

## ПАРАМЕТРЫ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ И КРИТИЧЕСКИЙ ДИАМЕТР ДЕТОНАЦИИ ГЕКСАНИТРОМАННИТА

Г. Д. Козак, Е. И. Алешкина

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва  
KozakGD@nm.ru

Экспериментально определена зависимость времени задержки вспышки гексанитроманнита от начальной температуры. Проведены измерения критического диаметра детонации литого гексанитроманнита и его растворов в нитрогликоле и нитроглицерине.

Ключевые слова: детонация, критический диаметр, гексанитроманнит, самовоспламенение.

Гексанитроманнит (ГНМ,  $C_6H_8O_{18}N_6$ ) относится к классу нитроэфиров и является аналогом жидких нитроэфиров: нитрогликоля (НГЛ) и нитроглицерина (НГЦ), но ввиду более длинного углеродного каркаса является твердым веществом. Несмотря на то, что он был синтезирован практически одновременно с нитроглицерином, в конце позапрошлого века, некоторые взрывчатые свойства этого соединения, например, детонационная способность, время задержки теплового самовоспламенения, неизвестны. По-видимому, это связано с тем, что практическое применение ГНМ весьма ограничено, однако для достоверной оценки степени взрывоопасности этого соединения и расположения его в ряду других нитроэфиров такие сведения необходимы.

Детонационная способность НГЦ впервые оценена в [1]. Для жидких нитроэфиров данные по критическому диаметру детонации обобщены в [2].

Известные из литературы свойства ГНМ приведены в табл. 1.

Медленное термическое разложение ГНМ исследовали в работе [3] манометрическим методом. Полученные результаты показывают, что термическое разложение жидкого ГНМ происходит двустадийно. На первой стадии отщепляется диоксид азота, который является основным газообразным продуктом распада. Эта реакция протекает быстрее, чем при разложении других изученных нитроэфиров. Переход на вторую стадию реализуется при достижении определенного содержания промежуточных продуктов распада.

Твердый ГНМ разлагается значительно медленнее жидкого, но при его распаде в небольшом слое расплава, образованном промежуточными продуктами (так называемое прогрессивное плавление), возникают условия, благоприятные для протекания быстрой гидролитической и окислительных реакций. В результате суммарная скорость распада превышает скорость разложения полностью расплавленного вещества. Полученные кинетические параметры реакции разложения приведены в табл. 1.

Горение прессованного ГНМ изучали в бомбе постоянного давления, построена зависимость скорости горения от давления [4, 5].

По данным работы [6] температура вспышки составляет  $180 \div 190$  °С.

Данные по детонационным характеристикам ГНМ в литературе немногочисленны. В работе [7] приведены значения скорости детонации в металлической оболочке, по-видимому, насыпных и прессованных зарядов ГНМ при трех значениях плотности. Эти скорости взяты из работ, опубликованных Кастом (1923 г.) и Бергло (1885 г.), и не слишком надежны ввиду того, что получены, вероятно, методом Дотриша. О критическом диаметре детонации ГНМ в литературе данных нет, в этом отношении он является исключением среди нитроэфиров, детонационная способность которых изучена достаточно подробно [2].

Представлялось полезным экспериментально определить детонационную способность ГНМ и зависимость времени задержки вспышки от начальной температуры, которая позволяет оценить кинетические параметры реакции, протекающей при тепловом самовоспламенении.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 01-03-32610а).

Таблица 1  
Основные свойства гексанитроманнита

Кислородный баланс, %	+7,1
Температура плавления, °С	112 ÷ 113 [7]
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,604 [8]
Энтальпия образования, кДж/моль	-644,34 [9]
Теплота взрыва, кДж/кг	6317 [7] 5895, (расчет по [10])
Энергия активации, кДж/моль	158,9 [3]
Предэкспоненциальный множитель, с <sup>-1</sup>	10 <sup>15,9</sup> [3]
Температура вспышки, °С	180 ÷ 190 [6]

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Гексанитроманнит получали нитрацией маннита квалификации ч.д.а. в соответствии с методом [7]. Маннит при охлаждении и перемешивании растворяли небольшими порциями в концентрированной (95 ÷ 97 %) азотной кислоте при температуре не выше 20 °С. В полученный раствор также при перемешивании и при такой же температуре вводили концентрированную (98 %) серную кислоту. Соотношение компонентов — маннит: HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1 : 5 : 10 (по массе).

