных величин кинетических параметров и построения термокинетической модели разложения октогена. Показано, что снижение скорости нагрева образцов в диапазоне 20—0,5 К/мин приводит к уменьшению величин энергии активации (E_a) и предэкспоненциального множителя (A). Определенная при низких скоростях нагрева 2—0,5 К/мин E_a близка к энергии разрыва связи N—NO₂, постулируемой в качестве первой стадии разложения. Приведены результаты термокинетического моделирования процесса термического разложения октогена.

Ключевые слова: дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия, октоген, термическое разложение, термокинетическое моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании свойств энергетических материалов термоаналитические методы являются незаменимыми — они позволяют получать, наряду с физическими данными (температуры и теплоты фазовых превращений — плавления, испарения, сублимации и др.), сведения о последовательности происходящих физико-химических процессов для детального понимания механизма разложения энергетических материалов. Более того, термический анализ дает возможность количественно и качественно описывать процессы экзотермического разложения и химического реагирования, определять кинетические параметры этих процессов.

Октоген (НМХ, октагидро-1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразол) является одним из наиболее широко используемых и изучаемых энергетических материалов. Сложный и многостадийный механизм разложения НМХ происходит с образованием газофазных продуктов HCN, NO, N₂O, NO₂, CO, CO₂, H₂O, H₂CO. Несмотря на большое количество теоретических и экспериментальных работ, посвященных термическому разложению октогена, одной из самых сложных проблем остается выяснение механизма его распада. Результаты термического анализа используют для разработки глобальных кинетических моделей разложения как октогена, так и энергетических конденсированных систем на его основе [1].

Существующий в настоящее время разброс экспериментально определенных кинетических параметров разложения октогена достаточно велик и вызывает справедливый скепсис у исследователей. Например, E_a варьирует от 42 до 1070 кДж/моль [2,3], а зависимость $E_a(\log(A))$ является линейной (так называемый "закон компенсации" Бриля [3]). Одной из возможных причин этого является саморазогрев образца [3]. В работе Уайта и Вязовкина [4] показано, что для предотвращения саморазогрева взрывчатых веществ в процессе СТА-эксперимента

* E-mail: a7777@center.chph.ras.ru

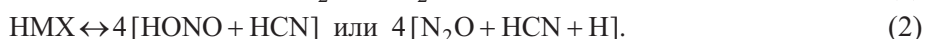
необходимо использовать образцы минимальной массы, нагреваемые с малой скоростью (около 1 К/мин).

Целью данной работы является определение оптимальных условий исследования разложения октогена методом СТА для получения достоверных величин кинетических параметров, а также построение термокинетической модели разложения.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОКТОГЕНА — ХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ

Типичный вид результатов СТА показан на рис. 1; термический анализ выявляет наличие двух эндотермических процессов, которые соответствуют фазовому переходу β -НМХ \rightarrow δ -НМХ при температуре 191 °С и плавлению при 279 °С, сразу за которым следует экзотермический процесс разложения. Полученное значение теплоты фазового перехода октогена $Q_{\text{фаз}} = 31,4$ Дж/г близко к литературным данным [5], согласно которым $\Delta H_{\text{фаз}} = 2350$ кал/моль (33,2 Дж/г). При разложении выделяемая в конденсированной фазе теплота составляет 1440 Дж/г.

Глобальная схема термического разложения октогена, как правило, описывается двумя конкурирующими реакциями:



Реакция (1) является экзотермической ($Q = -209$ кДж/моль), а реакция (2) — эндотермической ($Q = 159$ кДж/моль) [6].

Согласно квантово-химическим расчетам, энергия связи N—NO₂ в молекуле октогена составляет 200,9 кДж/моль [7]. Большинство исследователей полагает, что процесс термического разложения начинается с гомолиза этой самой слабой связи в молекуле октогена [3, 4, 7].

Результаты моделирования, приведенные в работе [8], позволяют оценить энергии связей в молекуле октогена в исходном состоянии (рис. 2, а), а также после отрыва одной группы NO₂ (см. рис. 2, б). Наиболее вероятным является начальный разрыв связи N—NO₂ с последующим разрывом связи C—N.

