

# ВЛИЯНИЕ НИТРАМИНОПРОПИОНИТРИЛА И ЕГО СОЛЕЙ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОКТОГЕНА

Е.В. Соколов, Е.М. Попенко, А.В. Сергиенко, А.А. Лобанова, Н.В. Попсуевич

*В работе проведено исследование влияния нитраминопропионитрила и двух его солей на термическое разложение октогена и модельных топливных композиций на его основе. Использование солей металлов с энергообогащенным лигандом позволяет снизить температуру начала разложения октогена на 30-70 °С, причем их влияние сохраняется и в топливе. Исследуемые соли являются термически устойчивыми соединениями, как в чистом виде, так и в смеси с октогеном. Рассмотрена активность калиевой соли НАПН по отношению к октогену в зависимости от содержания примесей, а также исследовано действие расплава катализатора на частицы нитрамина.*

## ВВЕДЕНИЕ

Смесевые твердые ракетные топлива находят широкое применение в двигательных установках крупногабаритных ракет морского и наземного базирования, как уже принятых на вооружение например «Тополь», «Тополь-М», РТ-23УТТХ, «Искандер», так и вновь разрабатываемых, например ракетный комплекс «Булава-30». Высокая мобильность ракетных комплексов на твердом топливе, постоянная готовность к пуску, низкая уязвимость от средств поражения и высокие эксплуатационные характеристики определяют наличие постоянного интереса к работам по совершенствованию этой группы топлив.

Эволюция ракетного вооружения [1,2] предъявляет к СРТТ растущие требования в отношении их энергетических, физико-механических и баллистических характеристик, что ведет к необходимости проведения работ по совершенствованию их рецептуры.

В настоящее время ведущими отраслевыми институтами разработаны составы принципиально нового типа, содержащие повышенное количество мощных взрывчатых веществ (октоген, CL-20) и нитроэфирное связующее активного типа. Использование, в составе топливной композиции, значительно количества кристаллических нитраминов, совместно с активным ГСВ, помимо повышения энергомассовых характеристик топлива, приводит к ухудшению ряда важных показателей, среди которых: снижение скорости горения топлива и рост ее зависимости от давления.

Установлено, что октоген ведет себя в К-фазе горения как добавка, снижающая температуру горячей поверхности и тепловыделение в реакционном слое К-фазы. Недостатком октогена является так же большое время задержки воспламенения. Частицы октогена

не успевают воспламениться в К-фазе, выносятся в газовую фазу, где сгорают с большим тепловыделением. Поступление тепла из пламенной зоны не компенсирует затрат энергии, обусловленных превращением октогена в К-фазе. В результате понижается скорость горения топлива и растет показатель  $v$  в законе скорости горения.

Существует большое количество методов регулирования указанных параметров горения, причем одним из самых эффективных и отработанных является использование катализаторов и модификаторов горения. Однако, использование известных каталитических добавок, с целью регулирования баллистических характеристик новых топлив, выявило их низкую эффективность в составах состоящих из активного связующего, нитраминов и металлического горючего, что обуславливает необходимость поиска новых каталитических добавок.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью прогнозирования влияния модификаторов на процесс горения модельных октогенсодержащих топлив, был проведен анализ термического разложения (ДТА) индивидуальных компонентов топлив и их смесей с активирующими добавками. Термогравиметрические анализы в неизотермических условиях проводили на дериватографе системы F.PAULIK J.PAULIK L.ERDEY. Атмосфера – воздух, скорость нагрева – 10 °С/мин, интервал температур – 20-700 °С.

В качестве модифицирующих добавок, ускоряющих термическое разложение октогена, в работе были исследованы соли металлов, содержащие эксплозофорные функциональные группы, структура которых представлена в таблице 1.

## ВЛИЯНИЕ НИТРАМИНОПРОПИОНИТРИЛА И ЕГО СОЛЕЙ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОКТОГЕНА

В работе использовался высокодисперсный октоген (ВДО) с размером частиц менее 50 мкм, а также активное горючее-связующее на основе нитроглицерина.

