

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРАМИНОВ

УДК 662.612.2

Н. Е. Ермолин, В. Е. Зарко*

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН;

* Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск

К настоящему времени достигнут значительный прогресс в понимании химических процессов термического разложения и горения нитраминов. Однако вследствие отсутствия достаточно полных экспериментальных и теоретических данных по химической структуре волны горения кинетика процесса в узкой, прилегающей к поверхности горения зоне, изучена недостаточно. В обзоре систематизированы литературные данные по термическому разложению нитраминов, представляющие интерес при изучении химических процессов в волне горения.

ВВЕДЕНИЕ

Нитрамины в течение длительного времени находят применение в качестве взрывчатых веществ в горном деле, артиллерии и строительных работах. Значительный интерес к изучению нитраминов был проявлен в последние два десятилетия со стороны разработчиков рецептур порохов для ствольных систем и твердых ракетных топлив (ТРТ). В качестве компонента ТРТ нитрамины обладают рядом полезных свойств: значительная плотность, высокая температура горения, слабое поглощение излучения продуктами сгорания. В связи с новыми потребностями практики в работах последнего времени большое внимание стало уделяться исследованию детального механизма термического разложения при различных скоростях нагрева, в том числе при скоростях, сравнимых со скоростью нагрева вещества в волне горения. Это потребовало существенных усилий по развитию эффективных методов кинетических исследований, что в конечном счете обеспечило значительный прогресс в понимании химизма разложения и горения нитраминов. Следует отметить, что относительная простота химического строения нитраминов по сравнению с другими монотопливами (веществами, способными самостоятельно гореть в инертной среде) обуславливает значительный интерес к исследованию их химических превращений с точки зрения фундаментальной науки. Тем не менее, в связи со значительными техническими трудностями исследований, полной ясности в интерпретации процессов термического распада нитраминов до сих пор не достигнуто, и работы в этом направлении продолжаются.

Большой объем накопленной информации требует работы по ее обобщению и анализу. Такая работа проведена частично в [1] и обзорах [2, 3]. Однако с момента их опубликования появилось значительное количество новых данных. В связи с этим нами предпринята попытка написать обзор современного состояния исследований в области кинетики термического разложения нитраминов. В качестве объекта выбраны получившие наибольшее распространение в практике циклические нитрамины: гексоген (циклотриметилентрини-

троамин, RDX) и октоген (циклотетраметилентетранитроамин, НМХ). В § 1 сообщаются сведения о физических свойствах гексогена и октогена, в § 2–4 изложены систематизированные данные по механизмам распада циклических нитраминов в конденсированной и газовой фазах и по формальным параметрам химических превращений.

1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРАМИНОВ

В табл. 1 приведены теплофизические характеристики, взятые из различных литературных источников [4–10]. Здесь $\Delta \bar{H}_f^0$ — энтальпия образования при 298 К, ккал/моль; Q_m — теплота плавления, ккал/моль; T_m — температура плавления (с разложением), К; ρ_{20} — плотность при 20 °С, г/см³; $C_{p,l}$ — теплоемкость жидкой фазы, кал/(г·К); $C_{p,s}$ — теплоемкость твердой фазы, кал/(г·К); λ_s — теплопроводность твердой фазы, кал/(см·с·К). Видно, что наибольший разброс имеют данные по энтальпиям образования, поскольку их определение требует весьма точных измерений.

Для теплоемкости твердой и жидкой фаз RDX имеются данные в виде зависимости от температуры: $C_{p,s} = 0,0389 + 0,0007 T$ [11], $C_{p,s} = 0,235 + 0,00068(T - 273)$ [12]; $C_{p,l} = 0,258 + 0,00086(T - 273)$ [12].

Примем, что процесс испарения с поверхности чистого нитрамина подчиняется закону Клаузиуса — Клапейрона в форме $\log p_s = A - L/4,575 T_s$, где $A = \text{const}$, p_s — равновесное давление пара над поверхностью вещества, L — скрытая теплота сублимации (или испарения при $T_s > T_m$), T_s — температура поверхности. Теплоты фазовых переходов связаны соотношением [13]:

$$L_{\text{subl}} = L_m + L_{\text{vap}}. \quad (1)$$

Экспериментальное определение p_s в широком температурном диапазоне представляет принципиальные технические трудности в связи с интенсивным разложением нитраминов при повышенной температуре. Наиболее достоверно удастся определить величину L_{subl} , а величина L_{vap} может быть рассчитана по уравнению (1). При этом следует иметь в виду, что при высокой температуре поверхности образующиеся при термическом распаде продукты, растворенные в расплаве исходного вещества, должны приводить к понижению давления паров нитрамина. Отсюда видно, что определение величины теплоты испарения в диапазоне температур, близких к температуре кипения, не может быть проведено с высокой точностью, что фактически подтверждается данными, приведенными в табл. 2.

Таблица 1

Теплофизические характеристики гексогена и октогена

Вещество	$\Delta \bar{H}_f^0$	Q_m	T_m	ρ_{20}	$C_{p,l}$	$C_{p,s}$	λ_s
Гексоген	20,1 [4]	8,52 [6]	478 [5]	1,816 [5]	0,45 [4]	0,32–0,45 [4]	$4 \cdot 10^{-4}$ [7]
	21,3 [5]	—	477 [3]	1,806 [2]	—	—	—
	14,71 [9,10]	—	—	—	—	—	—
Октоген	17,9 [4]	11,4 [6]	554 [4]	1,91 [4]	—	0,43 [4]	$9 \cdot 10^{-4}$ [7]
	17,1–17,92 [5]	—	553 [8]	1,92 [8]	—	—	—
	17,96 [9]	—	—	—	—	—	—
	11,3 [10]	—	—	—	—	—	—

Примечание. В квадратных скобках указаны номера литературных источников.

Таблица 2

Параметры закона испарения $\log p_s = A - L/4,575 T_s$ (p_s в Торр)

Вещество	T_s , К	A	L , ккал/моль	Режим	Источник
Гексоген	329–413	14,4	31,5	Сублимация	[15]
	329–413	$14,4 \pm 0,6$	$31,5 \pm 0,5$	»	[17]
	328–371	14,2	31,1	»	[19]
	< 470	14,9	32,0	»	[3]
	505–520	10,6	20,3	Испарение	[18]
	> 478	$10,3 \pm 0,6$	$22,5 \pm 0,5$	»	[16]
Октоген	< 550	14,9	38,4	Сублимация	[3]
	370–487	17,6	44,3	»	[15]
	370–402	16,2	41,9	»	[19]
	370–487	$17,6 \pm 1,9$	$44,3 \pm 0,7$	»	[17]
	> 555	13,9	27,9	Испарение	[20]
	> 553	$11,1 \pm 1,9$	$27,6 \pm 1$	»	[16]

Отметим, что одна из первых в мировой литературе работ [14] по определению теплот испарения взрывчатых веществ выполнена А. Ф. Беляевым в 1940 г. В более поздней работе [15] им сообщаются наиболее вероятные значения теплоты испарения и температуры кипения ($p = 1$ атм) для гексогена, равные 26 ккал/моль и 340 °С соответственно, но делается примечание, что эти данные недостаточно надежные. В тщательно выполненной работе [16] для RDX получены значения $T_b = 664 \pm 33$ К (T_b — температура кипения), $L_{var} = 22,5 \pm 0,5$ ккал/моль, а для НМХ $T_b = 744 \pm 37$ К, $L_{var} = 27,6 \pm 1$ ккал/моль.

Известны четыре полиморфных состояния НМХ в твердой фазе: α , β , γ , δ [2], устойчивые при $T = 115 \div 156$, $20 \div 115$, ~ 156 и $170 \div 279$ °С соответственно. Плотности соответствующих форм НМХ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Плотность различных форм НМХ

Фаза	β	α	γ	δ	Фаза	β	α	γ	δ
ρ , г/см ³ [2]	1,903	1,87	1,82	1,78	ρ , г/см ³ [8]	1,92	1,87	1,82	1,76

Термодинамические параметры фазового перехода НМХ $\beta \rightarrow \delta$ при $T = 175 \div 200$ °С и $p = 0,1 \div 69$ МПа следующие: энтальпия $\Delta \tilde{H}_{\beta \rightarrow \delta} = 2,41$ ккал/моль и энтропия $\Delta S_{\beta \rightarrow \delta} = 5,59$ кал/моль.

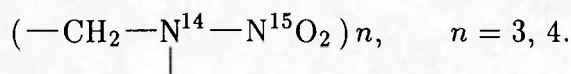
Фазовая $p - T$ -диаграмма существования RDX в жидкой и твердой (α , β , γ -модификации) фазах приведена в [21]. Согласно [21] при $p < 3 \cdot 10^4$ атм основным состоянием RDX в твердой фазе является α -модификация. Ее плотность при комнатной температуре равна 1,806 г/см³.

2. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НИТРАМИНОВ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ ТОЧКИ КИПЕНИЯ

В [22] при $T = 230, 254, 285$ °С исследовалось термическое разложение октогена, содержащего в нитрогруппах NO₂ 99 % изотопа азота N¹⁵. При $T = 230$ °С

масс-спектрометрическим методом в качестве основных обнаружены компоненты: N_2O (40 %); NO (9,9 %); N_2 (9,6 %); HCN (4,5 %); CH_2O (22,9 %); CO_2 (8,5 %); CO (4,1 %). Азотсодержащие соединения были в основном в виде $N^{14}N^{15}O$, $N^{15}O$, $N^{14}N^{15}$ и HCN^{14} .