При добавлении H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> наблюдалось выпадение ГНМ в виде крупных комков. Многократная промывка не позволяла удалить из них кислоту. Поэтому после фильтрации и сушки ГНМ растворяли в горячем этиловом спирте и, добавляя соду, добивались нейтральной реакции раствора. После охлаждения до комнатной температуры выпавшие кристаллы ГНМ отфильтровывали и промывали на фильтре водой, контролируя ее нейтральную реакцию. Температура плавления полученного и перекристаллизованного из этилового спирта ГНМ при многократном измерении составляла 107 °С.

Зависимость времени задержки вспышки от температуры изучали в термостате, представляющем собой алюминиевый цилиндр диаметром 70 мм и высотой 150 мм, на который через слой асбеста была намотана нагревательная спираль из нихромовой проволоки. Снаружи спираль защищена слоями асбеста и фольги. Напряжение на спирали и температуру термостата регулировали с помощью лабораторного трансформатора.

В верхнем торце алюминиевого блока имелось два отверстия — по оси, диаметром

18 мм, для помещения пробирки с исследуемым взрывчатым веществом; на расстоянии  $d/4$  от оси, диаметром 12 мм, для помещения интервального термометра с ценой деления 0,1 °С для контроля температуры в экспериментах. Термостат в предварительных опытах был проградуирован, при заданном напряжении определенная температура оставалась постоянной в течение двух-трех минут, чего вполне достаточно для определения времени задержки вспышки.

Критический диаметр детонации НГЛ и НГЦ, аналогов ГНМ по химическому строению, хорошо изучен, поэтому мы попытались определить влияние ГНМ на критический диаметр детонации этих соединений, растворяя его в них.

Критический диаметр детонации растворов ГНМ в НГЛ измеряли при комнатной температуре в бумажных трубках с расширением в верхней части, склеенных из двух слоев кальки резиновым клеем, так же как это делалось в работе [11] применительно к растворам динитротолуола в нитрогликоле.

При заполнении трубок (с закрытым парафиновой пробкой нижним концом) растворами ГНМ в НГЛ особое внимание уделяли удалению пузырьков воздуха, выталкивая их вводимой в трубку с раствором тонкой металлической проволокой.

Литые заряды ГНМ готовили в воздушном термостате, заливая трубки с воронкообразным расширением расплавленным ГНМ. Для этого трубку и стаканчик с навеской ГНМ массой 2 ÷ 3 г помещали в воздушный термостат и выдерживали в нем в течение 15 ÷ 20 мин при температуре ≈ 120 °С до расплавления ГНМ.

Оказалось, что многие органические ма-

териалы ускоряют разложение расплавленного ГНМ. Так, пришлось отказаться от перемешивания расплавленного ГНМ деревянной палочкой и от закрывания нижнего торца корковой, деревянной или резиновой пробкой. При контакте с этими материалами выделялись пузырьки газа, ГНМ темнел. По той же причине не было возможности осуществить заливку ГНМ в бумажную оболочку.

Опыты с литыми зарядами ГНМ проводили в стеклянных трубках с воронкообразным расширением в верхней части. Канал трубки снизу неплотно закрывался стеклянной иглой, обернутой тефлоновой пленкой, с которой расплав ГНМ, по наблюдениям, не реагировал. Слой расплава, залитый в воронку, заполнял трубку, вытесняя из нее воздух в зазор между тефлоном и стеклом. При подходе расплава ГНМ ко дну нажатием на трубку сверху зазор запирался, что препятствовало вытеканию расплава. При медленном остывании в течение  $5 \div 10$  мин происходила кристаллизация расплавленного ГНМ в цилиндрической части заряда. После этого трубку из термостата извлекали, и кристаллизация ГНМ в воронкообразном расширении проходила при комнатной температуре. В расширении образовывалась усадочная раковина, однако в течение нескольких минут, до полного охлаждения, ГНМ оставался пластичным, что позволяло заполнять усадочную раковину гексогеном и утрамбовывать его пластмассовым пуансоном. В расширении получался монолитный заряд из литой смеси гексогена с ГНМ, обеспечивавший нормальное инициирование заряда в цилиндрической части литого ГНМ. Для определения плотности литого ГНМ в одном из опытов его заливали также в стеклянную трубку с внутренним диаметром 5 мм. После извлечения и обработки торцов плотность заряда была измерена пикнометрически и составила  $1,595 \text{ г/см}^3$ .