Таблица 1

Структура солей			
Название соединения	Формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{нир}, ^\circ\text{C}$
Нитраминопропионитрил (НАПН)	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{NHNO}_2$	52...54	200
Калиевая соль нитраминопропионитрила (К-НАПН)*	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{NNO}_2\text{K}$	38...42	190
Медная соль нитраминопропионитрила (Cu-НАПН)	$[\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{NNO}_2]_2\text{Cu}$	170	180

Примечание. \* - температура плавления соли К-НАПН\_1

Анализируя данные по термораспаду солей, представленные в таблице 2 можно отметить, что все соли являются легкоразлагающимися веществами, с температурой начала интенсивного разложения ( $t_n$ ) меньшей,

чем у октогена, в связи с чем существует возможность разложения солей уже в реакционном слое К-фазы, что подтверждается и литературными данными [3-5].

Таблица 2

Соединение	Параметры термораспада модифицирующих добавок							
	1 стадия				2 стадия			
	$t_n, ^\circ\text{C}$	$t_m, ^\circ\text{C}$	$t_k, ^\circ\text{C}$	$\eta, \%$	$t_n, ^\circ\text{C}$	$t_m, ^\circ\text{C}$	$t_k, ^\circ\text{C}$	$\eta, \%$
НАПН	200	220	240	<b>68,1</b>	–	–	–	–
К-НАПН_1*	190	200	230	<b>22,1</b>	260	340	360	<b>18,1</b>
Cu-НАПН	170	180	200	<b>53,3</b>	320	390	400	<b>10,7</b>
Октоген	270	280	310	<b>99,0</b>	–	–	–	–

Примечание.  $t_n, ^\circ\text{C}$  – температура начала стадии;  $t_m, ^\circ\text{C}$  – температура максимума на графике ДТА;  $t_k, ^\circ\text{C}$  – температура окончания стадии;  $\eta, \%$  - степень превращения образца на данной стадии. \* - соль К-НАПН\_1 с температурой плавления 38-42  $^\circ\text{C}$

Первые экзотермические пики разложения нитраминопропионитрила и солей на его основе (калиевой и медной) имеют близкие температуры. Исходя из этого, первую стадию разложения солей можно идентифицировать, как разложение лиганда.

Вследствие того, что к началу термораспада ВДО, соли успевают разложиться на 95-97 % [3-5], в результате чего октоген взаимодействует не с самими солями, а с продуктами их распада (таблица 1), добавки не могут рассматриваться как катализаторы в классическом смысле этого определения [6]. Они являются модификаторами термического разложения октогена [7].

Термораспад исследуемых солей протекает в две стадии, являющиеся экзотермическими. На первой – низкотемпературной стадии распадается основная масса навески, доокисление же протекает в области повы-

шенных температур на второй стадии. В качестве основных продуктов термораспада солей К-НАПН и НАПН можно назвать  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , а для Cu-НАПН еще и следы  $\text{NO}_2$  [3].

Для выяснения характера влияния исследуемых модифицирующих добавок на термораспад октогена был проведен дифференциально-термический анализ механической смеси октогена (ВДО) с добавками солей. Содержание солей в смеси было 5 % сверх 100 % массы октогена. Результаты ДТА смесей представлены в таблице 3.

На дериватограммах термораспада механических смесей октоген – соль металла (рис. 1) можно выделить две основные стадии разложения: низкотемпературную, в интервале температур, характерном для распада добавки и высокотемпературную, в диапазоне распада чистого октогена (таблица 3).

Таблица 3

Результаты ДТА смесей октогена с добавками солей

Состав	1 стадия				2 стадия			
	t <sub>н</sub> , °C	t <sub>м</sub> , °C	t <sub>к</sub> , °C	η, %	t <sub>н</sub> , °C	t <sub>м</sub> , °C	t <sub>к</sub> , °C	η, %
ВДО+НАПН	210	230	260	<b>33,4</b>	260	270	300	<b>66,6</b>
ВДО+К-НАПН_1	200	210	230	<b>30,7</b>	260	270	300	<b>66,3</b>
ВДО+Cu-НАПН	160	170	200	<b>9,5</b>	260	280	300	<b>89,5</b>