В [23] опубликован состав продуктов разложения «меченых» HMX и RDX:



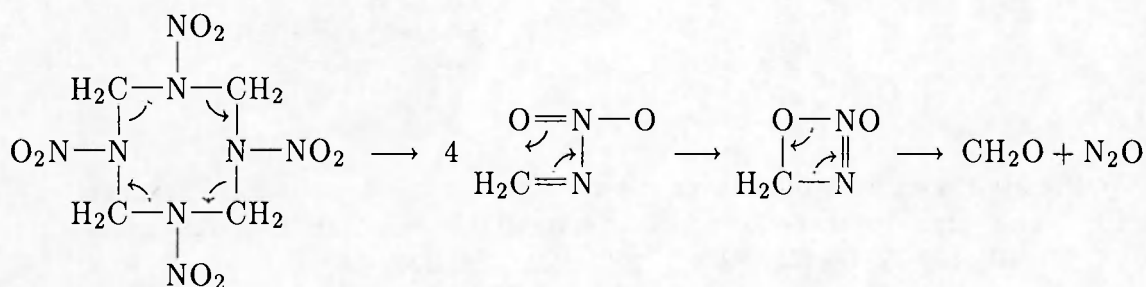
Термическое разложение проводилось в реакторе объемом 380 см^3 в среде аргона при $T = 230 \div 285^\circ\text{C}$ и $p = 40$ Торр. Масса образца составляла 50 мг.

Содержание соединений с данным типом атомов азота в продуктах распада [23] приведено в табл. 4. Исходя из опытных данных, авторы [22, 23] заключают: разрыв связи $C-N$ является доминирующим по сравнению с разрывом связи $N-N$; NO формируется из азота нитрогруппы (NO_2); почти весь N_2O и N_2 образуются без разрыва нитроаминной связи $N-N$; HCN формируется из «кольцевого» азота.

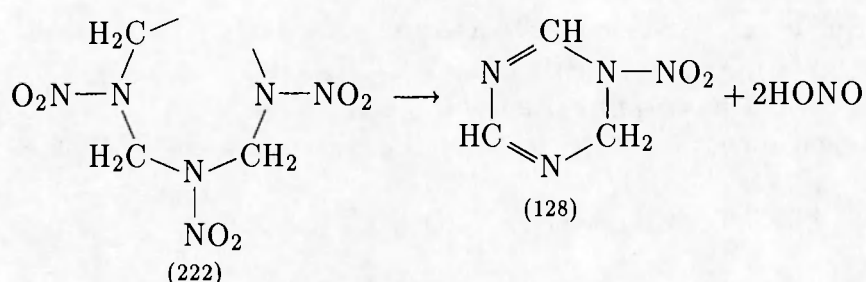
Таблица 4
Содержание в продуктах распада соединений
с данным типом атомов, %

Вещество	$T, ^\circ\text{C}$	$N^{14}N^{15}O$	$N^{14}N^{15}$	$N^{15}O$	HCN^{14}
HMX	230	98	93–100	93–100	100
HMX	254	98	92	95–100	100
HMX	285	98	95	95–100	100
RDX	190	99	99	95–100	100

Механизм распада HMX, предложенный в [22], включает в себя разрыв четырех связей $C-N$ с образованием четырех молекул CH_2NNO_2 с последующим разложением на CH_2O и N_2O :



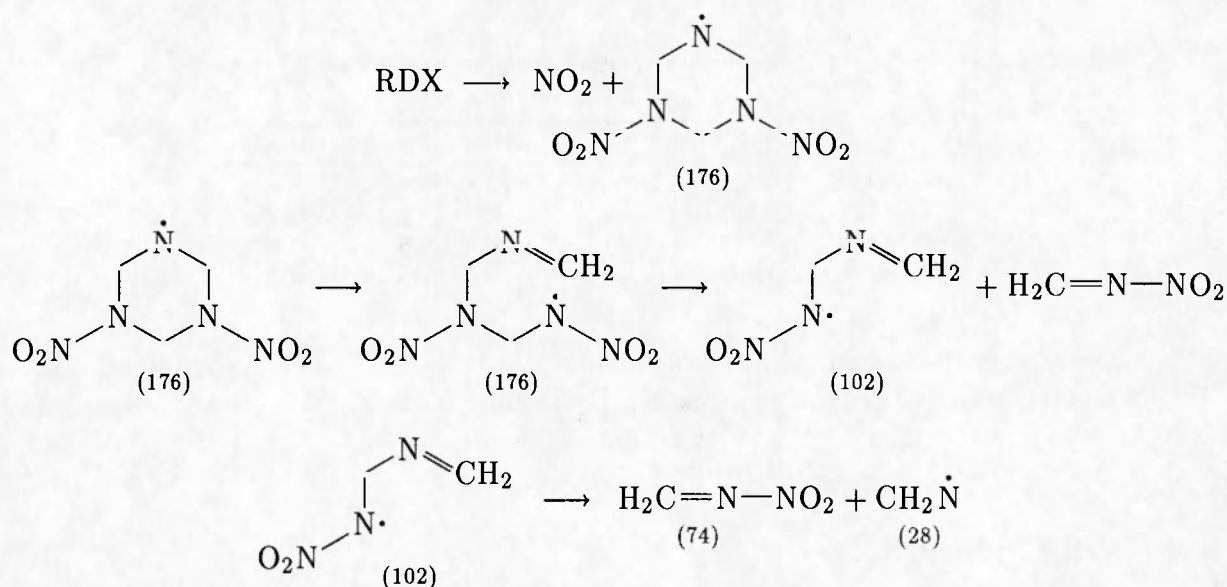
Разложение HMX и RDX при температуре ниже и выше температуры плавления изучалось в [24] в вакууме и в проточном реакторе в потоке горячего гелия при $p = 1$ атм. При термическом разложении HMX в проточном реакторе при $T = 240 \div 290^\circ\text{C}$ с помощью масс-спектрометра регистрировали интенсивные пики с $m/e = 30$ (CH_2O , NO); 44 (N_2O , CO_2 , CH_2NO); 28 (N_2 , CO , H_2CN); 27 (HCN); 18 (H_2O), 46 (NO_2), а пики с $m/e = 70$ (C_2H_2NNO , $C_2H_2N_2O$) и 75 (CH_2NHNO_2 , CH_3NNO_2 , CH_2NNO_2H) зарегистрированы только при $T = 270 \div 290^\circ\text{C}$. Наблюдались фрагменты и с большими молекулярными массами: $M = 120$ ($CH_2N_3O_4$), 128 ($C_3H_4N_4O_2$), 148 ($C_2H_4N_2N_2O_4$). Их появление связывалось с возможностью образования HNO_2 . Пики с $m/e = 175$, 128, 81 указывают на возможность выделения $HONO$ из RDX и из фрагмента HMX с $M = 222$. Образование фрагмента с $M = 128$ постулируется в [24] из фрагмента с $M = 222$:



Автор [24] предлагает несколько схем распада нитраминов. При низкой температуре при распаде HMX отщепляются CH_2NNO_2 и NO_2 (это дает $M = 176$). При высокой температуре выделение CH_2NNO_2 является доминирующим и спектр получается похожим на спектр RDX.

Для RDX постулируется выделение NO_2 при низкой температуре и разрыв кольца с выделением CH_2NNO_2 (это дает $M = 148$) при высокой температуре.

В [25] рассмотрена следующая схема распада RDX:

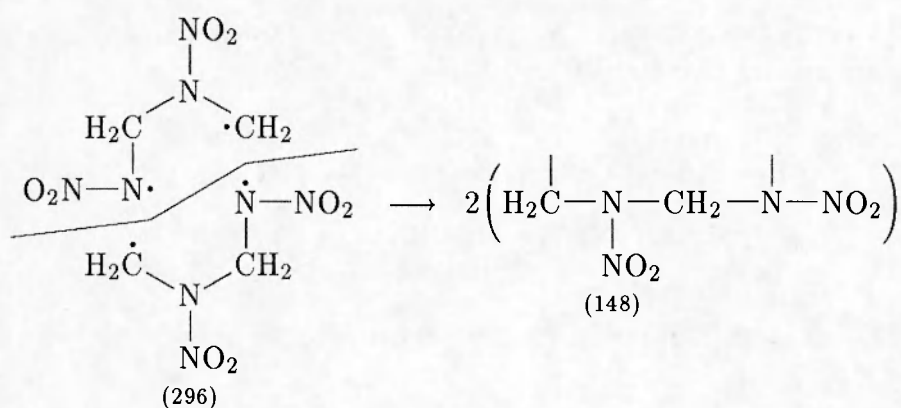


В [26, 27] исследовались термическое разложение и сублимация нитраминов при $p = 10^{-5} \div 10^{-3}$ атм. При термическом разложении RDX при 220°C наблюдались пики с $m/e = 28, 30, 40, 44, 46, 56, 74, 82, 83, 102, 120, 128, 132, 148$. Пики с $m/e = 74$ и 148 авторы связывают с начальной фрагментацией RDX с образованием CH_2NNO_2 .

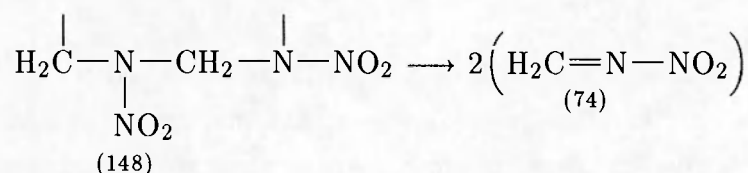
Пики с $m/e = 128, 82, 83$ были интерпретированы в терминах конкурирующего процесса, включающего отщепление NO_2 и H от молекулы RDX (образование HONO). Пики с $m/e = 102$ и 56 связываются с последующей потерей NO_2 из фрагмента с $M = 148$, в то время как миграция NO_2 в этом фрагменте вызывает выделение CH_2N и объясняет образование пика с $m/e = 120$.

Одним из главных продуктов разложения HMX при $175 \div 275^\circ\text{C}$ была молекула $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$ ($M = 148$). Зафиксированы также компоненты с $m/e = 222, 128, 120, 102, 74, 56, 46, 44, 32, 30, 28, 18$.

