

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМОРАСПАДА ОКТОГЕНА С ДОБАВКАМИ КУПФЕРОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

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

Сибирский государственный технологический университет, 660049 Красноярск

Установлены кинетические закономерности термического распада октогена с добавкой купферонатов металлов, в которых важную роль играет реакция нуклеофильного отрыва протона в октогене фенилазотокисным анион-радикалом. Логарифмы констант скоростей распада октогена коррелируют с отношением заряда катиона металла в купферонате к его радиусу, что свидетельствует о разной реакционной способности анион-радикала, обусловленной поляризующим действием катиона.

В настоящей работе изучено влияние купферонатов меди (II), кобальта (II), свинца (II), железа (III) и хрома (III) на скорость и механизм термораспада октогена.

Исследование представляет интерес с точки зрения интенсификации предпламенных пиролитических процессов и их влияния на структуру волны горения топлив, в которых октоген является высокоэнергетическим компонентом [1].

Кинетику термического распада изучали манометрическим методом [2] с использованием манометра Бурдона при остаточном давлении воздуха в реакционном пространстве, равном  $1,3 \div 13,3$  Па. Температуру в термостате контролировали с точностью  $\pm 0,2$  °C. Анализ газообразных продуктов разложения проводили количественно на хроматографе ЛХМ-80 (температура колонки с полисорбом 20 °C) и качественно на масс-спектрометре МИ-12-01-Т при давлении в источнике  $5 \cdot 10^{-5}$  Па, при ускоряющем напряжении 5 кВ, ионизирующем напряжении 55 В и катодном токе 0,35 мА. Для идентификации радикалов, образующихся при термораспаде купферонатов металлов, использовали радиоспектрометр РЭ-1306. Концентрацию радикалов и их спектроскопические характеристики определяли путем сравнения с эталонами: 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилом и  $Mn^{+2}$  в  $MgO$ . Константы скорости  $K$  рассчитывали делением начальных скоростей на объем газообразных продуктов при их полном разложении ( $V_{\infty}$ ), приведенный к нормальным условиям. Ошибка в определении  $K$  не превышала 7%.

Нанесение добавки купфероната металла на октоген осуществляли следующим образом.

Октоген растворяли в ацетоне при температуре  $T = 60 \div 70$  °C и в раствор при постоянном перемешивании вводили либо ацетоновый раствор добавки, либо измельченную добавку в количестве 5 % от массы октогена. Затем ацетон испаряли, а добавка осаждалась на поверхности октогена. Полученные образцы при рассмотрении под микроскопом (300–400-кратное увеличение) представляли собой внешне однородные мелкокристаллические порошки.

Приготовленные образцы подвергали термическому разложению при  $T = 210$  °C. В работе использовали фракции октогена и октогена с добавками, имеющие размеры кристаллов  $0,2 \div 0,4$  мм. Для сравнения предварительно изучали термическое разложение октогена без добавок и самих добавок. Каталитическое действие добавки на октоген оценивали из следующих соображений: если октоген и добавка разлагаются в смеси независимо друг от друга, то аддитивная скорость их разложения исходя из количественного соотношения в смеси равна

$$W_0^p = 0,95W_{\text{окт}} + 0,05W_{\text{доб}}; \quad (1)$$

если же добавка влияет на термическое разложение октогена, то экспериментально наблюдаемая начальная скорость  $W_0^p$  отличается от расчета  $W_0^p$ . Эффективное действие добавки определяли из отношения  $W_0^p/W_0^p = W_0$ , поскольку было установлено, что реакция разложения в большей или меньшей степени ускорялась добавкой.

Чтобы сопоставить активационные параметры термораспада купферонатов некоторых металлов с таковыми для октогена и октогена с добавкой купферонатов, изучали кинетику их термораспада при разных температурах. Исследования показали, что купферонат