Фоторегистрацию детонации зарядов осуществляли с помощью прибора ЖФР-3, это позволяло измерить скорость детонации и судить о стабильности и характере детонационного процесса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты опытов по вспышке навески ГНМ массой 0,1 г в алюминиевом термостате в интервале температур  $T = 165 \div 186 \text{ }^\circ\text{C}$  представлены на рис. 1. При  $T < 165 \text{ }^\circ\text{C}$  вспышки не было. При  $T = 166 \div 167 \text{ }^\circ\text{C}$  вспышка

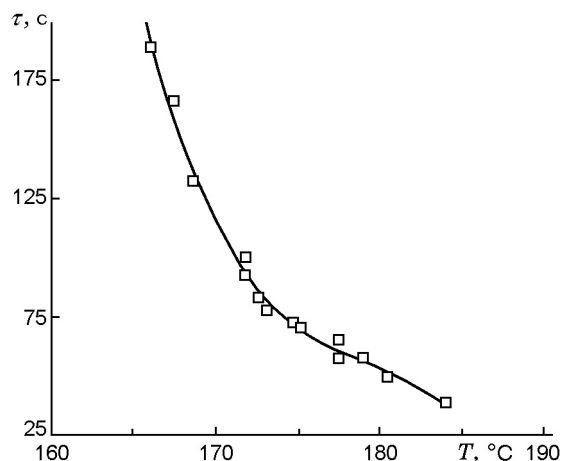


Рис. 1. Зависимость времени задержки вспышки ГНМ от начальной температуры

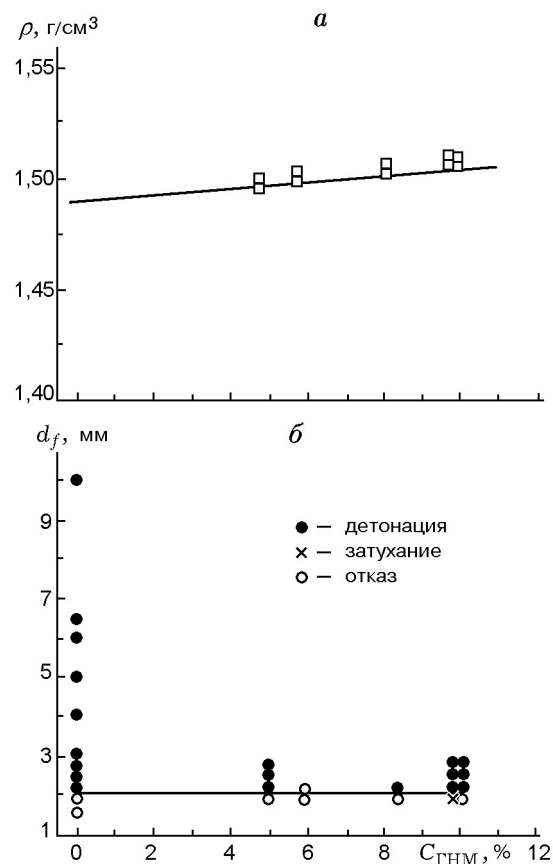


Рис. 2. Плотность (а) и критический диаметр детонации (б) растворов ГНМ в НГЛ:

точки — эксперимент, линия — расчет по правилу аддитивности

Таблица 2  
 Результаты экспериментов по определению скорости детонации  
 растворов ГНМ в НГЛ ( $\rho_{\text{эксп}} = 1,50 \div 1,51 \text{ г/см}^3$ )

$C_{\text{ГНМ}}, \%$	$D, \text{ км/с}$			$\Delta D, \text{ км/с}$
	Расчет по [10]	Опыт		
		в кальке	в стальной трубе	
5,0	7,420	6,89	—	0,53
		—	7,39	0,03
5,9	7,421	—	6,90	0,52
8,3	7,423	—	7,36	0,06
10,0	7,424	7,37	—	0,05
		7,21	—	0,21
		—	7,41	0,01

Примечание. Стальная труба диаметром 5 мм с толщиной стенки  $11 \div 12$  мм, диаметр бумажной оболочки 2,5 мм.