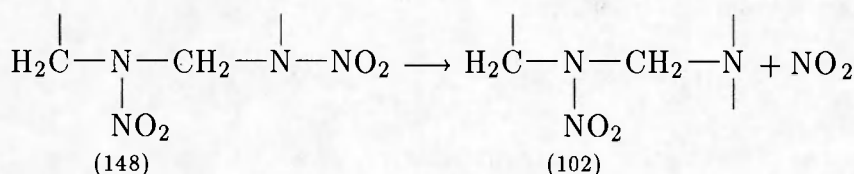
Исходя из состава наблюдаемых продуктов, авторы [27] предложили следующую схему разложения HMX в твердой фазе:



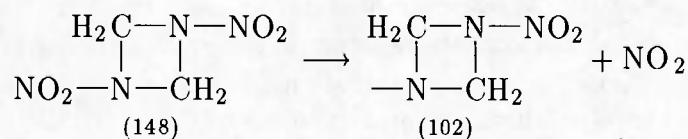
Фрагмент с $M = 148$ может распадаться на две стабильные молекулы:



либо (с отщеплением NO_2)

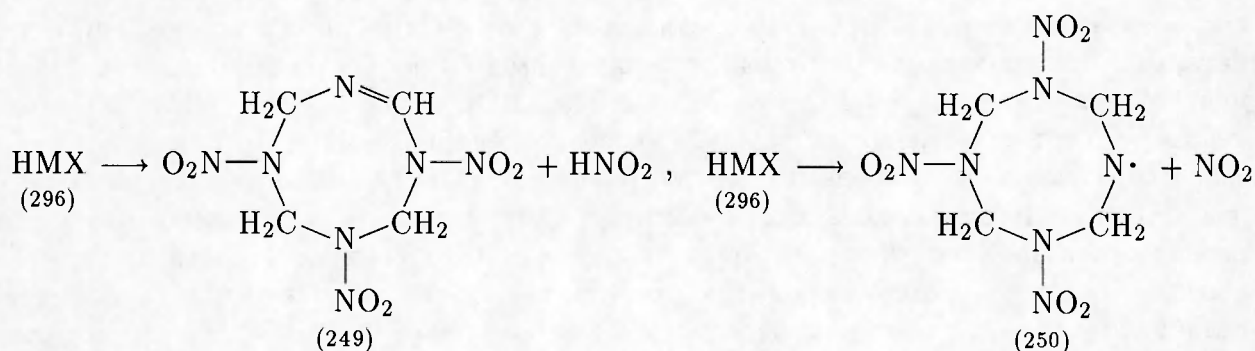


Последние продукты могут также образоваться из молекулы с валентнонасыщенными связями:

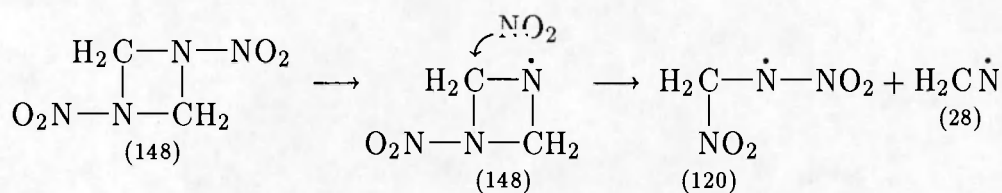


Фрагмент с $M = 102$ распадается на NO_2 и $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$. Последний может распадаться на два радикала $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{N}}$.

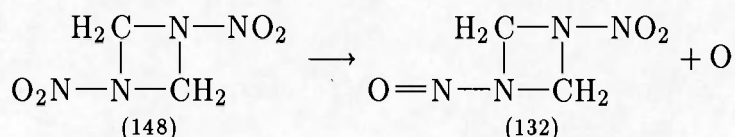
Пики с $m/e = 120$ ($\text{CH}_2\text{N}_3\text{O}_4$) и 128 могут продуцироваться также в результате реакций газообразных продуктов с конденсированной фазой. В [27] обнаружены также пики с $m/e = 249$ и 250, из чего авторы делают заключение, что должны образовываться азотистая кислота HNO_2 или NO_2 :



Пик с $m/e = 120$ постулирован ранее в [28] как результат миграции группы NO_2 в молекуле с валентнонасыщенными связями:

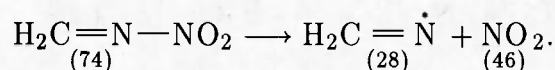


Пик с $m/e = 132$ согласно [28] появляется в результате реакции



В [29] с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в продуктах пиролиза НМХ при 260°C в больших количествах обнаружены радикалы $\text{H}_2\text{C}\dot{\text{N}}$ и NO_2 .

При повышении температуры до точки плавления концентрация $\text{H}_2\text{C}\dot{\text{N}}$ резко падала. Авторы [29] постулируют образование нестабильного радикала $\text{H}_2\text{C}\dot{\text{N}}$ в результате диссоциации промежуточного продукта:



Вопрос о влиянии условий проведения опытов на результаты кинетических исследований широко обсуждается в литературе по термическому разложению. Итогом влияния различий в массе и геометрических размерах образцов и реакций на стенках и в объеме сосуда служит так называемый «компенсационный» эффект, когда для данного вещества определенные разными исследователями величины энергий активации и предэкспонентов оказываются в прямой зависимости: чем выше энергия активации, тем выше предэкспонент. Пример кинетического компенсационного эффекта для гомолитического разложения диметилнитрамина приведен в [30]. Теоретического обоснования этого эффекта не существует. Отметим только, что в эксперименте, работая в пределах сравнительно узкого интервала температур, удастся надежно определить лишь среднюю величину константы скорости реакции. Экстраполяция кинетических данных вне узкого температурного диапазона ведет к существенным ошибкам в расчете скорости химической реакции.

Попытка исключить влияние побочных факторов на разложение нитрамина предпринята в работе [31]. Изотермическое разложение было изучено при $189 \div 289^\circ\text{C}$ (НМХ) и $200 \div 240^\circ\text{C}$ (RDX) в растворе ацетона при концентрации вещества не более 1 %. Такая постановка обеспечивала предотвращение промежуточных радикальных реакций и автокатализа. Для сравнения были проведены эксперименты по разложению навесок порошка чистого вещества массой 0,2 мг при $200 \div 250^\circ\text{C}$ (RDX) и $230 \div 270^\circ\text{C}$ (НМХ). Примечательно, что при разложении нитрамина в слабokonцентрированных растворах количество молей образующихся газообразных продуктов оказалось в 3–4,5 раза меньше, чем при разложении порошкообразных веществ. Специальными опытами установлено, что процесс первичного разложения в конденсированной фазе RDX описывается уравнением первого порядка, а скорость разложения в порошке и растворе имеет приблизительно одинаковую величину при данной температуре. Существенная разница в составе и количестве продуктов разложения обусловлена различием реакционных путей. В частности, при разложении

Таблица 5

Состав газообразных продуктов разложения в молях на 1 моль разложившегося нитрамина

Вещество	α , %	T, °C	Состав									Источник
			N ₂	N ₂ O	NO	H ₂ CO	CO	CO ₂	HCN	NO ₂	Сумма	
RDX	100	206	1	0,95	0,98	Следы	0,76	0,89	0,23	—	4,81	[34]
	19	212	1,08	1,22	0,23	Следы	0,41	0,54	0,03	Следы	3,51	[32]
	93	212	0,99	1,36	0,45	0,97	0,52	0,61	—	Следы	4,9	[32]
	100	240	1,37	1,24	—	—	0,88	0,86	—	—	4,35	[31]
	100*	240	0,49	0,04	—	—	0,26	0,15	—	—	0,94	[31]
	30*	240	0,39	0,13	—	—	0,22	0,13	—	—	0,87	[31]
HMX	100	285	0,93	1,6	1,2	0,86	0,42	0,3	—	—	5,31	[23]
	100	300	0,8	1,72	2,4	1,44	0,24	0,16	—	—	6,76	[33]

Примечание. α соответствует степени разложения нитрамина, индекс * означает раствор 0,7 % RDX в ацетоне.

в растворе удастся наблюдать в 3–4 раза большее количество моонитрозной производной RDX, чем при разложении порошкообразного вещества. На основе анализа кинетических данных и состава продуктов разложения сделан вывод о том, что начальный акт разложения RDX и HMX состоит в гомолитическом разрыве связи N—NO₂. Кроме того, важная роль отводится внутримолекулярному переносу водорода. Совместное протекание названных реакционных стадий ведет к диссоциации кольцевой структуры нитрамина.

Интересно отметить, что в продуктах полного разложения RDX и HMX авторы [31] не обнаружили следов NO и NO₂, тогда как в ряде работ [32–34] они зарегистрированы. Оригинальная трактовка механизма распада RDX содержится в [32]. В этой работе при распаде расплавленного RDX при 212 °C в малых количествах зарегистрирован диоксид азота NO₂. Выход NO₂ не зависел от массы образца и возрастал пропорционально объему реактора. Выход остальных продуктов не зависел от массы образца и реакционного объема. Это указывает на то, что NO₂ образуется при газофазном разложении, а остальные продукты образуются в основном в жидком слое. Авторы заключают, что разрыв связи N—NO₂ происходит исключительно в газовой фазе.

Представляет интерес сопоставить данные различных авторов по составу газообразных продуктов разложения нитрамина в жидкой фазе. Это сравнение дано в табл. 5. Из таблицы следует, что количество газообразных продуктов увеличивается с ростом степени разложения исходного вещества и при переходе от RDX к HMX. Различие в качественном составе продуктов может быть приписано действию температуры, а также различию массы образцов (напомним, минимальные навески были использованы в [31]) и геометрических размеров сосудов.

В табл. 6 приведен экспериментально определенный в [35] состав продуктов термического разложения RDX при 195 °C. В рассмотренных случаях присутствуют также NO₃, NO₂, H₂O.

При изучении скорости реакции найдено, что изменение объема образца в 10 раз при постоянном объеме реактора не изменяет скорости распада. Однако скорость распада оказалась прямо пропорциональной объему реактора. Делается заключение, что на начальной стадии важен газофазный распад RDX.