После инициирования начальной стадии процесса разложения происходит сложный комплекс химических превращений. Одной из наиболее корректных на сегодняшний день моделей

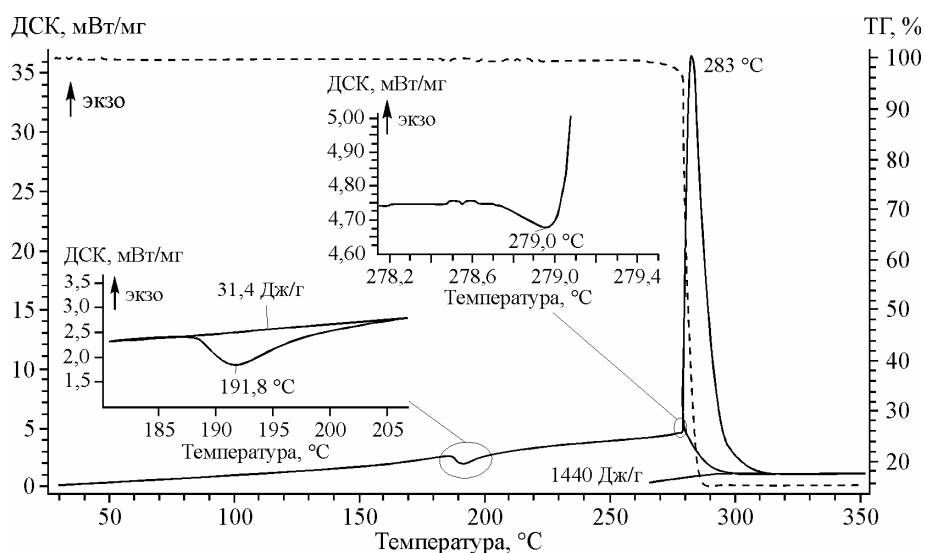
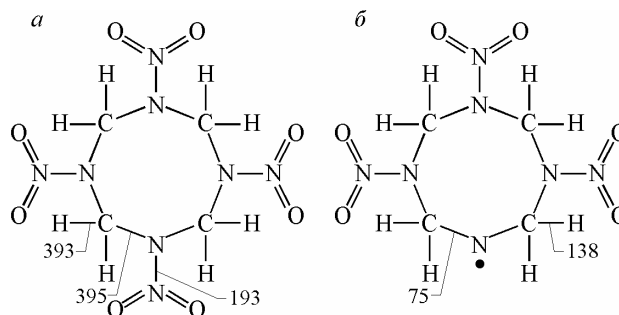


Рис. 1. Изменение массы образца (ТГ — штриховая линия) и изменение теплового состояния образца (ДСК — сплошная) при нагревании октогена со скоростью 10 К/мин в динамической атмосфере аргона (скорость потока 70 мл/мин, начальная масса образца 2 мг)

Рис. 2. Результаты квантово-химического моделирования [8] — величины энергии связей (кДж/моль) в молекуле октогена: а — исходная молекула НМХ, б — молекула НМХ после отрыва одной группы NO₂



термического разложения октогена можно признать модель Тарвера [9], построенную на основе анализа зависимости критического времени взрыва от обратной температуры

герметичного реактора с образцом. Авторы предлагают схему и основные параметры каждой стадии разложения (табл. 1 и 2). Стадии 1 и 2 являются эндотермическими, в то время как сублимация твердых промежуточных продуктов разложения (стадия 3) — экзотермический процесс, а основное тепловыделение происходит в газовой фазе при полном разложении (стадия 4).

Стадия 1 соответствует фазовому переходу β-НМХ → δ-НМХ. На стадии 2 происходит разрыв связей N—NO₂, C—N, C—H, N—O в молекуле октогена. На месте разрушения метиловых мостиков формируются метиловые активные центры. Стадия 3 представляет собой комбинацию процессов образования газофазных промежуточных продуктов (ПП): слабоэндотермического процесса образования CH₂O + N₂O и слабоэкзотермического — образования HCN + HNO₂. Суммарный тепловой эффект этой стадии также слабоэкзотермический (см. табл. 2). Отметим, что этот тепловой эффект проявляется на кривых ДСК в виде четкого экзотермического пика и резкой потери массы на кривых ТГ. Стадия 4, соответствующая образованию конечных газофазных продуктов реакции, проходит с максимальным тепловыделением, на порядок превышающим тепловыделение на стадии 3.

Как известно, метод СТА регистрирует изменение термического состояния образца в конденсированной фазе — газофазные процессы этим методом не исследуются. Поэтому экзотермической реакцией, регистрируемой в конденсированной фазе, является стадия 3. Но регистрируемый методом СТА тепловой эффект реакции разложения значительно превышает указанный в табл. 2 и составляет 1440 Дж/г (см. рис. 1). Это объясняется суперпозицией тепловых потоков, выделяющихся в конденсированной фазе и поступающих из газовой фазы в результате газофазных реакций, происходящих с очень высоким тепловыделением (стадия 4). Отметим, что поскольку эксперимент проводили в закрытом тигле, то газофазные продукты разложения не сразу покидают зону реакции.