была мягкая, с глухим звуком, ни в одном из них пробирка не дробилась. При более высокой температуре вспышка сопровождалась резким звуком, однако пробирка в большинстве опытов оставалась целой.

При растворении ГНМ в НГЛ при комнатной температуре удалось получить растворы с концентрацией ГНМ  $4 \div 10 \%$ . Перед проведением опытов измерялась плотность каждого раствора. Результаты измерений критического диаметра детонации ( $d_f$ ) растворов и их плотности приведены на рис. 2. Значения  $d_f$  чистого НГЛ взяты из работы [11]. Все растворы детонировали в трубках диаметром  $d = 2,15$  мм, в трубках с  $d = 2,00$  мм получен отказ. В одном из опытов при  $C_{\text{ГНМ}} = 9,8 \%$  и  $d = 2,00$  мм наблюдалось затухание детонации, «прогон» составил 28 мм (14 диаметров заряда). Таким образом, при растворении ГНМ в НГЛ в указанном интервале концентраций изменения критического диаметра детонации НГЛ не происходило. Измеренные скорости детонации и их сравнение с расчетными значениями по методу SD [10] приведены в табл. 2.

Была изучена система, состоящая из трех компонентов: нитрогликоля, гексанитроманнита и динитротолуола. Вначале готовили раствор НГЛ/ГНМ 90/10, к которому затем добавляли динитротолуол (ДНТ). Максимальное количество ДНТ, которое удалось растворить при комнатной температуре в таком растворе, составило 35 %. Результаты измерения плот-

ности растворов приведены на рис. 3, а. На зависимости  $d_f(C_{\text{ДНТ}})$  наблюдался минимум при  $C_{\text{ДНТ}} = 0 \div 5 \%$  (рис. 3, б). При  $C_{\text{ДНТ}} = 4,72 \%$  детонация распространялась в трубках диаметром  $d = 1,61$  мм, отказ получен в трубках с  $d = 1,50$  мм. С увеличением концентрации ДНТ до 15 % критический диаметр детонации возрастал. На рис. 4 приведена типичная фоторегистрограмма.

В нитроглицерине ГНМ растворялся хуже, чем в НГЛ: при комнатной температуре удалось растворить лишь 5 % ГНМ. Детонация распространялась в зарядах диаметром  $d = 2,15$  мм и затухала при  $d = 2,00$  мм. Критический диаметр детонации НГЦ в бумажной оболочке составил 1,9 мм, что соответствует литературным данным, т. е. на критический диаметр детонации НГЦ введение ГНМ практически не влияло. Для получения раствора с  $C_{\text{ГНМ}} = 34 \%$  пробирку со смесью нагревали на водяной бане. После получения прозрачного раствора пробирку охлаждали. При охлаждении до комнатной температуры ГНМ кристаллизовался, в полученной системе ни под, ни над кристаллами не было видно слоя жидкости. Пустоты между кристаллами ГНМ были заполнены раствором ГНМ в НГЦ. Лишь при надавливании на поверхность такого заряда можно было заметить, что он содержит жидкую фазу. Такой заряд детонировал в трубках диаметром  $d = 2,3$  мм. В двух опытах при  $d = 2,21$  мм детонация затухала, «прогон» со-

