

ВЛИЯНИЕ ФОРМИАТОВ И ОКСАЛАТОВ МЕТАЛЛОВ НА СКОРОСТЬ РАСПАДА ОКТОГЕНА

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

Сибирский государственный технологический университет, 660049 Красноярск

Формиаты и оксалаты металлов, нанесенные на октоген, увеличивают начальную скорость и сокращают период индукции термического разложения октогена. Активность содержащих кристаллизационную воду оксалатов существенно меньше по сравнению с безводными формиатами тех же металлов. Обсуждаются возможные причины каталитического влияния добавок на термораспад октогена.

Ключевые слова: термическое разложение, формиаты и оксалаты металлов, октоген, модификаторы горения.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что основным процессом при горении нитраминсодержащего твердого ракетного топлива является термическое разложение нитрамина [1], которое совместно с химическими процессами в реакционном слое конденсированной фазы топлива формирует структуру волны, скорость и закон горения. В этой связи поиск модификаторов и катализаторов термораспада нитраминов вообще и октогена в частности представляется актуальным с точки зрения возможного регулирования скорости горения нитраминных ракетных топлив [2].

В настоящей работе исследовано влияние добавок формиатов цинка, кобальта, никеля, меди, свинца и железа, а также оксалата цинка и гидратированных оксалатов никеля, меди и железа на скорость и кинетические закономерности термораспада октогена.

Термическое разложение как солей, так и октогена с добавками солей изучали манометрическим методом в статических условиях с использованием нуль-манометра типа Бурдона в вакууме [3]. Количественный анализ не конденсирующихся при комнатной температуре газобразных продуктов распада осуществляли на хроматографе ЛХМ-80 (температура колонки с полисорбом 20 °С). Нанесение добавки на октоген в массовом соотношении 5:95 проводили следующим образом. Октоген растворяли в ацетоне при температуре $T = 60 \div 70$ °С и в раствор при постоянном перемешивании вводили насыщенный водный раствор добавки либо измельченную добавку. Затем растворитель медленно испаряли, при этом добавка осаждалась на поверхности октогена. Полученные образцы

под микроскопом (300 ÷ 400-кратное увеличение) представляли собой внешне однородные мелкокристаллические порошки. Для исследования отбирали фракцию с размером кристаллов 200 ÷ 400 мкм. Предварительно изучалось термическое разложение самих добавок и октогена без добавки. Каталитическое действие добавки на октоген оценивалось из следующих соображений. Если октоген и добавка разлагались в смеси независимо друг от друга, то суммарная скорость их разложения (исходя из количественного соотношения в смеси) составляла

$$W_{0,est} = 0,95W_{0,НМХ} + 0,05W_{0,add},$$

где $W_{0,est}$ — расчетная начальная скорость разложения образца, $W_{0,НМХ}$ — начальная скорость разложения октогена, $W_{0,add}$ — начальная скорость разложения добавки. В случае, когда добавка влияла на термораспад октогена, экспериментально наблюдаемая начальная скорость распада $W_{0,exp}$ отличалась от расчетной $W_{0,est}$. Значения $W_{0,exp}$, а также периода индукции τ_{ind} до начала ускорения термического разложения октогена определялись из трех параллельных измерений.

Исследования показали, что добавка солей к октогену не меняла S-образного характера кинетических кривых разложения, на которых различаются три этапа: индукционный период, период ускорения и период падения скорости. Добавки влияли в основном на начальную скорость распада и протяженность периода индукции (рис. 1). Основные результаты приведены в табл. 1. Видно, что все добавки условно можно разделить на две группы: ускоряющие

Таблица 1

Начальные скорости и периоды индукции термического разложения формиатов, оксалатов и их смесей с октогеном при $T = 210\text{ }^\circ\text{C}$

Соединение	$10^{-2} W_{0,add},$ $\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{мин})$	$10^{-2} W_{0,est},$ $\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{мин})$	$10^{-2} W_{0,exp},$ $\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{мин})$	$W_{0,exp}/W_{0,est}$	$\tau_{ind},$ мин
Октоген	—	2,3	2,3	—	780
Октоген с добавкой:					
Co(HCOO) ₂	11,3	2,8	1,1	0,4	300
Zn(HCOO) ₂	53,4	4,9	3,4	0,7	140
Ni(HCOO) ₂	15,1	2,9	5,0	1,7	180
Cu(HCOO) ₂	2,1	2,3	12,6	5,5	120
Fe(HCOO) ₃	75,1	5,9	29,7	5,0	30
Pb(HCOO) ₂	50,7	4,7	23,6	5,0	40
ZnC ₂ O ₄	29,6	3,8	4,4	1,2	180
NiC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	38,5	3,9	3,7	0,9	220
CuC ₂ O ₄ · 0,5H ₂ O	0,8	2,2	4,9	2,2	220
Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 5H ₂ O	27,6	3,5	8,2	2,3	100