Таблица 1

Кинетические параметры термораспада купферонатов, октогена и октогена с добавками купферонатов

| Вещество                     | $T, ^\circ\text{C}$ | $E$ ,<br>кДж/моль | $\lg A$ | $K$ ,<br>$10^{-6} \text{ с}^{-1}$ | $r$ , Å | $e/r$ ,<br>$10^{-9} \text{ Кл/м}$ |
|------------------------------|---------------------|-------------------|---------|-----------------------------------|---------|-----------------------------------|
| *Купферонат $\text{Pb}^{+2}$ | 160–200             | 160,2             | 14,17   | 687,9                             | —       | —                                 |
| Купферонат $\text{Cu}^{+2}$  | 150–190             | 155,7             | 13,59   | 569,3                             | —       | —                                 |
| Октоген                      | 200–240             | 225,3             | 18,28   | 0,86                              | —       | —                                 |
| Октоген +                    |                     |                   |         |                                   |         |                                   |
| купферонат $\text{Pb}^{+2}$  | 210–235             | 156,6             | 11,89   | 9,22                              | 1,32    | 2,43                              |
| купферонат $\text{Cu}^{+2}$  | 200–240             | 161,2             | 12,06   | 4,33                              | 1,01    | 3,17                              |
| купферонат $\text{Co}^{+2}$  | 210                 | —                 | —       | 4,78                              | 0,82    | 3,91                              |
| купферонат $\text{Fe}^{+3}$  | 210                 | —                 | —       | 1,91                              | 0,67    | 7,17                              |
| купферонат $\text{Cr}^{+3}$  | 210                 | —                 | —       | 0,91                              | 0,65    | 7,39                              |

Примечание. \* Данные [3];  $K$  — константа скорости распада при  $T = 210^\circ\text{C}$ ,  $r$  — радиус катиона,  $e$  — заряд катиона металла в купферонате.

меди в жидкой фазе разлагается со слабовыраженным ускорением и характеризуется  $S$ -образными кривыми распада. На скорость распада практически не влияют отношение массы вещества к реакционному объему ( $m/V = 2 \cdot 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$ ) и отношение площади поверхности реакционного сосуда к его объему ( $S/V = 3,1 \div 4,2 \text{ см}^{-1}$ ).

Результаты этих исследований свидетельствуют в пользу гомогенного распада купфероната меди, и в этом отношении наблюдается полное сходство с распадом купфероната свинца [3]. Активационные параметры обоих купферонатов представлены в табл. 1, из которой видно, что при разложении в жидкой фазе природа катиона не влияет на скорость распада купферонатов.

Термическое разложение октогена изучено достаточно подробно и полно отражено в обзорах [4, 5]. Выявить же влияние добавок купферонатов металлов на скорость и активационные параметры распада октогена можно только из сравнительных данных, что и привело к необходимости изучения кинетики термического разложения октогена. Разложение октогена ниже точки плавления протекало с ярко выраженным ускорением и зависело от отношения  $m/V$ . Поэтому кинетику изучали при практически постоянном значении  $m/V = (2,3 \div 2,6) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ . Точно такое же значение  $m/V$  соблюдали при исследовании разложения октогена с добавками купферонатов. В последнем случае вид кинетических кривых (рис. 1) сходен с тем, который наблюдался для октогена без добавок. В продуктах распада ок-

тогена с добавкой купферонатов металлов при  $T = 210^\circ\text{C}$  удалось идентифицировать следующие соединения:  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HCN}$  (следы),  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$  (следы),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . На качественный состав продуктов распада не влияла природа катиона металла ( $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ). Кинетические параметры для октогена и октогена с добавками купферонатов металлов приведены в табл. 1.

Анализ данных табл. 1 показал, что при переходе от октогена к октогену с добавками купферонатов металлов кинетические параметры становятся близкими к таковым в случае распада купферонатов меди и свинца. Однако скорость распада смеси примерно на два поряд-

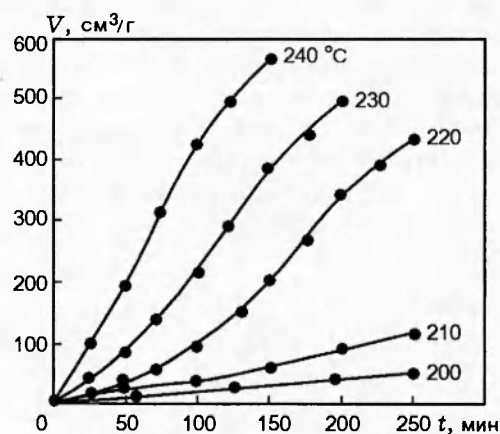
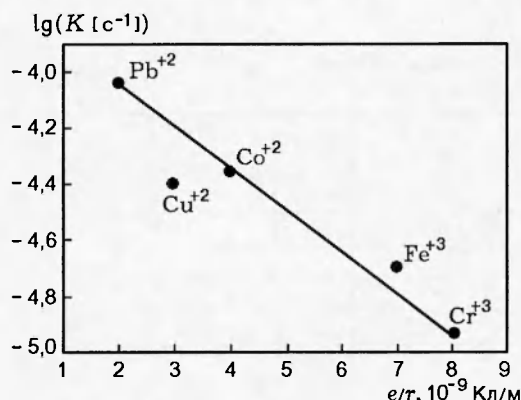