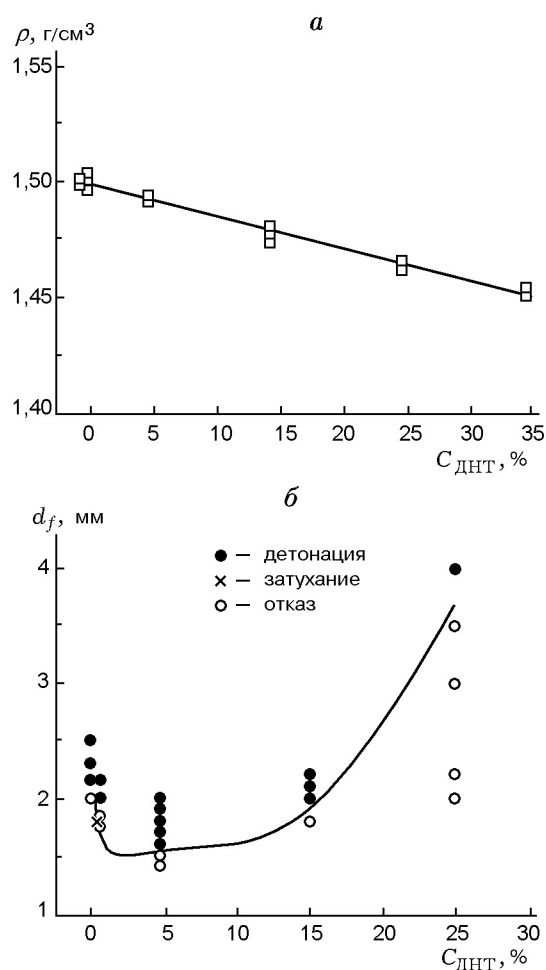


Рис. 3. Плотность (а) и критический диаметр детонации (б) растворов (НГЛ+10 % ГНМ)+ДНТ:

точки — эксперимент, линия — расчет по правилу аддитивности

ставлял  $20 \div 25$  мм ( $9 \div 11$  диаметров заряда).

Результаты измерений критического диаметра детонации литого ГНМ представлены в табл. 3. Применение стеклянных трубок в качестве оболочки позволяло следить за однородностью полученного заряда и отбраковывать некачественные заряды. Литой ГНМ детонировал в трубках диаметром 2,2 мм. В опыте, в котором ГНМ был залит в толстостенный стеклянный капилляр диаметром 1,3 мм с толщиной стенки 2,5 мм, высокоскоростной детонации не получено. След детонации на пластине-свидетеле отсутствовал, были видны лишь насечки от осколков стекла; конечная часть трубки, пронизанная трещинами и содержащая в канале ГНМ, осталась приклеенной изоляционной лентой к пластине-свидетелю.



Рис. 4. Фоторегистрограмма детонации раствора (НГЛ + 10 % ГНМ) + 0,59 % ДНТ в трубке из кальки диаметром 2,15 мм:

справа — статический снимок заряда

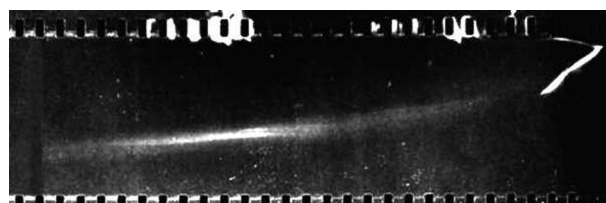


Рис. 5. Фоторегистрограмма низкоскоростной детонации литого ГНМ в стеклянной трубке диаметром 1,3 мм

После проявления фоторегистрограммы (рис. 5) был сделан вывод о том, что в опыте получен низкоскоростной детонационный процесс. Рассчитанная по фоторегистрограмме скорость детонации составила 1,67 км/с. Процесс затух, не дойдя до конца  $\approx 20$  мм при длине цилиндрической части трубки (от конца до расширения в верхней части) 135 мм, т. е. «прогон» детонационного процесса составил 115 мм (более 100 диаметров заряда). Длина следа свечения низкоскоростной детонации на фоторегистрограмме соответствует длине разрушенной части стеклянной трубки.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для получения кинетических констант по зависимости времени задержки вспышки ( $\tau$ ) от температуры ( $T$ ) применяли обработку данных в координатах  $\lg \tau = f(1/T)$ , представленную на рис. 6. Для ГНМ получено урав-

Таблица 3  
 Результаты экспериментов по определению критического диаметра и скорости детонации литого ГНМ ( $\rho = 1,595 \text{ г/см}^3$ ) в стеклянной оболочке