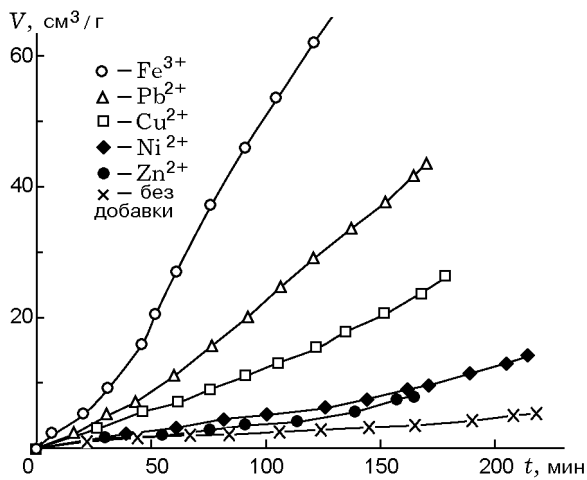


Рис. 1. Кинетические кривые термораспада октогена при $T = 210\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии 5 % формиата металла

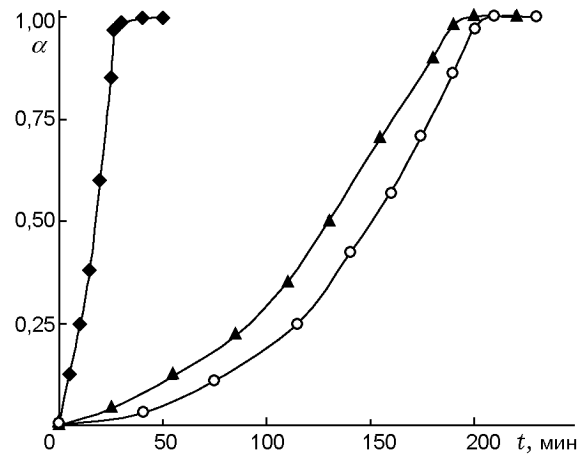


Рис. 2. Зависимость степени превращения формиата свинца (· — по общему газовыделению) и октогена с добавкой 5 % формиата свинца (▲ — по накоплению NO, ○ — по накоплению N₂O) от времени при $T = 230\text{ }^\circ\text{C}$

и замедляющие распад октогена. Большинство добавок понижает термическую стабильность октогена, начальная скорость распада возрастает в $1,2 \div 12,9$ раза. Следует отметить также, что все добавки уменьшают период индукции термораспада октогена. При прочих равных условиях влияние оксалатов на распад октогена в $1,4 \div 3,6$ раза слабее, чем влияние формиатов соответствующих металлов.

Для выяснения особенностей каталитического действия формиатов более детально было изучено разложение октогена с добавкой формиата свинца. На рис. 2 показана зависимость степени превращения от времени для формиата свинца и октогена с добавкой формиата свинца. Кинетические кривые накопле-

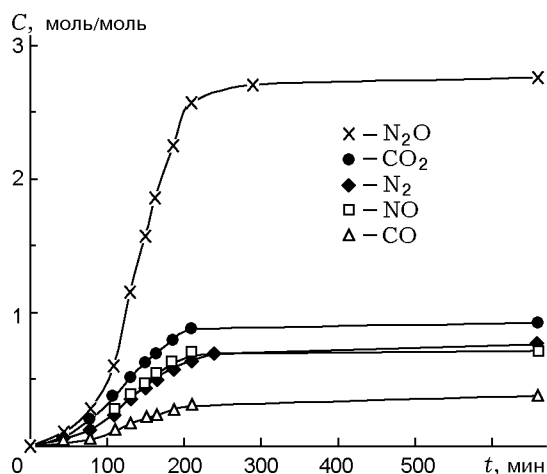


Рис. 3. Кинетика накопления основных газообразных продуктов термораспада октогена с добавкой формиата свинца при $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$