В [36] исследовалось влияние состава газовой среды на скорость распада RDX. Ингибиторами разложения RDX оказались N₂, N₂O, CO, H₂O. Добавка NO замедляет распад по сравнению с другими газами, CH₂O — ускоряет распад.

Таблица 6

Состав продуктов распада RDX при 195 °С как функция объема сосуда V
и степени разложения α [35]

$V, \text{см}^3$	$\alpha, \%$	Состав, моль/моль									
		N_2	N_2O	NO	H_2CO	CO	CO_2	HCN	NH_3	HCOOH	Сумма
150	5	0,83	1,4	0,86	1,1	0,2	0,5	Следы	0,83	0,93	6,65
868	9	0,65	0,92	1,3	1,2	0,16	0,3	Следы	0,69	0,6	5,82
150	92	1,26	1,08	0,51	1,04	0,36	0,7	Следы	0,34	0,37	5,66

В [37] были замерены продукты распада жидкого RDX при 225 и 267 °С в среде азота (для подавления процесса испарения создавалось давление 60 Торр). В убывающем порядке зарегистрированы N_2 , N_2O , NO , CO_2 , CO , H_2 , а также значительные незамеренные количества CH_2O и H_2O . Аналогичные продукты найдены для НМХ при 280 °С. Образование NO_2 не наблюдалось. Большие количества CH_2O и N_2O свидетельствуют в пользу механизма, включающего перенос атома О к соседней CH_2 группе с последующим выделением CH_2O .

3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПИРОЛИЗ НИТРАМИНОВ

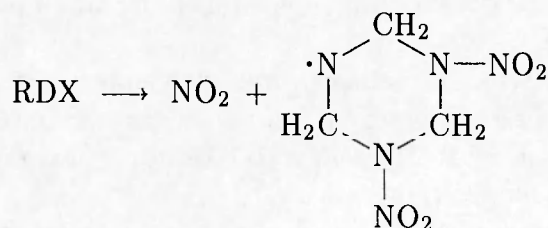
В продуктах пиролиза НМХ на нагретом блоке при $T = 271 \div 800$ °С в [38] обнаружены N_2 (17,4), N_2O (17,1), NO (23,1), CO (3,6), CO_2 (4,2), HCN (19,2), H_2O (15,4). В скобках указан относительный состав газовой смеси в процентах при температуре блока 350 °С.

Высокотемпературный пиролиз НМХ и RDX в подогретом потоке гелия исследовался в [33] при температуре от 300 до 1000 °С. Анализировался выход CH_2O , N_2O , NO , N_2 , HCN , CO , CO_2 в зависимости от температуры. Главными продуктами пиролиза НМХ при $T \approx 300$ °С оказались N_2O и CH_2O . С ростом температуры вклады N_2O и CH_2O падали, а вклады NO и HCN росли. При $T = 600$ °С вклады N_2O , NO , HCN примерно одинаковы ($\approx 20 \div 30$ %), а вклад CH_2O около 5 %. Вклад HCN при $T = 800$ °С составлял ≈ 25 %. Малые количества CH_2O при высоких температурах авторы [33] объясняют:

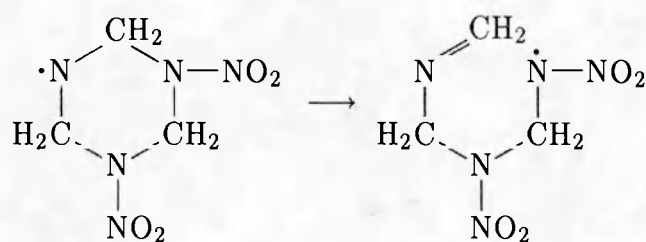
- меньшим образованием CH_2O в первичных продуктах пиролиза,
- протеканием вторичных реакций с участием CH_2O ,
- термораспадом CH_2O .

В [39] исследовались продукты разложения НМХ и RDX при быстром нагреве медной (платиновой) подложки. Были обнаружены как NO_2 , так и N_2O . Так как спектры для НМХ и RDX оказались похожими, для распада нитраминнов предложен единый механизм, близкий к представленному в [25], состоящий из пяти стадий.

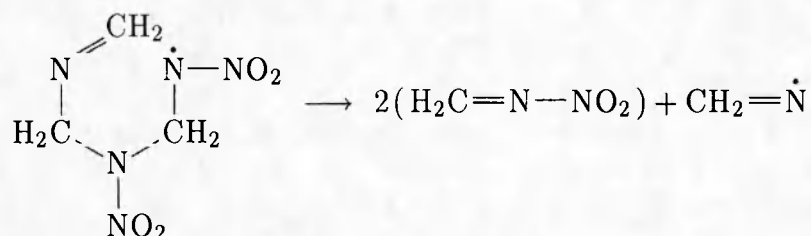
1. Выделение свободного радикала NO_2 :



2. Быстрая фрагментация кольца:



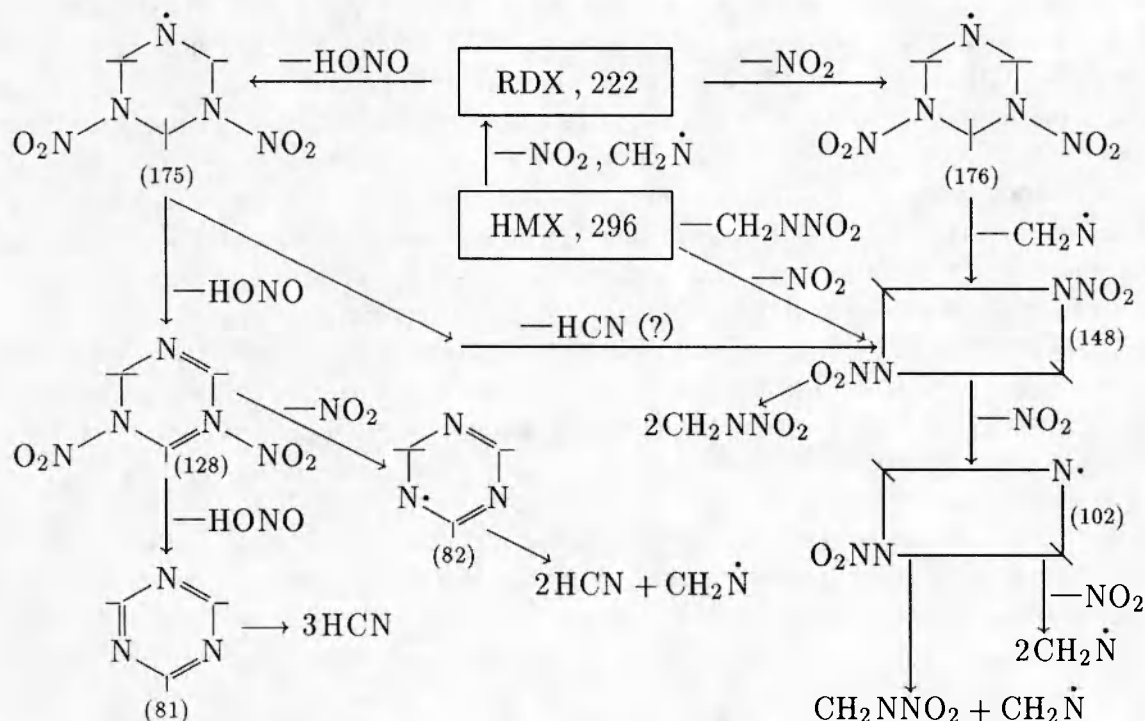
3. Образование метиленнитрамина ($\text{CH}_2=\text{N}-\text{NO}_2$) и радикала $\text{CH}_2\dot{\text{N}}$:



4. Превращение нестабильного CH_2NNO_2 в CH_2O и N_2O .

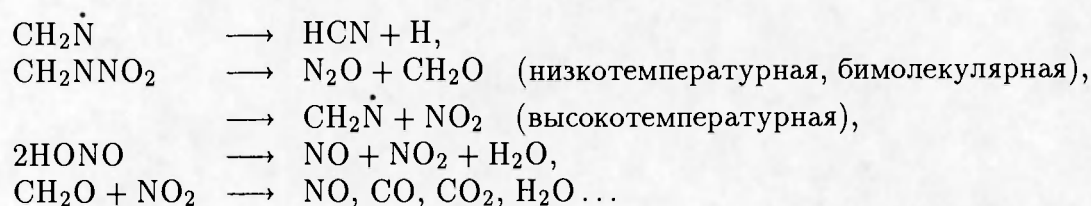
5. Реакции NO_2 и N_2O с CH_2O , в которых продуцируются CO , CO_2 , N_2 , H_2O , NO . Источником HCN являются реакции CH_2N с другими продуктами.

Обобщенная схема распада нитраминнов предложена в [3] с учетом данных различных исследователей:



Здесь $\text{—}\diagup\text{—}$, $\text{=}\diagup\text{—}$, $\text{—}\diagup\text{—}$ означают $\text{—}\underset{\text{H}}{\text{C}}\text{—}$, $\text{=}\underset{\text{H}}{\text{C}}\text{—}$, $\text{—}\underset{\cdot}{\text{C}}\text{—}$ соответственно.

Далее следуют реакции:



Согласно [3] фрагмент с $M = 222$, образованный из НМХ, не обязательно соответствует RDX и компоненты с $M = 148$ и 102 нельзя изобразить циклически. Предложенная схема не включает бимолекулярные реакции между большими фрагментами, а также между продуктами NO_2 , HCN , CH_2O и др.