$d$ , мм	Длина заряда, мм	Результат	$D$ , км/с		$\Delta D$ , км/с
			расчет	в трубке	
3,0	97	ВСД*	7,50	—	—
2,5	160	ВСД		7,39	0,11
2,4	70	ВСД*		—	—
2,4	110	ВСД		7,29	0,21
2,3	90	ВСД		6,89	0,61
2,2	90	ВСД*		—	—
1,3	135	НСД		1,67	—

Примечания. \*Опыты проводились без фоторегистрации. ВСД — высокоскоростная детонация, НСД — низкоскоростная детонация.

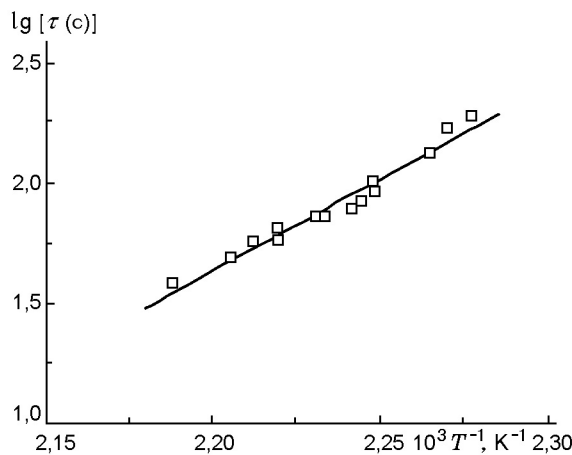


Рис. 6. Зависимость времени задержки вспышки ГНМ от обратной температуры

нение  $\lg \tau = -14,9 + 7,6/T$  ( $R = 0,98$ ), которое дает значения энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя, соответственно равные  $E = 145,6 \text{ кДж/моль}$  и  $\lg B = 13,1 \text{ с}^{-1}$ .

Значение энергии активации, вычисленное непосредственно по тангенсу угла наклона зависимости рис. 6, мало отличается от полученного при исследовании манометрическим методом. Вычисление предэкспоненциального множителя по этой зависимости связано с некоторыми приближениями, и согласие со значением, полученным в работе [3], не столь хорошее.

Тот факт, что ГНМ не влияет на крити-

ческий диаметр детонации НГЛ и НГЦ, позволяет предположить, что критический диаметр детонации ГНМ в случае, когда он является жидкостью при комнатной температуре, равен критическому диаметру детонации НГЦ и НГЛ, т. е.  $1,9 \div 2,0 \text{ мм}$ . Это позволяет оценить критический диаметр детонации расплава ГНМ, применив зависимости  $d_f(T_0)$  [12]:

для НГЛ ( $d$ , мм;  $T$ , К)

$$\lg(d_f) = -1,5 + 521/T_0, \quad (1)$$

для НГЦ

$$\lg(d_f) = (1964/T_0) - 3,83 - 2,152 \cdot (10^6/T_0^2). \quad (2)$$

Расчет при  $T_0 = 120 \text{ }^\circ\text{C}$  по формуле (1) дает значение  $d_f = 0,67 \text{ мм}$ , по соотношению (2) —  $d_f = 0,59 \text{ мм}$ . При  $T_0 = 107 \text{ }^\circ\text{C}$  по соотношениям (1) и (2) получено  $d_f = 0,7 \text{ мм}$ . Исследовать детонацию расплава при таком диаметре и температуре  $110 \div 120 \text{ }^\circ\text{C}$  не представлялось возможным, поэтому были проведены опыты с литым ГНМ.

Критический диаметр высокоскоростной детонации литого ГНМ по нашим измерениям находится в интервале  $2,2 \div 1,3 \text{ мм}$ , т. е. близок к значению для жидких НГЛ и НГЦ. При диаметре канала стеклянной трубки  $1,3 \text{ мм}$  в литом ГНМ зарегистрирован низкоскоростной детонационный процесс.

К сожалению, не удалось провести опыты в тонкостенных цилиндрических трубках диаметром менее  $2,2 \text{ мм}$ , поскольку все они имели конусность и их применение привело бы

к неопределенности измерения  $d_f$ , с которой сталкивались в работе [13].