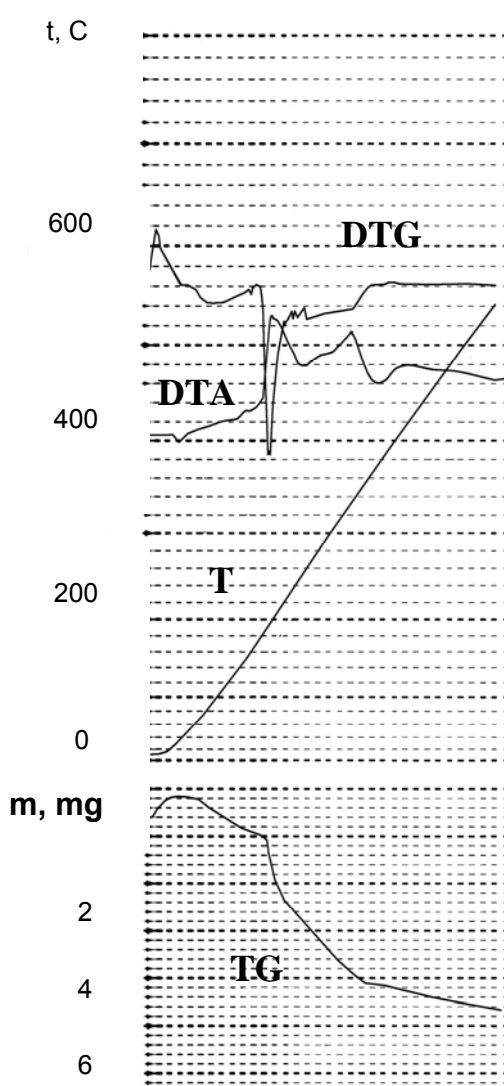


Рис. 1. Дериватограмма распада соли К-НАПН\_1

Эффективность действия модифицирующих добавок оценивалась по увеличению степени превращения в диапазоне температур разложения чистой добавки, исходя из следующих соображений:

$$\eta_{\text{общая}} = \eta_{\text{добавки}} + \eta_{\text{октогена}}$$

где  $\eta_{\text{общая}}$  – общая степень превращения механической смеси октоген-добавка, %;

$\eta_{\text{добавки}}$  – степень превращения образца на стадии распада добавки, %;

$\eta_{\text{октогена}}$  – степень превращения образца на стадии распада октогена, %.

Чем эффективнее действует модификатор, тем большее количество октогена распадется в области пониженных температур и тем выше значение  $\eta_{\text{добавки}}$ .

С целью подбора оптимального содержания модификатора и установления зависимости степени превращения смеси, по стадиям, от количества введенного модификатора, был исследован термораспад смесей октогена с добавкой К-НАПН\_1 при различном содержании модификатора (таблица 4). Добавка вводилась сверх 100 %.

Результаты ДТА, представленные в таблице 4 однозначно указывают на зависимость между содержанием К-НАПН и степенью превращения октогена в низкотемпературной области.

При содержании модификатора К-НАПН\_1 в смеси 17,6 % уже 54,0 % навески распадается в диапазоне температур 200-230 °C. Однако с ростом содержания К-НАПН эффективность действия модификатора падает, т.е. все меньше становится отношение количества октогена, разложившегося при пониженной температуре, к количеству введенного модификатора (рис. 2).

Таким образом, оптимальное значение содержания катализатора находится на уровне 3-5 % масс., что хорошо согласуется с данными А.П. Глазковой [8] по катализу горения взрывчатых веществ.

Возможный механизм термораспада октогена, в присутствии калиевой соли НАПН представлен на рисунке 3. Он основан на реакциях, предложенных в работах [3-5] для объяснения влияния солей различных металлов на кинетику распада октогена при 210°C, а также на результатах дифференциально-термического анализа проведенного в представленной работе.

ВЛИЯНИЕ НИТРАМИНОПРОПИОНИТРИЛА И ЕГО СОЛЕЙ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ  
ОКТОГЕНА

Таблица 4

Результаты термораспада смесей «ВДО+К-НАПН\_1»

Состав	1 стадия				2 стадия			
	t <sub>н</sub> , °C	t <sub>м</sub> , °C	t <sub>к</sub> , °C	η, %	t <sub>н</sub> , °C	t <sub>м</sub> , °C	t <sub>к</sub> , °C	η, %
ВДО+К-НАПН (100/1 %)	200	220	230	8,0	270	280	300	85,3
ВДО+К-НАПН (100/2 %)	200	220	240	16,0	260	280	300	72,0
ВДО+К-НАПН (100/5 %)	200	210	230	30,7	260	270	300	66,3
ВДО+К-НАПН (100/10 %)	200	220	230	45,3	260	270	290	38,0
ВДО+К-НАПН (100/17,6 %)	200	220	230	54,0	240	280	290	29,0