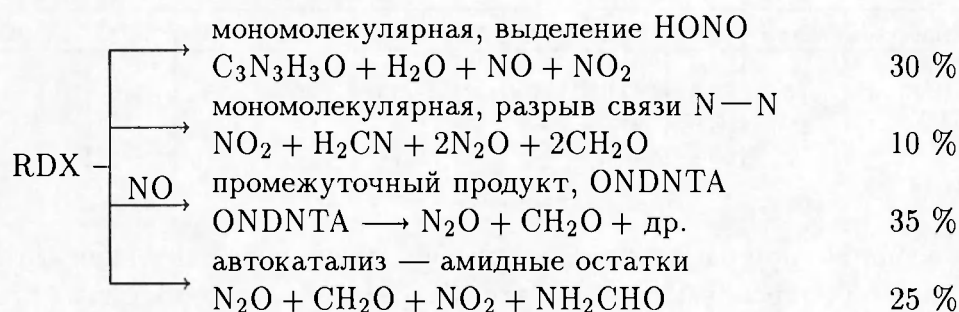
Следует иметь в виду, что NO_2 обладает достаточно высокой реакционной способностью. Нет полного понимания в отношении образования HONO , так как азотистая кислота быстро расходуется по каналу $2\text{HONO} = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, генерируя NO_2 . Поэтому наличие или отсутствие NO_2 не могут доказать разрыв связи $\text{N}-\text{NO}_2$.

Наличие NO_2 указывает лишь на возможность разрыва связи $\text{N}-\text{NO}_2$ или выделения HONO . Известно, что энергия связи $\text{C}-\text{N}$ больше энергии связи $\text{N}-\text{N}$. Так, по оценке [40] энергия разрыва связи $\text{N}-\text{N}$ для гексогена равна $E_{\text{N}-\text{N}} = 66$ ккал/моль, для октогена $E_{\text{N}-\text{N}} = 46,2$ ккал/моль. Энергия разрыва связи $\text{C}-\text{N}$ оценивается в 85 ккал/моль для гексогена и в 60 ккал/моль для октогена. Следовательно, можно предполагать, что при термическом разложении нитраминов первыми выделяются NO_2 (или HONO) с немедленной потерей молекулой нитрамина CH_2N или же HCN с последующей потерей одной или более молекул CH_2NNO_2 . Большой вклад в понимание механизма термического разложения нитраминов при малых скоростях нагрева и в изотермических условиях при температуре ниже и несколько выше температуры плавления внесен выполненными в последние восемь лет работами [41–47]. В методическом плане эти работы отличаются высокой технической сложностью, которая служит своеобразной платой за уникальность получаемых экспериментальных данных. Так, здесь широко используется комплексная методика высокочувствительной термогравиметрии и масс-спектрометрии с модулированием газового пучка, применяются методы изотопного смешивания и измерения дейтериевого кинетического изотопного эффекта. Для исследования кинетики разложения, выявления реакционных путей и идентификации продуктов реакции эксперименты проводили как с исходными нитраминами, так и с их полными аналогами, содержащими меченые атомы ^2H , ^{13}C , ^{15}N и ^{18}O . Обобщение полученных результатов содержится в работе [47].

Установлено, что в результате первичных актов разложения (разрыв связи $\text{N}-\text{NO}_2$ и отщепление HONO) и вторичных реакций между исходным нитрамином и продуктами его разложения образуются общие для распада RDX и НМХ молекулы H_2O , N_2O , CH_2O , NO , CO , HCN , NO_2 , NH_2CHO , CH_3NHCHO . В то же время только при распаде RDX образуются $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}$ ($M = 97$) и $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6\text{O}_5$ ($M = 206$, ONDNTA), а только при распаде НМХ — $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NO}$ ($M = 74$) и $\text{C}_4\text{N}_8\text{H}_8\text{O}_7$ ($M = 280$, ONTNTA). Мононитрозосоединения ONDNTA и ONTNTA, как показали эксперименты по изотопному смешиванию исходных веществ и нитраминов с полностью замещенными на ^{15}N атомами азота, образуются за счет восстановления связи $\text{N}-\text{NO}$ вместо разорванной связи $\text{N}-\text{NO}_2$. В дальнейшем как ONDNTA, так и ONTNTA разлагаются до низкомолекулярных продуктов, обеспечивая тем самым низкую среднюю молекулярную массу продуктов термического разложения нитраминов.

Наиболее детальные результаты сообщаются по термическому разложению RDX. Для

него, в частности, удается сформулировать обобщенную схему [47] реакционных путей при температуре $200 \div 215^\circ\text{C}$ (в жидкой фазе):



Здесь цифры в процентах соответствуют доле исходного RDX, разлагающегося по данному реакционному пути. Авторы отмечают, что последний, автокаталитический путь может осуществляться за счет разложения как исходного вещества, так и его моонитрозного аналога, промежуточного продукта ONDNTA.

Аналогичную схему для разложения расплавленного HMX в настоящее время сформулировать невозможно из-за отсутствия количественных экспериментальных данных. Можно говорить о качественном подобии начальных стадий разложения, но более высокая температура плавления и соответственно более высокая степень разложения в твердой фазе могут внести существенные коррективы в реальную картину процесса.

Подчеркнем, что изложенные выше экспериментальные данные соответствуют результатам исследований процессов в основном низкотемпературного разложения нитрамин-ов либо разложения в условиях медленного нагрева. Очевидно, что экстраполяция этих данных на условия волны горения или взрыва затруднительна из-за большого различия в скоростях нагрева и величинах температуры в реакционной зоне. В частности, в работе [3] отмечалась необходимость поиска прямых доказательств того, что является первым шагом терморазложения: разрыв связи N—N (выделение NO_2 или HONO) или связи C—N (выделение CH_2NNO_2). Неизвестно, является ли первый шаг актом разложения в твердом, жидком или газообразном состоянии.

В последние десять лет достигнуты большие успехи в разработке динамических высокочувствительных методов регистрации газообразных продуктов термораспада нитраминов в изотермических и неизотермических условиях [48]. При этом преследовалась цель максимально приблизить условия экспериментов по термораспаду к условиям пребывания вещества в волне горения при повышенных давлениях.

Термораспад навесок RDX и HMX массой 1 мг при различных скоростях нагрева ($8 \div 200 \text{ K/s}$) нихромовой нити и давлениях азота $0,003 \div 68 \text{ атм}$ исследовался в [49] с помощью быстродействующего инфракрасного спектрометра с Фурье-преобразованием. Получены временные записи концентраций NO_2 , N_2O , CH_2O , HCN, NO, CO_2 , HONO, CO. В малых количествах обнаружена HNCO (по оценкам $< 5\%$). При распаде RDX в среде азота при $p = 1 \text{ атм}$ в окрестности точки плавления ($T \approx 475 \text{ K}$) основными продуктами распада являются NO_2 , N_2O , CH_2O , HCN и в малых количествах NO, CO_2 , HONO, CO. С течением времени концентрации CH_2O и NO_2 убывают, концентрация NO растет, что объясняется протеканием реакции $\text{CH}_2\text{O}/\text{NO}_2$. Образование CH_2O и NO_2 объясняется распадом RDX на CH_2NNO_2 с последующим разложением на CH_2O и NO_2 .

При распаде HMX в среде азота при $p = 1 \text{ атм}$ получены те же продукты, однако начальные концентрации HCN больше концентрации CH_2O при всех скоростях нагрева (при распаде RDX это наблюдается лишь при высоких скоростях нагрева). Состав про-

Таблица 7

Состав продуктов разложения, %

Вещество	p , атм	t , с	T , К	CO ₂	N ₂ O	NO	CH ₂ O	NO ₂	HCN	HONO
RDX	1	9,6	645	4	22	5	15	32	14	8
RDX	68	9,8	630	16	24	13	29	18	Нет	Нет
HMX	1	9,85	645	3	19	7	19	21	25	6
HMX	68	8,7	630	9	26	19	19	4	25	Нет

дуктов, образующихся при распаде нитраминнов при различных давлениях азота, приведен в табл. 7. При этом нихромовая нить вначале нагревалась со скоростью 140 К/с, а затем температура нити поддерживалась на заданном уровне. В табличные данные не включены не фиксируемые этим методом компоненты H₂O, H₂, O₂, а также HNCO, CO и аэрозоли нитрамина.

Согласно экспериментальным результатам [49] одними из основных начальных продуктов при распаде RDX является NO₂, а при распаде HMX — HCN с NO₂. Концентрация NO₂ быстро убывает во вторичных реакциях, концентрация NO мала вначале и быстро растет во вторичных реакциях. Азотистая кислота HONO явно присутствует в начальной стадии процесса. С уменьшением давления растет доля NO₂ в продуктах разложения RDX. Так, при давлении азота 50 Торр и скорости нагрева 110 К/с доля NO₂ $\simeq$ 50 %, HCN $\simeq$ 20 %, CH₂O $\simeq$ 10 %, N₂O $\simeq$ 10 %.

Авторами [49] сделаны следующие выводы:

1. Образование NO₂ превалирует при быстром пиролизе RDX (скорость нагрева 8–200 К·с^{–1}) при атмосферном давлении. Это указывает на доминирующий разрыв связи N—NO₂ на начальной стадии разложения RDX.

2. Начальная концентрация NO близка к нулю.

3. CH₂O и N₂O — важные начальные продукты пиролиза RDX около точки плавления, возможно, потому, что в конденсированной фазе происходит разрыв связи C—N. Когда температура подложки значительно превышает температуру плавления, концентрации HCN и NO₂ становятся значительными, что указывает на разложение RDX в газовой фазе.

4. При всех значениях температуры процесс пиролиза RDX сопровождается образованием азотистой кислоты HONO, однако азотистая кислота нестабильна, поэтому нужны чувствительные методы регистрации.

5. При низких давлениях и больших скоростях нагрева большой вклад вносит сублимация RDX. Высокие давления и скорости нагрева уменьшают выход NO₂, исключают образование HCN и HONO и увеличивают выход NO, CO₂, CH₂O.

6. CH₂O и N₂O наряду с HCN и NO₂ — главные продукты разложения HMX в окрестности точки плавления. С ростом температуры и скорости нагрева HCN и NO₂ доминируют, а CH₂O и N₂O играют меньшую роль.

7. HONO является продуктом пиролиза HMX при $p \leq 1$ атм и скоростях нагрева 40 ÷ 145 К·с^{–1}.

8. При увеличении давления с 0,003 до 68 атм возрастает роль реакций в конденсированной фазе HMX относительно реакций в газовой фазе.