Рис. 1. Кинетика термораспада октогена с 5%-й добавкой купфероната меди при различных температурах

Рис. 2. Зависимость  $\lg K = f(e/r)$  для  $T = 210^\circ \text{C}$ 

ка меньше, чем у купферонатов, и максимум на порядок больше, чем у октогена. Установлено, что скорость распада смеси октогена с купферонатом находится в прямой зависимости от отношения заряда  $e$  катиона купфероната к его радиусу  $r$  (рис. 2). Уравнение регрессии при  $T = 210^\circ \text{C}$  имеет вид

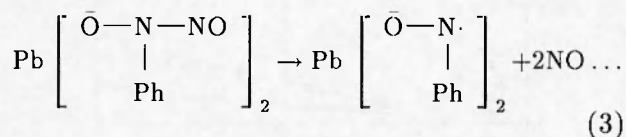
$$\lg K = -(0,16 \pm 0,02)e/r - (4,73 \pm 0,17), \quad (2)$$

$$R = 0,942, \quad S_y = 0,28, \quad n = 5,$$

где  $R$  — коэффициент корреляции,  $S_y$  — стандартное отклонение по оси  $y$ ,  $n$  — количество экспериментальных точек.

Из табл. 1 также видно, что термораспад купферонатов свинца и меди протекает значительно быстрее, чем октогена, поэтому купферонаты меди и свинца успевают на 95 ÷ 97 % разложиться до начала термического разложения октогена. В этой связи причину увеличения скорости распада октогена в присутствии купферонатов следует искать не во взаимодействии купферонатов с октогеном, а в химических процессах, происходящих между октогеном и продуктами распада купферонатов.

Ранее было показано, что термическое разложение купферонатов протекает по радикальному механизму с первичным разрывом связи  $\text{N—N}$  [3]:



Образующиеся продукты распада являются парамагнитными, хотя исходные купферонаты диамагнитны. Спектр электронного парамагнитного резонанса частично или полностью

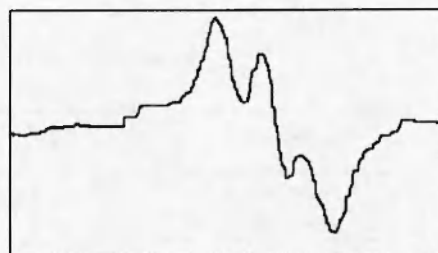
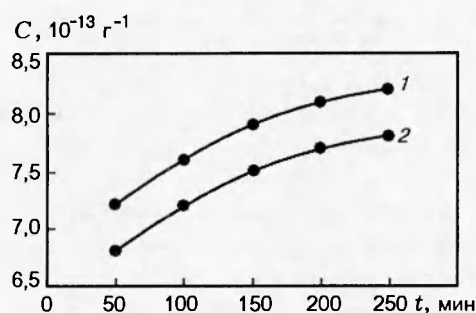


Рис. 3. Спектр электронного парамагнитного резонанса конденсированного продукта распада купфероната свинца

Рис. 4. Изменение концентрации фенилазотокисного радикала во времени при разложении купфероната свинца (1) и нанесенного на октоген купфероната свинца (2) ( $T = 200^\circ \text{C}$ )

разложившегося купфероната свинца представляет собой неразрешенный триплет (рис. 3) с соотношением интенсивностей 1:1:1,  $g$ -фактор которого близок к  $g$ -фактору свободного электрона, и с константой сверхтонкого взаимодействия  $a^N = 12,1$  Э. Это позволяет констатировать, что при разложении купферонатов металлов генерируются стабильные фенилазотокисные анион-радикалы [3]. Образующиеся в ходе распада фенилазотокисные анион-радикалы весьма реакционноспособны и могут участвовать в реакции отрыва водорода, выступать в качестве нуклеофильного реагента, а также, обладая основными свойствами, способны протонироваться, превращаясь в катион-радикалы [6].