ния основных газообразных продуктов распада представлены на рис. 3. Разложение октогена начиналось после полного разложения формиата свинца, а степень превращения октогена, определенная по накоплению NO, оказалась выше, чем определенная по N_2O (рис. 2). В то же время из рис. 3 следует, что N_2O является доминирующим газообразным продуктом (2,8 моля на моль октогена). Концентрация NO и N_2 невелика ($0,7 \div 0,8$ моля), но примерно в 2,5 раза превышает концентрацию CO (0,3 моля). Обработка результатов кинетического исследования на начальной стадии разложения дала следующие значения констант скорости по различным продуктам термораспада, $k_{230\text{ }^{\circ}\text{C}} \cdot 10^5\text{ c}^{-1}$: NO и N_2 — 4,5; N_2O — 2,9; CO_2 — 3,3 и CO — 2,3. Различие максимальных и минимальных значений констант скоростей составляет $\approx 50\%$, что больше ошибки их определения ($8 \div 10\%$). Если сравнить константы скорости по накоплению N_2O для октогена с добавкой формиата свинца и без добавки ($k_{230\text{ }^{\circ}\text{C}} = 2,5 \cdot 10^{-6}\text{ c}^{-1}$), то получается, что добавка 5% формиата свинца увеличивает скорость распада октогена в 11,6 раза, что согласуется со значением 10,3, найденным по манометрическим измерениям (см. табл. 1).

Изменение состава газообразных продуктов разложения октогена с добавкой формиата свинца по сравнению с октогеном без добавки показано в табл. 2. Наряду с общим увеличением газовой выделением, свидетельствующим о более интенсивном разложении нитрамина, измени-

лось соотношение между концентрациями газообразных продуктов. Если отношение $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ в период индукции распада октогена составляло 4,6, то для октогена с добавкой формиата свинца оно уменьшилось до 3,0. Интересно, что ранее, при изучении термического разложения гексогена, допированного медью, наблюдалась обратная картина — увеличение содержания N_2O при снижении концентрации NO_2 [4]. Соотношение $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ изменилось не столь заметно, с 3,0 до 2,8. Кроме того, с 1,5 до 2,4 возросло отношение CO_2/CO . Однако последнее обстоятельство может быть также связано с образованием диоксида углерода при термораспаде формиата свинца.

В основе каталитического разложения октогена с добавками, вероятно, лежат окислительно-восстановительные реакции, поэтому можно ожидать, что скорость процесса будет зависеть как от катиона, так и от аниона добавки. Термическое разложение самих формиатов и оксалатов металлов изучено достаточно подробно [5–8]. Процесс их термораспада протекает в твердой фазе по топочимическому механизму на поверхности кристалла или на границе раздела с твердым продуктом и характеризуется S-образными кинетическими кривыми. Основным газообразным продуктом при термораспаде исследуемых формиатов является диоксид углерода [5, 6]. Кроме того, образуются молекулярный водород, оксид углерода и формальдегид. В случае формиата свинца дополнительно наблюдаются муравьиная кислота и следы молекулярного кислорода [6]. В конденсированном остатке, как правило, содержится соответствующий металл [5, 6], а в случае формиатов цинка и железа — оксиды металлов [5]. Термическому разложению оксалатов никеля, меди и железа предшествует стадия удаления кристаллизационной воды [7]. Далее оксалаты цинка и железа разлагаются, образуя в качестве газообразных продуктов смесь оксида и диоксида углерода, а в качестве твердой фазы — оксиды соответствующих металлов. Оксалаты никеля и меди при разложении образуют диоксид углерода в газовой фазе и соответствующий металл в твердой фазе [7, 8].

В работе [5] высказано предположение, что формальдегид является основным продуктом при распаде формиатов, однако в присутствии образующихся при разложении высокоактивных металлических и оксидных катализато-

Таблица 2
Состав газообразных продуктов распада октогена и октогена с добавкой
формиата свинца при $T = 230$ °С

Образец	N ₂	NO	N ₂ O	CO	CO ₂
Октоген	0,037	0,024	0,110	0,021	0,032
Октоген + Pb(HCOO) ₂	0,066	0,062	0,186	0,033	0,079

Примечание. Состав приведен в молях на моль исходного соединения, время превращения 45 мин.