В [50] приводятся данные по термораспаду HMX на нихромовой подложке при атмосферном давлении в среде различных газов и при скоростях нагрева 40, 90, 140, 180 К/с. Конечная температура подложки составляла 600, 780, 900 и 1000 К. При всех скоростях нагрева в начальный момент (6, 3, 2, 1,5 с) выход H₂CO приблизительно в два раза пре-

вышел выход $\text{HCN} \approx \text{NO} \approx \text{NO}_2 \approx \text{N}_2\text{O}$ и в 6–8 раз — выход HONO .

Образование CH_2O и N_2O объясняется в [50] следующим образом:

- переносом атома О от группы NNO_2 к группе CH_2 и последующим разрывом связи C—N [40],
- распадом H_2CNNO_2 через аналогичный процесс,
- бимолекулярным разложением H_2CNNO_2 , катализируемым радикалом OH [51]:
 $\text{H}_2\text{CNNO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{CO} + \text{N}_2\text{O} + \text{OH}$.

Влияние состава газовой смеси на процесс термораспада HMX изучалось при атмосферном давлении и скорости нагрева 140 K/c в газовых смесях следующего парциального состава: 380 Торр H_2 /380 Торр Ar , CO , O_2 , NO ; 25 Торр NO_2 /735 Торр Ar ; 380 Торр NH_3 /380 Торр Ar . Конечная температура равнялась 900 К.

Начальному появлению продуктов ($t \approx 2 \text{ c}$) соответствовала температура $T \approx 550 \text{ K}$, близкая к температуре плавления. Наиболее сильное влияние на распад оказывали добавки NO_2 и NH_3 . Добавка NO_2 приводит к резкому падению выхода H_2CO и росту NO . Концентрация HCN слабо растет, что связывается с реакцией $\text{H}_2\text{CN} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{HONO}$, увеличивающей выход HONO . Распад HONO является эффективным источником радикала OH , обуславливающего быстрый распад H_2CO .

При добавлении NH_3 наблюдаемая во всех других опытах изоциановая кислота HNCO отсутствует. H_2CO присутствует в малых количествах и быстро расходуется, HONO отсутствует. Синильная кислота HCN и диоксид азота NO_2 быстро расходуются, N_2O быстро растет. Объяснение этому авторы [50] находят в обычном механизме окисления NH_3 . В частности, распад NO_2 и образование N_2O связываются с реакцией $\text{NH}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, а быстрый распад HCN — со значительным производством радикала OH . Делается вывод, что NH_x и NO_2 могут оказать сильное влияние на скорость горения топлив на основе нитраминов.

Чисто газофазное разложение RDX изучено в работе [52]. В ней молекулярный пучок паров RDX облучали импульсами CO_2 -лазера. Продолжительность импульсов составляла 600 нс, частота следования 30 или 100 Гц. Пары RDX были получены в процессе сублимации вещества в вакуумированной печи при температуре 130°C (давление пара 0,1 Торр), в качестве несущего газа использовался He при давлении 50 Торр. Пучок молекул RDX , движущихся со средней скоростью 10 м/с, облучался импульсом CO_2 -лазера, что приводило к многофотонной диссоциации и последующему разложению молекул RDX , и анализировался с помощью время-пролетного масс-спектрометра. Детальное рассмотрение хода изменения во времени амплитуд сигналов с избранными значениями m/e и анализ состава продуктов разложения позволили авторам [52] сделать вывод о преимущественном первичном акте разложения RDX в газе за счет мгновенного деления кольца на три одинаковых фрагмента с массой 74 (CH_2NNO_2).

Последующая вторичная диссоциация CH_2NNO_2 дает HCN , H_2CO , HONO и N_2O . Энергетические оценки показали, что в результате накачки импульсом CO_2 -лазера молекула RDX приобретает достаточно большой запас внутренней энергии, который обеспечивает возможность осуществления разрыва связи C—N , несмотря на энергетически более выгодную возможность разрыва связи N—N .

Попытка изучения первичного акта разложения в конденсированной фазе RDX принята в работе [53]. В ней тонкая пленка RDX , полученная вакуумным напылением на прозрачной для инфракрасного излучения массивной подложке, облучалась в условиях вакуума и охлаждения до 77 К коротким (35 мкс) импульсом CO_2 -лазера. В соответствии с простыми оценками теплового баланса без учета испарения пленка толщиной $10 \div 15 \text{ мкм}$

должна мгновенно нагреться до температуры $1000 \div 1200$ К. После этого должно происходить быстрое охлаждение за счет теплопередачи в подложку, приблизительно до 400 К за время $3 \cdot 10^{-3}$ с. Авторы отмечают, что эта оценка достаточно груба и не пытаются проводить измерения констант скоростей химических реакций. Очевидно, учет конечной прозрачности вещества пленки и подложки, а также учет испарения пленки ведут к понижению температуры пленки. Следует отметить, что закономерности испарения вещества при темпе нагрева свыше 10^7 К/с совершенно неизвестны, и это вносит дополнительные трудности в трактовку температурных условий в изучаемом объекте. Однако это не влияет на достоверность полученных в работе качественных данных, касающихся обнаружения и идентификации первичных продуктов разложения гексогена в конденсированной фазе.

В эксперименте с импульсным облучением около трети массы пленки испарялось в течение периода нагрев — охлаждение, а оставшаяся часть конденсированного вещества анализировалась с помощью инфракрасной спектроскопии с целью исследования состава продуктов разложения. При действии импульса с минимальной мощностью, обеспечивающей появление начальных продуктов разложения, в конденсированной фазе были зарегистрированы только димеры диоксида азота (N_2O_4), что можно интерпретировать как результат разрыва связи $N-N$ и образования NO_2 при первичном акте разложения RDX. При облучении более мощным импульсом и при использовании покровного стекла, предотвращающего разлет испаряющегося вещества и продуктов разложения, были зарегистрированы дополнительно NO , HCN , N_2O и CO_2 . Другие возможные продукты разложения не удается идентифицировать из-за перекрывания их спектров спектром исходного гексогена. Оставалось, однако, непонятным, сколько частиц NO_2 образуется при разложении одной молекулы RDX, хотя данные по количеству разложившихся молекул RDX косвенно свидетельствовали об образовании одной частицы NO_2 при первичном акте. Прямое подтверждение механизма образования одного радикала NO_2 при первичном акте разложения RDX в конденсированной фазе было получено в следующей работе этих авторов [54], выполненной с использованием RDX с атомами азота N^{14} , полностью замещенными изотопами азота N^{15} . Ожидалось, что если обе молекулы NO_2 , образующие димер, появляются при разложении одной и той же молекулы RDX, то должны наблюдаться только димеры типа $N_2^{14,14}O_4$ и $N_2^{15,15}O_4$. В противном случае ожидалось образование также димеров типа $N_2^{14,15}O_4$. При импульсном облучении пленки, состоящей из смеси исходного и «меченого» RDX, зарегистрированы молекулы N_2O_4 со статистически однородным распределением N^{14} и N^{15} , что однозначно свидетельствует об образовании одной частицы NO_2 при высокотемпературном разложении молекулы RDX в конденсированной фазе.

4. ФОРМАЛЬНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА НИТРАМИНОВ

Константы скорости $k = B \exp(-E/RT)$ термического разложения гексогена и октогена в конденсированной и газовой фазах приведены в табл. 8 и 9. Из таблиц следует, что низкотемпературный распад (при 200 °С) RDX в парах идет в сотни раз быстрее, чем в твердом состоянии, и в десятки раз быстрее, чем в растворах; скорость разложения октогена в твердой фазе меньше скорости разложения гексогена.

Зависимости констант скорости разложения нитраминов от температуры представлены на рис. 1, 2. Как следует из рисунков, литературные данные по распаду гексогена удовлетворительно согласуются между собой как в газовой, так и жидкой фазе; данные по разложению октогена характеризуются значительным разбросом.

Таблица 8

Константы термораспада RDX (температура плавления 478 K)

Фаза	T, K	log B (B в с ⁻¹)	E, ккал/моль	k, с ⁻¹ (при 473 K)	Источник
Твердая	423-460	19,1	52,0	$1,2 \cdot 10^{-5}$	[55]
Раствор*	433-473	14,3	39,7	$9,0 \cdot 10^{-5}$	[55]
Твердая	423-473	—	—	$< 10^{-6}$	[3]
Твердая	—	14,5	41,5	$2,1 \cdot 10^{-5}$	[58]
Газовая	443-463	11,7	30,0	$6,88 \cdot 10^{-3}$	[56]
Газовая	443-473	13,5	35,0	$1,9 \cdot 10^{-3}$	[57]
Газовая	480-531	13,5	34,1	$5,5 \cdot 10^{-3}$	[59]
Газовая	453-474	16,0	40,4	$2,15 \cdot 10^{-3}$	[17]
Жидкая	480-525	18,8	48,2	$3,37 \cdot 10^{-4}$	[60]
Жидкая	505-520	18,3	47,1	$3,4 \cdot 10^{-4}$	[59]
Жидкая	486-572	18,5	47,5	$3,55 \cdot 10^{-4}$	[37]
Жидкая	473-523	14,3	37,8	$6,8 \cdot 10^{-4}$	[31]
0,7 %-й раствор в ацетоне	473-513	17,9	45,4	$8,34 \cdot 10^{-4}$	[31]

Таблица 9

Константы термораспада HMX (температура плавления 553 K)

Фаза	T, K	log B (B в с ⁻¹)	E, ккал/моль	k, с ⁻¹ (при 500 K)	Источник
Твердая	456-503	11,2	37,9	$4,28 \cdot 10^{-6}$	[55]
Раствор*	444-488	15,0	44,9	$2,36 \cdot 10^{-5}$	[55]
Твердая	453-513	—	—	$< 10^{-7}$	[3]
Твердая	—	10,8	39,0	$5,64 \cdot 10^{-7}$	[58]
Газовая	478-553	14,2	39,5	$7,70 \cdot 10^{-4}$	[57]
Газовая	503-523	13,2	32,0	0,257	[56]
Газовая	518-548	12,5	38,0	$7,74 \cdot 10^{-5}$	[17]
Газовая	546-560	20,2	52,9	$1,18 \cdot 10^{-3}$	[37]
Газовая	521-656	12,8	32,5	$3,9 \cdot 10^{-2}$	[61]
Жидкая	544-587	19,7	52,7	$4,59 \cdot 10^{-4}$	[37]
Жидкая	544-558	18,8	51,3	$2,37 \cdot 10^{-4}$	[62]

Примечание. В табл. 8, 9 звездочкой * обозначен раствор нитрамина в м-динитробензоле.