Т а б л и ц а 1

Стадии термического разложения октогена C₄H₈N₈O₈ по модели [9] и соответствующие им пики на кривой ДСК (см. рис. 1)

Стадия	Реакция	Температура пика, °С
1	β-НМХ → δ-НМХ	198
2	δ-НМХ → твердофазные ПП, разрыв связей N—NO ₂ , C—N, C—H, N—O и др.	280
3	Твердофазные ПП → газофазные ПП (CH ₂ O+N ₂ O и HCN+HNO ₂)	283
4	Газофазные ПП → конечные продукты (CO ₂ +H ₂ O+N ₂ +CO+C и др.)	Не фиксируется методом ДСК

Т а б л и ц а 2

Кинетические и термические параметры стадий термического разложения октогена по модели [9]

Стадия	lnA	E _a , кДж/моль	Порядок реакции	Теплота реакции, Дж/г
1	48,13	202,6	1	+41,8
2	48,70	220,3	1	+250,8
3	37,80	185,2	1	-556,0
4	28,10	142,5	2	-5588,7

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 (Netzsch, Германия) при скоростях нагрева $\beta = 0,5, 1, 2, 5, 10$ и 20 К/мин в диапазоне температур $30\text{—}400$ °С в потоке аргона со скоростью 70 мл/мин. Измерения проводили на стандартных порошкообразных образцах октогена (средний размер кристаллов 40 мкм). Навеску массой 2 мг помещали в корундовый тигель ($D = 5$ мм) с крышкой, имеющей отверстие ($d = 0,3$ мм). Для каждой скорости нагрева проводили не менее трех экспериментов. Результаты измерений обрабатывали с помощью прикладного программного пакета Netzsch Proteus — Thermokinetics.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены ТГ кривые, полученные при нагревании образцов октогена с различными скоростями. По мере увеличения скорости нагревания (β) кривые смещаются в сторону более высоких температур, при этом возрастает и скорость разложения вещества.

Величины E_a и $\log(A)$ были определены модель-независимым анализом по методу Киссинджера (ASTM E698) [10]. На рис. 4 представлен график Киссинджера, согласно которому величина энергии активации термического разложения октогена, определенная по результатам экспериментов во всем исследованном диапазоне скоростей нагрева, составляет 428 кДж/моль, а $\log(A) = 39$ с⁻¹. Полученные значения являются завышенными по сравнению с современными литературными данными [9, 11]. Разбиение диапазона скорости нагрева на два: низкая скорость нагрева ($0,5, 1$ и 2 К/мин) и высокая ($2, 5, 10$ и 20 К/мин), и описание каждого диапазона своей линейной зависимостью позволяет значительно повысить точность результатов и определить значения E_a и $\log(A)$ для обоих диапазонов скоростей нагрева (табл. 3).

Характерно, что величина энергии активации, определенная при низких скоростях нагрева, близка к величине энергии разрыва связи N—NO₂ [6].

В обзоре Бриля [4] приведено большое количество литературных данных по экспериментально измеренным величинам E_a и $\log(A)$ в различных фазах и в различных условиях. Графическое представление результатов исследования [4] и полученные нами кинетические параметры разложения приведены на рис. 5. Большой разброс данных $E_a(\log A)$ обусловлен влиянием дополнительных физических факторов (саморазогрев образца, масса образца, условия теплоотвода, наличие стенок реактора и т.д.). Сам Бриль выделяет диапазон изменения энергии активации $155\text{—}222$ кДж/моль (см. рис. 5), отвечающий химическому процессу разрыва связей N—NO₂. Использование низких скоростей нагрева позволяет избежать саморазогрева образца: полученные при этом кинетические параметры близки к многочисленным данным литературы

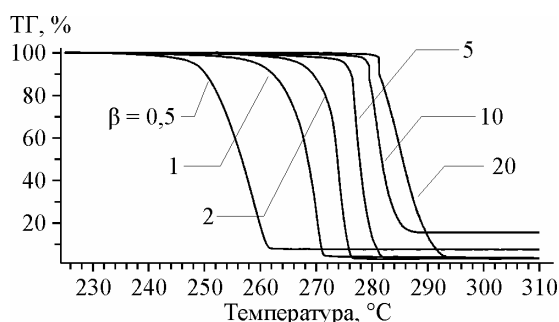


Рис. 3. Изменение массы (ТГ) образцов октогена при нагревании со скоростью $0,5\text{—}20$ К/мин