Было показано, что реакция отрыва атома водорода в метиленовой группе октогена фенилазотокисным анион-радикалом не протекает, вероятно, из-за кислого характера атома водорода, обусловленного отрицательным индуктивным эффектом двух нитроаминных групп. Действительно, из рис. 4 видно, что концентрация азотокисного радикала, возни-

кающего при разложении купфероната свинца, нанесенного на октоген, не уменьшается, а даже несколько увеличивается во времени. Кроме того, при последовательном переходе в ряду купферонатов от свинца к хрому концентрация анион-радикала в купферонате (при прочих равных условиях) растет из-за уменьшения атомной массы металла и увеличения его положительного заряда. Это должно приводить к росту скорости отрыва водорода при распаде октогена с добавкой по мере перехода от купфероната свинца к купферонату хрома. На самом деле наблюдается обратная картина (см. рис. 2).

В то же время метиленовая группа в октогене может быть объектом нуклеофильной атаки (см. конец страницы). На протекание реакций (4), (5) указывает, в частности, состав газообразных продуктов распада октогена (табл. 2), а также значения активационных параметров (см. табл. 1), которые лучше согласуются с бимолекулярным процессом разложения (реакция (4)), чем с мономолекулярным.

Согласно [7] термический распад октогена в твердой фазе представляется в виде двух независимых, параллельно идущих реакций. Одна из них включает в себя разрыв связи C—N и приводит к образованию закиси азота и молекулярного азота, другая включает разрыв связи N—N, что ведет к образованию оксида азота. Термохимические расчеты показали [8], что для гомолитического разрыва связи C—N в октогене  $E = 250$  кДж/моль и  $\lg A = 18,0$ , а для связи N—N  $E = 193$  кДж/моль и  $\lg A = 16,4$ .

Судя по активационным параметрам (см. табл. 1), для твердофазного распада октогена доминирующим процессом следует считать реакцию, протекающую с разрывом связи C—N. Это также хорошо согласуется с составом газообразных продуктов разложения (см. табл. 2), из которого видно, что для октогена без добавки закиси азота и молекулярный азот превалируют над оксидом азота. При распаде октогена с добавкой основным газообразным продуктом является оксид азота, а содержание закиси азота существенно уменьшается по сравнению с октогеном без добавки, что логично объясняется протеканием реакций (4) и (5). Из табл. 2 видно, что в случае разложения октогена с добавкой содержание диоксида углерода увеличивается. Вероятно, это можно рассматривать как результат интенсификации окислительно-восстановительных реакций, сопровождающих распад октогена.

В рамках реакции (4) объясняется установленная выше закономерность (см. рис. 2). Изменение скорости распада в этом случае можно связать с проявлением различной нуклеофильности фенилазотокисного анион-радикала в зависимости от природы катиона металла. Нуклеофильный отрыв протона в октогене (начало окисления) фенилазотокисным анион-радикалом происходит тем легче, чем больше его реакционная способность. Реакционная способность этого аниона определяется взаимной поляризацией ионов. Однако поляризующее действие фенилазотокисного анион-радикала незначительно из-за его малого заря-

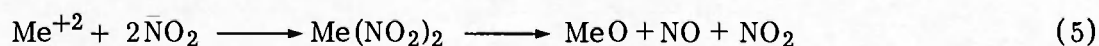
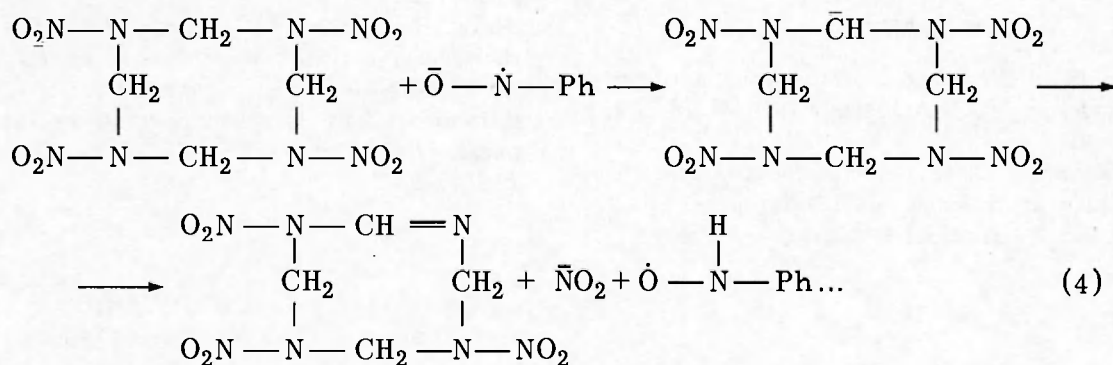