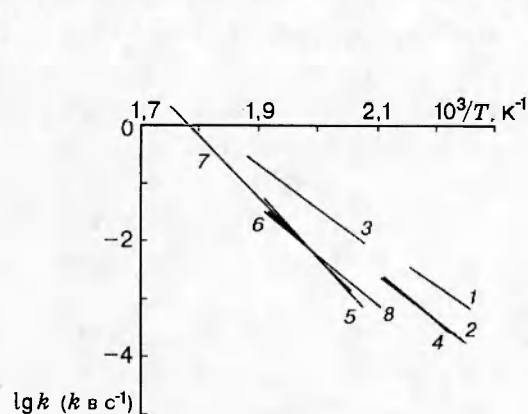


Рис. 1

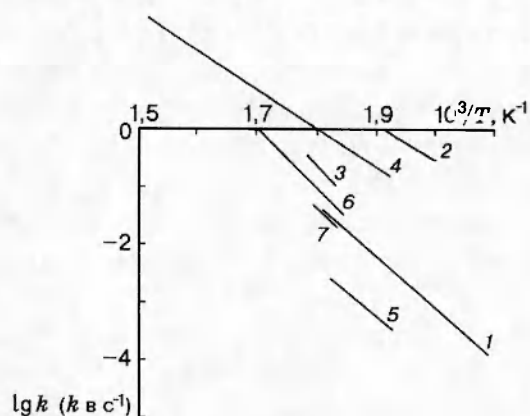


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости константы скорости газофазного (кривые 1-4) и жидкофазного (кривые 5-8) разложений гексогена от температуры:

1 — данные [56], 2 — [57], 3 — [59], 4 — [17], 5 — [60], 6 — [59], 7 — [37], 8 — [31]

Рис. 2. Зависимости константы скорости газофазного (кривые 1-5) и жидкофазного (кривые 6, 7) разложений октогена от температуры:

1 — данные [57], 2 — [56], 3 — [37], 4 — [61], 5 — [17], 6 — [37], 7 — [62]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные выше материалы не могут претендовать на роль исчерпывающего обзора данных по термораспаду RDX и HMX в связи с большим объемом и труднодоступностью этой информации. Тем не менее они дают достаточно ясное представление о сложности механизма разложения циклических нитраминов и его зависимости от различных факторов.

Исследуемые нитрамины, как и большинство высокоэнергетических материалов, способны к химическим превращениям как в конденсированной, так и в газовой фазе. При этом в зависимости от скорости нагрева, размеров образца, а также от состава окружающей среды наряду с первичными могут происходить различные вторичные химические превращения, что и обуславливает большое многообразие продуктов разложения и скоростей формальных реакций.

Вероятно, в наиболее чистом виде удастся исследовать первичный акт разложения паров нитрамина в газовой фазе, если при этом эффективно подавляется взаимодействие между продуктами распада. Пример такого исследования дан в работе [52], где разложение изучалось в молекулярном пучке паров RDX при действии короткого импульса лазерного излучения.

Первичный акт разложения в конденсированной фазе весьма сложно изучать в изолированном виде. Интересный экспериментальный подход сформулирован в работе [54], в которой тонкая пленка RDX подвергалась импульсному лазерному облучению в условиях глубокого вакуума и при глубоком предварительном охлаждении подложки. Дальнейшее совершенствование этого подхода может быть связано с использованием методов регистрации с высоким разрешением во времени, чтобы реализовать возможности наблюдения кинетики образования первичных и вторичных продуктов разложения при программированном (с варьируемой скоростью) нагреве тонких пленок вещества.

Представляются также перспективными исследования разложения нитраминов в растворах слабой концентрации, где обеспечиваются эффективные условия подавления вторичных химических реакций [31]. Однако и здесь возникает вопрос о применении динамических методов регистрации образующихся при термическом распаде новых соединений, что должно позволить наблюдать эволюцию химического состава продуктов реакции. Отметим, в частности, что в работе [31] в конечных продуктах реакции не зарегистрированы окислы азота NO и NO₂ (см. табл. 5), хотя образование NO₂ на ранней стадии разложения постулировано в качестве основного первичного акта. Можно ожидать, что высокоскоростная техника регистрации инфракрасных спектров позволит прояснить эту особенность процесса.

Реализованное в настоящий момент в коммерческих приборах быстрое действие по регистрации инфракрасных спектров составляет десятки и сотни сканов в секунду. Применение такой техники дает возможность [30] достаточно подробно исследовать временную эволюцию химических соединений в газовой фазе, образующихся при термическом разложении нитраминов в условиях скоростей нагрева десятки и сотни градусов в секунду или при умеренно высоких температурах (несколько десятков градусов ниже расчетной температуры кипения). Укажем еще раз на принципиальные трудности обнаружения продуктов первичного акта термораспада. Если эти продукты образуются в конденсированной фазе, они должны продиффундировать к поверхности и десорбироваться в газовую фазу. Даже при малых толщинах пленки вещества время диффузии в конденсированной фазе имеет конечную величину, что обуславливает конечную степень превращения по вторичным ре-

акциям. Это взаимодействие продуктов может продолжаться в газовой фазе, если только не обеспечено их быстрое разбавление инертными газами. Таким образом, если добиваться значительного уменьшения геометрических размеров образцов исследуемых веществ, необходимо одновременно значительно увеличивать чувствительность и быстродействие методов регистрации. В действительности, существующие методы регистрации не позволяют достоверно определить состав первичных продуктов высокотемпературного разложения нитраминов в жидкой фазе, давая только косвенные доказательства существования глобального механизма реагирования [30].

Одна из правдоподобных версий механизма термического разложения RDX в конденсированной фазе предложена в [54] и основана на идеях, сформулированных в работе [51]. Теоретические расчеты [51] показали, что разрыв связи N—N и последующее разрушение кольцевой структуры нитрамина гораздо более энергетически выгодно, чем разрыв связи C—N (и, конечно, выгоднее, чем одновременный разрыв трех связей C—N, как это установлено в работе [52] для газофазного разложения RDX).

Таким образом, согласно [54] в результате первичного акта термического разложения RDX образуются, аналогично схеме Шредера [25], радикал NO₂ и органический радикал, который затем распадается с образованием HCN, OH и нового органического радикала. Взаимодействие последнего с OH ведет к появлению N₂O, H₂O, HCN, NO и CH₂O. Такая схема позволяет, в частности, объяснить неодновременность появления NO₂ и N₂O в опытах [30] по скоростному разогреву пленок RDX.

Заключая краткий обзор данных по термическому разложению нитраминов, следует отметить, что существуют реальные причины различия механизмов термического распада в различных условиях эксперимента. При высоких темпах нагрева реакции происходят при высокой температуре и по мономолекулярному механизму. Кинетические данные такого рода имеют отношение к процессам горения и взрывным превращениям. При низких темпах нагрева реакции могут происходить по бимолекулярному механизму с участием первичных продуктов разложения. Данные, полученные в таких экспериментах, имеют отношение к процессам теплового взрыва, термического разложения при хранении и переработке энергетических материалов. Для построения и проверки теоретических механизмов химических превращений энергетических материалов необходимо использовать экспериментальные данные, полученные в специально созданных модельных условиях. Последующее применение теоретических моделей должно проводиться с учетом влияния пространственных и временных факторов на протекание химических превращений. Такая работа требует дальнейшего совершенствования экспериментальных и теоретических методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубовицкий Ф. И., Корсунский Б. Л. Кинетика термического разложения N-нитросоединений // Успехи химии. 1981. Т. 50, вып. 10. С. 1828–1871.
2. Boggs T. L. The thermal behavior of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and cyclo-tetramethylenetetranitramine (HMX) // Fundamentals of Solid-Propellant Combustion / K. Kuo, M. Summerfield (Eds). New York: AIAA Inc. 1984. С. 121–175. (Progress in Astronaut. and Aeronaut.; V. 90).
3. Fifer R. A. Chemistry of nitrate ester and nitramine propellants // Ibid. P. 177–237.
4. Ben-Reuven M., Caveny L. M. Nitramine monopropellant deflagration and general nonsteady reacting rocket chamber flows // MAE Report N 1455. Princeton Univ., 1980.

5. Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л.: Химия, 1973.
6. Hall P. G. Thermal decomposition and phase transitions in solid nitramines // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67, pt 2. P. 556–562.
7. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
8. Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энцикл., 1992. Т. 3. С. 369.
9. Fogelzang A. E. Combustion of Explosives Data Base «Flame». Version 2.4. Moscow: Mendelev TU, 1995.
10. Bathelt H. Data Base of Thermochemical Data. 3rd Version. Pfinztal, Germany: Inst. Chem. Technol., 1996.
11. Shoemaker R. L., Stark J. A., Taylor R. E. Thermophysical properties of propellants // High Temp. — High Pressures: ETPC Proceedings. 1985. V. 17. P. 429–435.
12. Кашпоров Л. Я. Тепловой анализ процесса горения гексогена // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 3. С. 20–28.
13. Daniels F., Alberti R. A. Physical Chemistry. 2nd ed. New York — London: J. Wiley and Sons, Inc., 1961.
14. Беляев А. Ф. О горении кипящих взрывчатых веществ // Докл. АН СССР. 1939. Т. 24. С. 253.
15. Беляев А. Ф. Температура кипения и теплота испарения некоторых вторичных ВВ // Журн. физ. химии. 1948. Т. 222, вып. 1. С. 91–101.
16. Максимов Ю. А. Температура кипения и энтальпия испарения жидких гексогена и октогена // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66, вып. 2. С. 540–542.
17. Максимов Ю. А., Апалькова В. Н., Браверман О. В., Соловьев А. И. Кинетика термического разложения циклотриметилентринитрамина и циклотетраметилентранитрамина в газовой фазе // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59, вып. 2. С. 342–345.
18. Rodgers R. N. Determination of condensed phase kinetic constants, note // Thermochim. Acta. 1974. N 9. P. 444–446.
19. Rosen J. M., Dickinson C. Vapor pressures and heats of sublimation of some high melting organic explosives // J. Chem. and Eng. Data. 1969. V. 14, N 1. P. 120–124.
20. Cohen N. S., Lo G. A., Crowley J. C. Model and chemistry of HMX combustion // AIAA J. 1985. V. 23, N 2. P. 276–282.
21. Miller P. J., Block S., Piermarini G. J. Effects of pressure on the thermal decomposition kinetics, chemical reactivity and phase behavior of RDX // Combust. Flame. 1991. V. 83, N 1, 2. P. 174–184.
22. Suryanarayana B., Graybush R. J., Autera J. R. Thermal degradation of secondary nitramines: A nitrogen-15 tracer study of HMX // Chemistry and Industry (London). 1967. V. 52. P. 2177–2178.
23. Suryanarayana B., Autera J. R., Graybush R. J. Mechanism of thermal decomposition of HMX // Proc. 1968 Army Sci. Conf. (OCD), West Point. New York, 1968. V. 2. P. 423.
24. Goshgarian B. B. The thermal decomposition of RDX and HMX // AFRPL-TR-78-76. Oct. 1978.
25. Schroeder M. Critical analysis of nitramine decomposition results: some comments on chemical mechanism // 16th JANNAF Combust. Meeting. CPIA Publ. 308, Dec. 1979. V. 2. P. 17–34.

26. **Farber M., Srivastava R. D.** Mass spectrometric investigation of the thermal decomposition of RDX // *Chem. Phys. Lett.* 1979. V. 64. P. 307–309.
27. **Farber M., Srivastava R. D.** Thermal decomposition of HMX // 16th JANNAF Combust. Meeting. CPIA Publ. 308, Dec. 1979. V. 2. P. 59–71.
28. **Stals J.** Chemistry of aliphatic unconjugated nitramines. Pt 7: Interrelations between the thermal, photochemical and mass spectral fragmentation of RDX // *Trans. Faraday Soc.* 1971. V. 67. P. 1768–1775.
29. **Morgan C. V., Bayer R. A.** Electron-spin-resonance studies of HMX pyrolysis products // *Combust. Flame.* 1979. V. 36. P. 99–101.
30. **Brill T. B.** Multiphase chemistry consideration at the surface of burning nitramine monopropellants // *J. Propulsion and Power.* 1995. V. 11, N 4. P. 740–751.
31. **Oxley J. C., Kooh A. B., Szekeres R., Zhang W.** Mechanism of nitramine thermolysis // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 7004–7008.
32. **Rauch F. C., Fanelli A. J.** The thermal decomposition kinetics of hexahydro-, 1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine above the melting point: evidence for both a gas and liquid phase decomposition // *J. Phys. Chem.* 1969. V. 73, N 5. P. 1604–1608.
33. **Axworthy A. E., Flanagan J. E., Woolery D. E.** High temperature pyrolysis studies of HMX, RDX and TAGN // 15th JANNAF Combust. Meeting. CPIA Publ. 297, Feb. 1979. P. 253–265.
34. **Adams G. K.** The thermal decomposition of RDX // SAC Rept. 5766. Feb. 1944.
35. **Cosgrove J. D., Owen A. J.** The thermal decomposition of 1, 3, 5-trinitrohexahydro-1, 3, 5-triazine (RDX). Pt I: The products and physical parameters // *Combust. Flame.* 1974. V. 22, N 1. P. 13–18.
36. **Cosgrove J. D., Owen A. J.** The thermal decomposition of 1, 3, 5-trinitrohexahydro-1, 3, 5-triazine (RDX). Pt II: The effects of products // *Ibid.* P. 19–22.
37. **Robertson A. J. B.** The thermal decomposition of explosives. Pt II: Cyclotrimethylene-trinitramine and cyclotetramethylenetetranitramine // *Trans. Faraday Soc.* 1949. N 45. P. 85–93.
38. **Rocchio J. J., Juhasz A. A.** HMX thermal decomposition chemistry and its relations to HMX-composite propellant combustion // 11th JANNAF Combust. Meeting. CPIA Publ., Dec. 1974. P. 247–265.
39. **Flanigan D. A., Stokes B. B.** HMX deflagration and flame characterization. V. 1, phase II: Nitramine decomposition and deflagration characterization // AFRPL-TR-79-94. Oct. 1980.
40. **Shaw R., Walker F.** Estimated kinetics and thermochemistry of some initial unimolecular reactions in the thermal decomposition of 1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazacyclooctane in the gas phase // *J. Phys. Chem.* 1977. V. 81, N 25. P. 2572–2576.
41. **Behrens R., Jr.** Thermal decomposition of energetic materials: temporal behaviors of the rates of formation of the gaseous pyrolysis products from condensed phase decomposition of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94, N 17. P. 6706–6718.
42. **Behrens R., Jr., Bulusu S.** Thermal decomposition of energetic materials. 2. Deuterium isotope effect and isotope scrambling in condensed-phase decomposition of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95, N 15. P. 5838–5845.
43. **Behrens R., Jr., Bulusu S.** Thermal decomposition of energetic materials. 3. Temporal behaviors of the rates of formation of the gaseous pyrolysis products from condensed phase

- decomposition of 1, 3, 5-trinitrohexahydro-s-triazine // J. Phys. Chem. 1992. V. 96, N 22. P. 8877–8891.
44. **Behrens R., Jr., Bulusu S.** Thermal decomposition of energetic materials. 4. Deuterium isotope effect and isotopic scrambling (H/D, $^{13}\text{C}/^{18}\text{O}$, and $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$) in condensed phase decomposition of 1, 3, 5-trinitrohexahydro-s-triazine // Ibid. P. 8891–8897.
45. **Behrens R., Jr.** Identification of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine (HMX) pyrolysis products by simultaneous thermogravimetric modulated beam mass-spectrometry and time-of-flight velocity-spectra measurements // Int. J. Chem. Kinet. 1990. V. 22, N 2. P. 135–157.
46. **Behrens R., Jr.** Determination of the rates of formation of gaseous products from the pyrolysis of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine (HMX) by simultaneous thermogravimetric modulated beam mass spectrometry // Ibid. P. 159–173.
47. **Bulusu S., Behrens R.** A review of the thermal decomposition pathways in RDX, HMX and other closely related cyclic nitramines // Defence Sci. J. 1996. V. 46, N 5. P. 347–360.
48. **Brill T. B.** Connecting the chemical composition of a material to its combustion characteristics // Progr. Energy Combust. Sci. 1992. V. 18. P. 91–116.
49. **Oyumi Y., Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic material. 3. A high-rate, in situ, FTIR study of the thermolysis of RDX and HMX with pressure and heating rate as variables // Combust. Flame. 1985. V. 62. P. 213–224.
50. **Palopoli S. F., Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic materials. 52. On the foam zone and surface chemistry of rapidly decomposing HMX // Combust. Flame. 1991. V. 87, N 1. P. 45–60.
51. **Melius C. F.** Thermochemical modeling. II: Application to ignition and combustion of energetic materials // Chemistry and Physics of Molecular Processes in Energetic Materials / S. Bulusu (Ed.). Boston: Kluwer, 1990. P. 51–78.
52. **Zhao X., Hintsä E. J., Lee Y. T.** Infrared multiphoton dissociation of RDX in a molecular beam // J. Chem. Phys. 1988. V. 88, N 2. P. 801–810.
53. **Botcher T. R., Wight C. A.** Transient thin film laser pyrolysis of RDX // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 9149–9153.
54. **Botcher T. R., Wight C. A.** Explosive thermal decomposition of RDX // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 5441–5444.
55. **Максимов Ю. Я.** Термическое разложение гексогена и октогена // Теория взрывчатых веществ: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М.: Высш. шк., 1967. Вып. 53. С. 73–84.
56. **Беляева М. С., Клименко Г. К., Бабайцева Л. Т., Столяров П. Н.** Факторы, определяющие термическую стабильность циклических нитраминов в кристаллическом состоянии // Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черноголовка, 1977. С. 47–52.
57. **Буров Ю. М., Назин Г. М.** Влияние строения на скорость распада вторичных нитраминов в газовой фазе // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23, вып. 1. С. 12–17.
58. **Клименко Г. К.** Термическая стабильность и химическое строение полинитро- и нитросоединений // Горение и взрыв: Материалы Четвертого всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. М.: Наука, 1977. С. 585–593.
59. **Rogers R. N., Daub G. W.** Scanning calorimetric determination of vaporphase kinetic data // Anal. Chem. 1973. V. 45, N 3. P. 596–600.
60. **Rogers R. N., Smith L. C.** Application of scanning calorimetry to the study of chemical kinetics // Thermochim. Acta. 1970. N 1. P. 1–9.

61. Mc. Millan D. F., Barker J. R., Lewis K. E., et al. Mechanism of Nitramine Decomposition: Very Low-Pressure Pyrolysis of HMX and Dimethylnitramine. SRI International, June 1979.
62. Rogers R. N. Differential scanning calorimetric determination of kinetic constants of systems that melt with decomposition // Thermochim. Acta. 1972. N 3. P. 437–447.

*Поступила в редакцию 1/VIII 1996 г.,
в окончательном варианте — 24/XII 1996 г.*