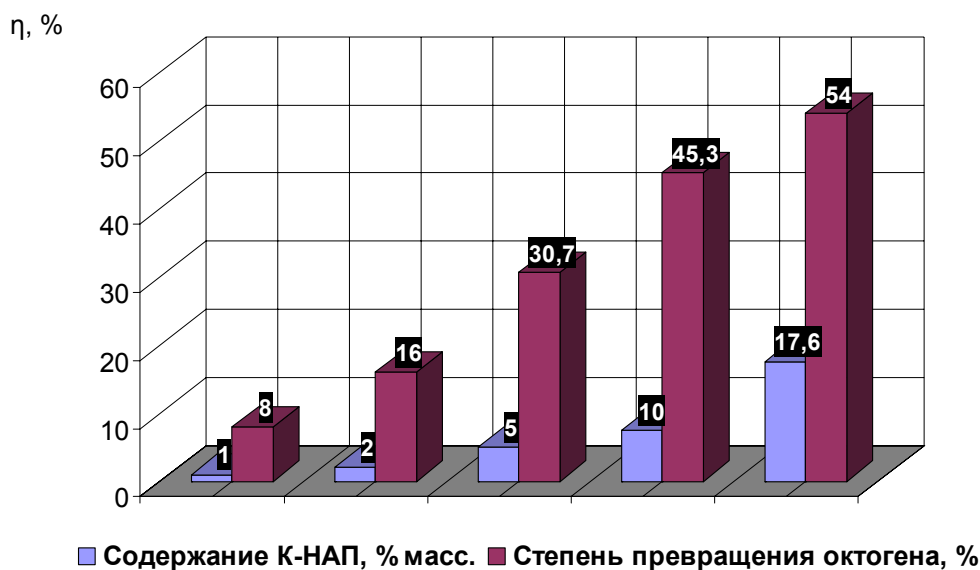


Рис. 2. Зависимость степени превращения октогена от содержания К-НАПН\_1

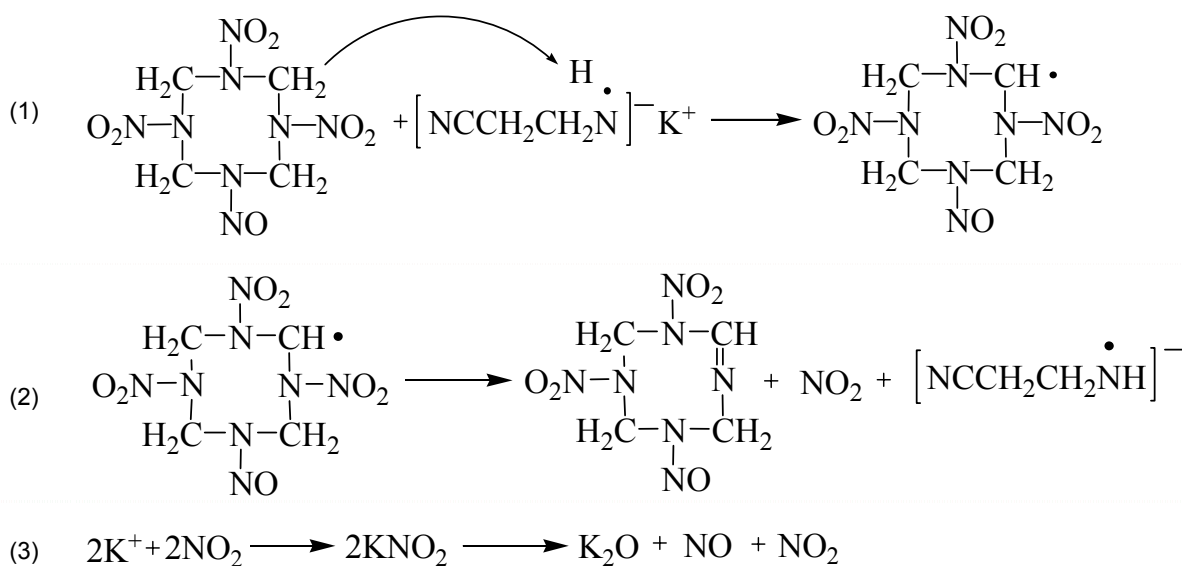


Рис. 3. Вероятный механизм взаимодействия октогена с солью К-НАПН

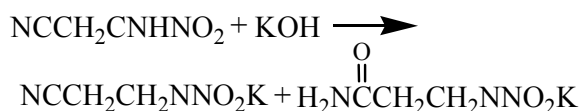
В процессе термического разложения соли К-НАПН происходит образование реакционноспособного анион-радикала [3-5]. В тоже время, в октогене всегда имеется реакционный центр с дефицитом электронов и по нему может происходить нуклеофильная атака анионом, что и приводит к ускорению разложения октогена.

Природа катиона также оказывает влияние на каталитическую активность модификатора. В случае замены ( $K^+$ ) на ( $Cu^{2+}$ ) - соль Cu-НАПН добавка становится менее активной по отношению к октогену (таблица 2). Возможно, это явление связано с поляризацией ионов. Поляризующее действие анион-радикала незначительно из-за его малого заряда 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 заряда катиона ( $e$ ) к его радиусу ( $r$ ), при переходе от  $Cu^{2+}$  к  $K^+$  уменьшается смещение электронной пары на катион, вследствие чего она в большей степени локализуется на анионе. Концентрация отрицательного заряда на анион-радикале увеличивает его реакционную способность в реакции нуклеофильного отрыва протона в октогене [3, 5]. Данное предположение хорошо коррелирует с экспе-

риментальными данными, полученными в работе.

В процессе проведения экспериментов было обнаружено, что разные партии модифицирующей добавки К-НАПН отличаются друг от друга по температурам плавления и влиянию на характеристики термораспада октогена (таблица 5). В работе были использованы три партии К-НАПН: К-НАПН\_1 ( $T_{пл}=38-42\text{ }^\circ\text{C}$ ), К-НАПН\_2 ( $T_{пл}=119-123\text{ }^\circ\text{C}$ ) и К-НАПН\_3 ( $T_{пл}=128\text{ }^\circ\text{C}$ ) – чистая соль для сравнения.