ров он разрушается при сравнительно низких температурах. Если это предположение имеет место в действительности, то не исключено, что образующийся формальдегид может взаимодействовать не только с катализатором, но и с октогеном, ускоряя его распад подобно тому, как это наблюдается для гексогена [9]. Формальдегид является также одним из основных продуктов разложения октогена ниже точки его плавления [10, 11]. В литературе отсутствуют сведения о влиянии формальдегида на скорость и закон распада октогена. Специально проведенные нами опыты по термораспаду октогена с добавкой 5 % параформа показали практически полное отсутствие влияния последнего на скорость и закон распада октогена. Таким образом, возможное, согласно [5], образование формальдегида при термолизе формиатов вряд ли будет причиной ускорения разложения октогена.

В работах [12, 13] было показано, что на скорость распада октогена большое влияние оказывает природа катиона металла добавки. Из анализа данных табл. 1 видно, что скорость распада октогена с добавками также зависит от катиона металла. Поэтому можно предположить, что ускорение разложения октогена происходит под воздействием образующихся при термораспаде добавок ультрадисперсных металлов и определяется каталитической активностью последних. Тогда меньшая активность оксалатов по сравнению с формиатами объясняется ингибирующим воздействием паров воды, содержащейся в гидратированных оксалатах.

Однако высокая активность добавки наблюдается не только в тех случаях, когда при разложении добавки образуется соответствующий металл, но также и в случае образования оксида металла (наибольшую активность среди изученных соединений показал как раз формиат железа, генерирующий при разложении

оксид железа [5], табл. 1).

Какие конкретно элементарные стадии взаимодействия реализуются между катализатором и октогеном в период индукции распада последнего, во многом, к сожалению, остается неясным. Тем более что на сегодняшний день, несмотря на многочисленные работы, так и не выяснен до конца вопрос о первичном акте термического разложения самого октогена [10, 11].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Singh H.** Combustion mechanism of nitramine based solid rocket propellants // *Energetic Materials — Ignition, Combustion and Detonation*. 32th Intern. ICT-Conference. Karlsruhe, FRG, 2001. P. 15/1–15/6.
2. **Brill T. B.** Chemistry of a burning propellant surface // *Combustion Efficiency and Air Quality* / I. Hargittai, T. Vidoczy (Eds). New York: Plenum Press, 1995. P. 63–87.
3. **Гольбиндер А. И.** Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ. М.: Росвузиздат, 1963.
4. **Palopoli S. F., Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic materials. 27. Synthesis, characterization, and thermolysis of Cu (II) — doped «Blue RDX» // *Combust. Flame*. 1988. V. 72, N 2. P. 153–158.
5. **Архангельский И. В., Комиссарова Л. Н., Фаликман В. Р.** О взаимосвязи структурных характеристик и кинетических параметров термического разложения формиатов некоторых металлов // *Координационная химия*. 1977. Т. 3, вып. 3. С. 385–394.
6. **Степанов Р. С., Круглякова Л. А.** Кинетические закономерности и механизм термораспада формиата свинца // *Всесоюз. науч.-практ. конф. «Использование и восстановление ресурсов Ангаро-Енисейского региона»*. Красноярск, 1992. С. 222–226.
7. **Болдырев В. В., Невьянцев И. С., Михайлов Ю. И., Хайретдинов Э. Ф.** К вопросу о механизме термического разложения оксалатов // *Кинетика и катализ*. 1970. Т. 11, вып. 2. С. 367–373.

8. **Болдырев В. В.** Реакционная способность твердых веществ (на примере реакций термического разложения). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. С. 106–174.
9. **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 // *Combust. Flame*. 1974. V. 22, N 1. P. 19–22.
10. **Дубовицкий Ф. И., Корсунский Б. Л.** Кинетика термического разложения N-нитросоединений // *Успехи химии*. 1981. Т. 50, вып. 10. С. 1828–1871.
11. **Ермолин Н. Е., Зарко В. Е.** Механизм и кинетика термического разложения циклических нитраминов // *Физика горения и взрыва*. 1997. Т. 33, № 3. С. 10–31.
12. **Степанов Р. С., Круглякова Л. А., Пехотин К. В.** Кинетика и механизм термораспада октогена с добавками купферонатов металлов // *Физика горения и взрыва*. 1999. Т. 35, № 3. С. 52–56.
13. **Степанов Р. С., Круглякова Л. А., Пехотин К. В.** Влияние солей пропионитрилнитрамина на термическое разложение октогена // *Физика горения и взрыва*. 2000. Т. 36, № 5. С. 74–77.

Поступила в редакцию 22/VIII 2003 г.