

## ЛИТЕРАТУРА

1. Barker L. M., Hollenbach R. E. Rev. Sci. Instr., 1965, 36, 1617.
2. Barker L. M., Hollenbach R. E. J. Appl. Phys., 1972, 43, 11, 4669.
3. Златин Н. А., Мочалов С. М., Пугачев Г. С. и др. ЖТФ, 1973, 43, 2, 1961.
4. Ковылов А. Ф., Кормер С. Б., Пинегин А. В. и др. ПТЭ, 1978, 1, 205.
5. Stengel R. F. Des. News, 1980, 36, 16, 68.
6. Chau H. H. e. a. Rev. Sci. Instr., 1980, 51, 12, 1676.

Поступила в редакцию 5/V 1986

## РАЗЛОЖЕНИЕ ТРИНИТРОБЕНЗОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИБРАЦИИ

Н. П. Логинов, С. М. Муратов, В. Б. Епифанов  
(Куйбышев)

Имеющиеся данные о кинетике разложения твердых веществ при вибрации относятся к тринитротолуолу (ТНТ), перхлорату аммония, коллоксилину [1, 2]. В частности, у ТНТ установлено, что распад протекает с более высокой скоростью при пониженных температурах, меньших его температуры плавления, чем распад в жидкой фазе при  $T = 473$  К.

Цель данной работы — исследование влияния параметров вибрации на степень разложения и скорость реакции в твердой фазе, обнаружение присутствия конденсированных продуктов распада в пробах, оставшихся после вибрации образцов тринитробензола (ТНБ), методами инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии.

Образец 2 (рис. 1) ТНБ массой 0,1 г помещали между роликами в приборе 3 и устанавливали его в герметичную камеру 4, размещенную на плунжере гидравлического пресса 5, который служил также основанием для вибрационного узла с вибратором 1. Гидропрессом создавали статическую нагрузку, а с помощью вибратора — циклическую нагрузку в течение заданного промежутка времени. В ходе испытаний жидкостным манометром измеряли перепад давления газов в герметичной камере, а термопарами — температуру образца и газа. По окончании вибрационного воздействия из роликовых приборов вынимали остатки образцов и из них отбирали пробы для проведения анализов.

Эксперименты проведены при виброн нагружении с частотами колебаний  $f = 45$  и  $80$  Гц; соответственно амплитуда колебаний составляла 1,1 и 2,5 мм, статическое давление  $p_{ст} = 12,8$  и  $19,2$  МПа, динамические нагрузки  $p_d = 37,0$  и  $48,0$  МПа. Из полученных данных (рис. 2, где  $\alpha$  — степень разложения,  $\tau$  — время вибрации) следует, что с повышением  $f$  (и, следовательно,  $p_d$ ) степень разложения ТНБ возрастает и за

### Результаты анализа

ТНБ	Отношение интенсивностей				
	700+3 (бензольное кольцо)	900±3	1060+10	1340+5 (-NO <sub>2</sub> )	1440+5 (C=C)
Исходный	1,05 (700)	1,0 (900)	0,87 (1070)	1,06 (1335)	0,13 (1440)
После обработки, с $f = 45$ Гц	1,03 (700)	1,0 (900)	0,92 (1060)	0,15 (1330)	0,15 (1435)
После обработки, с $f = 80$ Гц	1,09 (710)	1,0 (910)	0,95 (1075)	1,50 (1345)	0,12 (1445)

Примечание. В скобках указаны полосы поглощения.

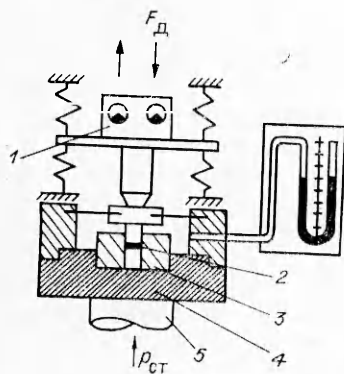


Рис. 1.

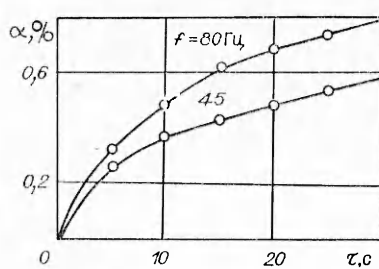


Рис. 2.

30 с виброн нагружения она достигает 0,8% количества исходного ВВ. Сопоставление скорости разложения при вибрации со скоростью термического распада говорит о резком ускорении реакции распада под действием вибрации. Причем измерение температуры конденсированного образца в ходе вибрации с помощью термопар с размером спаия 100—200 мкм показало, что разогрев образцов не превышает 15—30 К. Следовательно, этого количества тепла не хватает для нагрева ТНБ до температуры плавления  $T_{пл}$ , а тем более для его химического распада в твердом состоянии со значительными скоростями, превышающими в 100—1000 раз его скорости распада при более высоких температурах в жидкой фазе, что трудно объяснить с точки зрения существующих представлений о кинетике термораспада в твердой фазе [3, 4].

Привлечение теории возбуждения взрыва твердых ВВ для объяснения этого аномального поведения ТНБ, в частности привлечение представления о возникновении локальных очагов разогревов с температурой, выше температуры вспышки, в данном случае встречает возражение из-за слабого изменения  $T_{пл}$ , которая является границей разогрева, при сравнительно небольших давлениях. При этом работа механического воздействия будет сначала расходоваться на плавление, а уже затем — на разогрев жидкой фазы до температуры начала интенсивного термического разложения.