Дополнительные исследования показали, что при получении соли К-НАПН даже из абсолютно чистого нитраминопропионитрила всегда, в качестве примеси, образуется калиевая соль амида нитраминопропионовой кислоты (К-АНПК). Это свидетельствует о частичном окислении нитрильной группы:



Наиболее низкую температуру плавления имеет эвтектическая смесь К-НАПН и К-АНПК. Для получения чистой соли К-НАПН необходима дробная перегонка. Именно присутствие соли К-АНПК приводит к разбросу в температурах плавления.

Таблица 5

Характеристики термораспада соли К-НАПН и ее влияние на распад октогена

Состав	1 стадия				2 стадия			
	$t_n, ^\circ\text{C}$	$t_m, ^\circ\text{C}$	$t_k, ^\circ\text{C}$	$\eta, \%$	$t_n, ^\circ\text{C}$	$t_m, ^\circ\text{C}$	$t_k, ^\circ\text{C}$	$\eta, \%$
К-НАПН_1	190	200	220	<b>22,1</b>	220	340	360	<b>18,1</b>
ВДО+К-НАПН_1 (100/5)	200	210	230	<b>30,7</b>	260	270	300	<b>66,3</b>
К-НАПН_2	200	230	260	<b>22,6</b>	260	320	360	<b>43,6</b>
ВДО+К-НАПН_2 (100/5)	210	240	250	<b>32,0</b>	250	260	280	<b>65,3</b>
К-НАПН_3	190	220	240	<b>23,3</b>	280	340	380	<b>23,4</b>
ВДО+К-НАПН_3 (100/5)	200	220	230	<b>16,3</b>	260	270	300	<b>80,0</b>

Анализ данных представленных в таблице 5 позволяет сделать вывод, что с ростом температуры плавления, а следовательно, чистоты соли ее каталитическая активность снижается. Действие добавки проявляется в одинаковом для всех партий температурном диапазоне, но с различной степенью превращения по стадиям. Партии 1 и 2, с использованием которых выполнена работа,