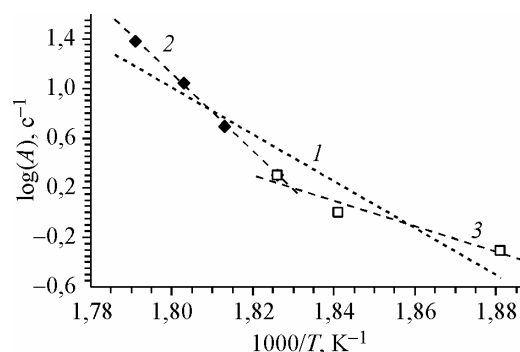


Рис. 4. График зависимости логарифма скорости нагрева β от обратной температуры T (график Киссинджера) для экспериментальных результатов, полученных при нагреве образцов октогена со скоростью: 1) $0,5\text{—}20$ К/мин; 2) $2\text{—}20$ К/мин; 3) $0,5\text{—}2$ К/мин

Т а б л и ц а 3

Расчет кинетических параметров термического разложения октогена (модель — независимый анализ по методу Киссинджера)

№	Скорость нагрева β, К/мин	Кинетические параметры	
		E _a , кДж/моль	log(A), с ⁻¹
1	0,5—20	428	39
2	2, 5, 10, 20	588	54
3	0,5, 1, 2	175	14
	[9]	184	16

Т а б л и ц а 4

Результаты термокинетического моделирования: одностадийная модель

№	Тип реакции	F _{exp}	F _{crit} (0,95)
1	C ₁ B	1,00	1,05
2	B _n a	1,03	1,05
3	C _n B	1,04	1,05
4	A _n	1,06	1,05
5	A ₃	1,31	1,05
6	A ₂	2,84	1,05
7	B ₁	3,20	1,05

и лежат внутри интервала "химической корректности". Результаты, полученные при нагревании с более высокими скоростями, лежат далеко за пределами этой области.

Термокинетическое моделирование термического разложения октогена (табл. 4), проведенное на основании обработки ТГ-данных, полученных при нагревании со скоростями 0,5—2 К/мин, показало, что процесс достоверно описывается тремя типами химических реакций с автокатализом: C₁B — реакцией первого порядка, B_na — расширенным уравнением Праута—Томпкинса и C_nB — реакцией n-го порядка. Для этих типов реакций рассчитанный критерий Фишера (F_{exp}) не превышает статистический квантиль F_{crit}(0,95) [12]. Однако наилучшей следует признать автокаталитическую реакцию первого порядка, поскольку для этой реакции F_{exp} = 1:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \alpha(1 + k_{cat}b),$$

где α = (m₀ - m)/(m₀ - m_∞) — степень конверсии вещества (m₀ — исходная масса образца, m — текущая масса образца, m_∞ — конечная масса образца); A = 10¹³ с⁻¹ — предэкспоненциальный множитель, E_a = 178 кДж/моль — величина энергии активации; k_{cat} = 10^{2,23} — коэффициент катализа; b — концентрация конечных продуктов (для одностадийных процессов b = 1 - α).

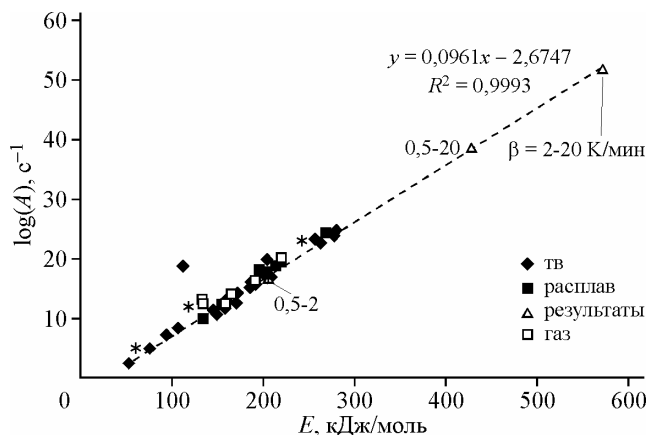
На рис. 6 представлены экспериментальные данные и результаты моделирования процесса термического разложения октогена автокаталитической реакцией первого порядка. Коэффициент корреляции полученных зависимостей с результатами измерений составил 0,986.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование зависимости кинетических параметров термического разложения октогена от скорости нагрева в условиях синхронного термического анализа. Показано, что скорость нагрева оказывает существенное влияние как на температуру начала разложения, так и на скорость разложения образца: чем меньше скорость нагрева, тем раньше наблюдается начало потери массы и тем медленнее образец разлагается.