Вероятно, наблюдаемое ускоренное разложение ТНБ при вибрации в твердой фазе при невысоких температурах следует связывать со специфическим действием циклической нагрузки, которое состоит в резком понижении предела прочности кристаллов, в возникновении усталостных явлений, сопровождающихся интенсивным разрушением частиц с образованием «свежих» поверхностей разрыва, имеющих высокую концентрацию потенциальных активных центров, в создании благоприятных условий для образования, перемещения, накопления дислокаций и их спонтанного движения с образованием трещин микро- и макроскопиче-

#### ИК-спектров ТНБ

поглощения  $I/I_{900}$  в полосах ( $\text{см}^{-1}$ )

1530±10 (—NO <sub>2</sub> , C=C)	1610+10 (C=C, —NO <sub>2</sub> )	1840+5 (C=C)	2800±20 (C—H)	300±20 (C—H)	3600 (C—H, O—H)
0,38 (1525)	1,06 (1610)	0,16 (1840)	0,05 (2800)	0,1 (3000)	0,05 (3600)
0,48 (1520)	1,20 (1605)	0,15 (1830)	0,08 (2780)	0,42 (2990)	0,12 (3600)
0,83 (1540)	1,31 (1620)	0,13 (1840)	0,04 (2830)	0,31 (3030)	0,12 (3600)

ских размеров. Известно, что большую роль в активации химических процессов в неорганических окислителях и в полимерах играют явления механохимической природы при измельчении, дроблении и виброобработке [5]. Существенно, что появившиеся усталостные дефекты, возникающие в предыдущих циклах нагружения, могут частично «залечиваться» за счет уплотнения при последующих циклах нагружения. Вследствие этого центры химической реакции могут затухать в одних участках образца и снова возникать в других участках при многократных циклах нагружения и разгрузки.

Исследования изменения химического состава образцов ТНБ после вибрации проведены методами инфракрасной (ИК) и ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии. Для УФ-спектроскопии готовились разбавленные растворы образцов в этиловом спирте (концентрация 0,001 г/л), что позволило дать относительное количественное изменение спектра поглощения ТНБ после вибрации в полосе  $225\text{ см}^{-1}$  в сравнении со спектром поглощения исходного ТНБ. Следует при этом отметить значительное понижение скорости растворения обработанного вибрацией ТНБ, что также может служить косвенным доказательством изменения химического состава.

Данные УФ-спектроскопии показали, что произошло уменьшение относительной интенсивности поглощения при  $f = 45\text{ Гц}$  на 9,7%, а при  $f = 80\text{ Гц}$  — на 21,4% по сравнению с исходным образцом дважды перекристаллизованного ТНБ. Этот факт однозначно говорит об изменении химического состава обработанных вибрацией образцов ТНБ.

Результаты исследования ТНБ методом ИК-спектроскопии на приборе Spektromom-2000 приведены в таблице. Анализ ИК-спектров поглощения исходного и виброобработанного ТНБ показал, что в отдельных полосах спектра имеет место изменение интенсивности поглощения, в частности в полосах  $1340$ ,  $1520$ ,  $1600$ ,  $3000\text{ см}^{-1}$ , а также смещение некоторых полос по сравнению со спектром исходного ТНБ. По данным [6], полосу  $1340\text{ см}^{-1}$  следует отнести к валентным (симметричным) колебаниям группы  $\text{NO}_2$ , а полосы  $1520$ ,  $1600\text{ см}^{-1}$  — к валентным (антисимметричным) колебаниям группы  $\text{NO}_2$ .

Кроме указанных изменений интенсивности поглощения в полосах, соответствующих колебаниям группы  $\text{NO}_2$ , увеличивается, хотя и в меньшей степени, интенсивность поглощения у обработанных вибрацией образцов в полосе  $3000\text{ см}^{-1}$ , связанной с колебанием группы  $\text{C—H}$  в бензольном кольце, а также возрастает интенсивность поглощения в полосе  $3600\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям группы  $\text{OH}$ . В последнем случае влияние на изменение интенсивности поглощения может оказать как появление адсорбированной влаги в образцах, что маловероятно, поскольку ТНБ негигроскопичен, так и выделение воды как конденсированного продукта реакции распада ТНБ при вибрации.

Следует отметить также некоторое изменение интенсивности поглощения в полосах  $700$  и  $1060\text{ см}^{-1}$  после виброобработки, что также указывает на возможность устойчивого изменения внутренней энергии бензольного кольца.

Таким образом, виброобработка приводит к изменению химических свойств и структуры исходного ТНБ при сравнительно небольших интенсивностях виброн нагрузок и вызывает ускоренный распад ТНБ в твердой фазе, что следует учитывать при прогнозировании его стабильности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Логинов Н. П., Муратов С. М., Назаров Н. К. ФГВ, 1976, 12, 3, 410.
2. Логинов Н. П., Муратов С. М., Назаров Н. К. ФГВ, 1978, 14, 5, 154.
3. Андреев К. К. Термическое разложение и горение ВВ.— М.: Наука, 1966.
4. Максимов Ю. Я.— В кн.: Теория ВВ. Вып. 53.— М., 1967.
5. Барамбойм Н. К. Механохимия полимеров.— М.: Ростехиздат, 1961.
6. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул.— М.: Мир, 1971.

*Поступила в редакцию 16/VI 1986*