Таблица 2

Молярный состав газообразных продуктов распада  
купфероната свинца, октогена и их смеси при  $T = 210^\circ\text{C}$

| Образец                                  | $\eta$ , % | $\text{N}_2$ | NO    | $\text{N}_2\text{O}$ | CO    | $\text{CO}_2$ |
|------------------------------------------|------------|--------------|-------|----------------------|-------|---------------|
| Купферонат $\text{Pb}^{+2}$              | 5          | 0,050        | 0,054 | 0,002                | —     | 0,004         |
|                                          | 100        | 0,763        | 0,019 | 0,008                | —     | 0,070         |
| Октоген                                  | 5          | 0,037        | 0,024 | 0,110                | 0,021 | 0,032         |
|                                          | 100        | 0,779        | 0,635 | 3,151                | 0,511 | 0,774         |
| Октоген +<br>купферонат $\text{Pb}^{+2}$ | 5          | 0,051        | 0,098 | 0,212                | 0,019 | 0,086         |
|                                          | 100        | 0,729        | 0,959 | 2,844                | 0,375 | 0,953         |

Примечание.  $\eta$  — глубина превращения.

да по сравнению с катионами металлов большого радиуса. Поэтому поляризующим действием аниона на катион можно пренебречь и рассматривать только действие катиона на анион. Тогда с уменьшением отношения  $e/r$  (за счет уменьшения заряда и увеличения радиуса катиона) при переходе от  $\text{Cr}^{+3}$  к  $\text{Pb}^{+2}$  уменьшается смещение электронной пары аниона на катион, вследствие чего она в большей степени локализуется на анионе. Концентрация отрицательного заряда на анионе увеличивает его реакционную способность в реакции (4) нуклеофильного отрыва протона в октогене. Такова причина увеличения скорости распада октогена с уменьшением значения  $e/r$  катиона в купферонате.

В заключение отметим, что при окислении октогена анион-радикалом, образующимся при термораспаде купферонатов, важную роль играют не радикальные, а ионные процессы. Корреляционное уравнение (1) позволяет прогнозировать скорость этих процессов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Cohen N. S. Review composite propellant burn rate modeling // AIAA Journal. 1980. V. 18, N 3. P. 277–293.
2. Степанов Р. С. Физико-химические испытания взрывчатых веществ. Лабораторный практикум. Красноярск: КПИ, СТИ, 1989. Раздел 1. С. 16–23.
3. Круглякова Л. А., Степанов Р. С., Юшкова Е. Ю. Термическое разложение купфероната свинца // Всесоюз. научно-практ. конф. «Использование и восстановление ресурсов Ангара-Енисейского региона». Красноярск, 1992. С. 208–211.
4. Дубовицкий Ф. И., Корсунский Б. Л. Кинетика термического разложения N-нитросоединений // Успехи химии. 1981. Т. 50, вып. 10. С. 1828–1871.
5. Ермолин Н. Е., Зарко В. Е. Механизм и кинетика термического разложения циклических нитроаминов // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 3. С. 10–31.
6. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение. М.: Химия, 1973.
7. Suryanarayana B., Graybush R. I., Autera I. R. Thermal degradation of secondary nitramines: A nitrogen-15 tracer study of HMX // Chemistry and Industry (London). 1967. V. 52. P. 2177–2178.
8. 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-tetrazacyclooctane in the gas phase // J. Phys. Chem. 1977. V. 81, N 25. P. 2572–2576.

Поступила в редакцию 16/IV 1998 г.,  
в окончательном варианте — 3/XI 1998 г.