Рис. 5. Графическое представление "закона компенсации" Бриля [4].

Приведены экспериментально измеренные величины E_a и log(A), полученные различными авторами в твердой фазе, в расплаве и при газофазном разложении, а также результаты настоящей работы



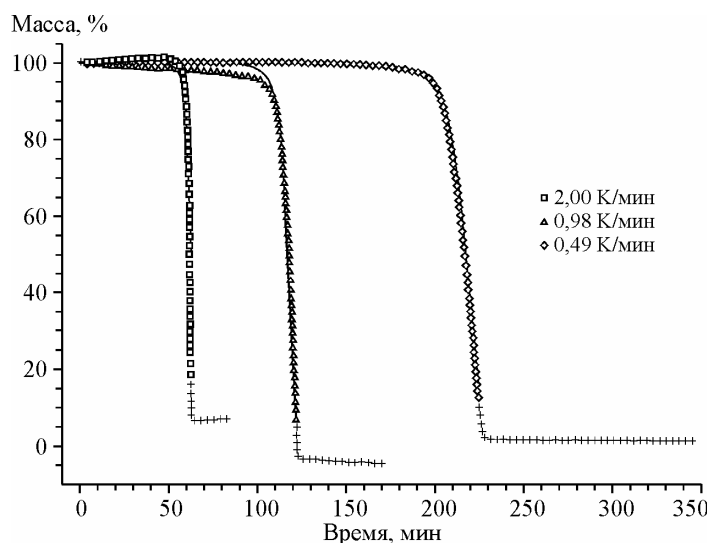


Рис. 6. Результаты моделирования процесса термического разложения октогена автокаталитической реакцией 1-го порядка: сплошные линии — расчет, точки — экспериментальные данные

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель рассчитаны модель-независимым анализом по методу Киссинджера. Получено, что в диапазонах скорости нагрева 0,5—20 и 2—20 К/мин рассчитанные значения E_a и $\log(A)$ являются существенно завышенными по сравнению как с литературными данными, так и с квантово-химическими представлениями о процессе разложения октогена. Все полученные значения $E_a(\log(A))$ лежат на прямой "закона компенсации" Бриля. Однако в область "химической корректности" попадают значения, рассчитанные по результатам анализа нагрева образцов с низкими скоростями (0,5—2 К/мин). Проведено термокинетическое моделирование процесса разложения, наилучшее соответствие с экспериментальными данными получено при описании кинетики разложения автокаталитической моделью первого порядка.

Результаты проведенного исследования показывают, что для получения методом СТА корректных кинетических параметров разложения высокоэнергетических компонентов необходимо использование низкой скорости нагрева при малой массе образцов. Полученные в работе результаты могут быть использованы при построении физико-химических моделей разложения как октогена, так и других взрывчатых веществ и энергетических конденсированных систем на их основе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-00894).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J., Wight C.A. In: Energetic Materials, Part 2: Detonation, Combustion. Theoretical and Computational Chemistry. Vol.13/Eds. P.A. Politzer, J.S. Murray. — Elsevier B.V., 2003. — P. 351 — 371.
2. Kimura J., Kubota N. // Propell. Expl. Pyrotech. — 1980. — **5**, N 1. — P. 1.
3. Brill T.B., Gongwer P.E., Williams G.K. // J. Phys. Chem. — 1994. — **98**, N 47. — P. 12242.
4. Vyazovkin S., Wight C.A. // Ann. Rev. Phys. Chem. — 1997. — **48**. — P. 119.
5. NIST. July 2001 Release. Standard Reference Database. No. 69.
6. Brill T.B., Karpowicz R.J. // J. Phys. Chem. — 1982. — **86**, N 21. — P. 4260.
7. Melius S.F. In: Chemistry and Physics of Energetic Materials / Ed. S. Bulusu. — Dordrecht: Kluwer Academic, 1990. — P. 21 — 78.
8. Minier L., Behrens R. // Proc. of 32nd JANNAF Comb. Subcommittee. — 1995. — **1**. — P. 13.
9. Tarver C.M., Tran T.D. // Combustion and Flame. — 2004. — **137**. — P. 50.
10. Kissinger H.E. // J. Anal. Chem. — 1957. — **29**, N 11. — P. 1702.
11. Shaw R., Walker F.E. // J. Phys. Chem. — 1977. — **81**. — P. 2572.
12. Jank H-W., Meister A. // Kulturpflanze. — 1982. — **30**. — S. 30.