Таким образом, оказалось, что критический диаметр детонации жидкого ГНМ почти в два раза меньше, чем литого. Ранее различие детонационной способности одного и того же жидкого и кристаллического взрывчатого вещества отмечалось в работе [14] для НГЦ. Аналогичная ситуация наблюдалась и для НГЛ в [12] при исследовании зависимости его критического диаметра детонации от начальной температуры. Плавный ход зависимости  $d_f(T_0)$  при кристаллизации ( $T_0 = -25^\circ\text{C}$ ) нарушался, критический диаметр скачком увеличивался от 2,8 мм для жидкого НГЛ до 4,2 мм для кристаллического НГЛ. В этих опытах диаметр цилиндрических трубок, в которых получен отказ детонации, отличался на  $0,2 \div 0,3$  мм\* от диаметра трубок, в которых наблюдалась полная детонация.

При растворении ДНТ в системе, состоящей из 10 % ГНМ и НГЛ (кислородный баланс + 0,6 %), мы имеем дело с составом горючее — окислитель, для которого положение минимума на зависимости критического диаметра детонации от концентрации обычно соответствует системе, сбалансированной по кислороду [15]. Для исследованной системы нулевой кислородный баланс достигается при  $S_{\text{ДНТ}} = 0,59$  %, именно вблизи этого значения находится минимум на кривой, приведенной на рис. 3, б.

Полученные данные подтверждают высказанное в литературе мнение о высокой взрывоопасности гексанитроманнита, сравнимой по этому показателю с нитроглицерином. К этому можно лишь добавить, что сжигание бракованных литых зарядов массой  $\approx 2 \div 3$  г во взрывной камере, как правило, сопровождалось взрывами.

Авторы благодарны Б. Н. Кондрикову за формулировку задачи исследования и полезные, учтенные авторами замечания при обсуждении результатов.

В выполнении экспериментов принимал участие студент М. В. Ефанов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Розинг В. С., Харитон Ю. Б. Прекращение детонации взрывчатых веществ при малых диаметрах заряда // Докл. АН СССР. 1940. Т. 26, № 4. С. 360–361.
2. Козак Г. Д. Измерение и расчет идеальной скорости детонации жидких нитросоединений // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 5. С. 111–117.
3. Лурье Б. А., Светлов Б. С. Термическое разложение гексанитроманнита // Сборник статей по теории ВВ. М.: Оборонгиз, 1967. С. 51–56.
4. Сидорова Т. Т. Горение эфиров азотной и азотистой кислот: Дис. ... канд. тех. наук / МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1970.
5. Райкова В. М. Предельные условия горения и детонации нитроэфиров и смесей на их основе: Дис. ... канд. тех. наук / МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1977.
6. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
7. Наум Ф. Нитроглицерин и нитроглицериновые ВВ. М.: Госхимтехиздат, 1934.
8. Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л.: Химия, 1981.
9. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
10. Кондриков Б. Н., Сумин А. И. Уравнение состояния газов при высоком давлении // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 1. С. 114–122.
11. Козак Г. Д., Райкова В. М., Ращупкина Н. В. Критический диаметр и пульсации детонации растворов динитротолуола в нитроглицерине // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 3. С. 97–102.
12. Гамезо В. Н., Кондриков Б. Н., Козак Г. Д. К зависимости критического диаметра детонации нитроэфиров от начальной температуры // Хим. физика. 1993. Т. 12, № 5. С. 719–722.
13. Козак Г. Д., Кондртьев В. В., Кондриков Б. Н. О влиянии добавок на критический диаметр детонации нитроэфиров // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 4. С. 127–130.
14. Апин А. Я., Велина Н. Ф. О критических диаметрах детонации монокристаллов взрывчатых веществ // Тезисы докл. II Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Черногоровка, 1969. С. 317–318.
15. Райкова В. М., Кондриков Б. Н., Козак Г. Д. Экспериментальное исследование детонации растворов на основе азотной кислоты // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 1. С. 84–92.

Поступила в редакцию 29/VII 2002 г.

\* В проведении этих опытов принимал участие аспирант В. В. Кондратьев.