имеют близкие параметры термического разложения смесей с ВДО, что позволяет рассматривать их как равные друг другу по активности. Вероятно, примесь амида обладает способностью усиливать каталитическую активность К-НАПН (например, за счет присутствия группы NH), либо сама по себе является катализатором термораспада октогена. Второй вариант менее вероятен, т.к. со-

## ВЛИЯНИЕ НИТРАМИНОПРОПИОНИТРИЛА И ЕГО СОЛЕЙ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОКТОГЕНА

держание амида в образце 1 значительно выше, чем в образце 2, при высокой схожести результатов по влиянию на распад ВДО. В настоящий момент ведутся работы по выделению амида в чистом виде, что, учитывая близкие температуры плавления с солью К-НАПН, является сложной задачей.

С помощью двухлучевого спектрофотометра «PERKIN-ELMER-684» (США), в таблетках с бромистым калием были сняты ИК-спектры различных партий солей К-НАПН (рис. 4).

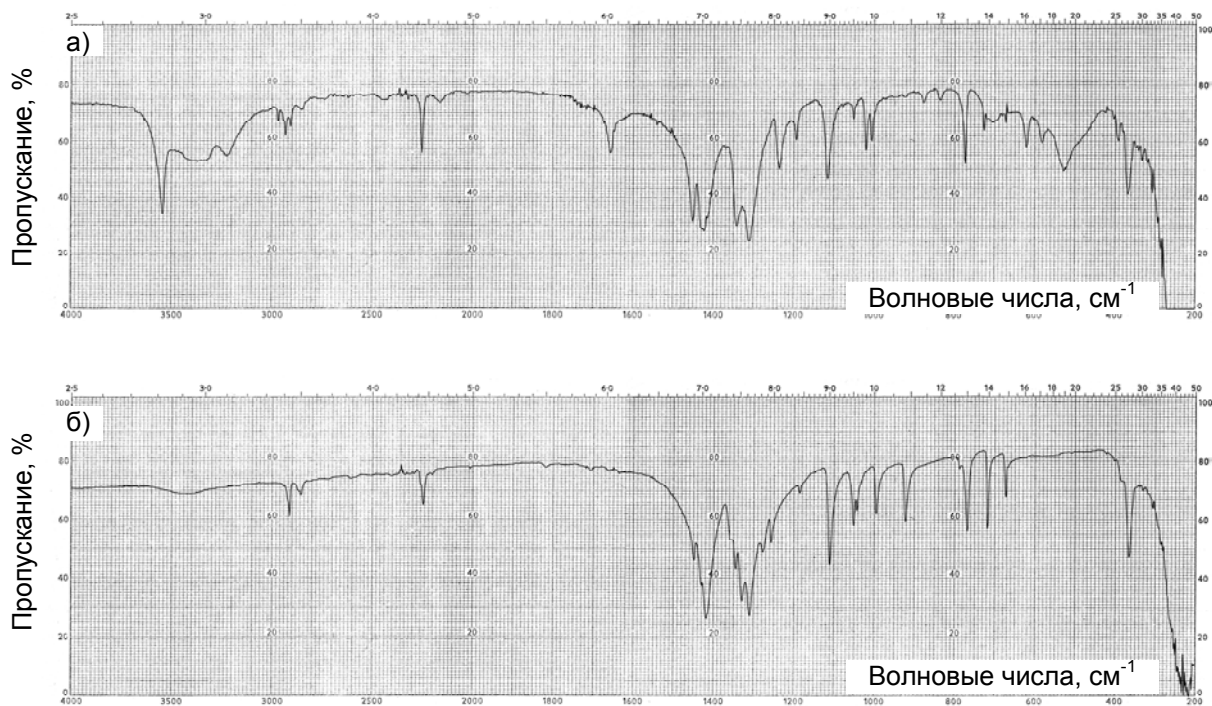


Рис. 4. ИК - спектры: а) эвтектика К-НАПН с амидом ( $T_{пл}=38-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); б) чистая соль К-НАПН ( $T_{пл}=128\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Анализ спектрограмм показал, что на ИК-спектре образцов К-НАПН присутствуют следующие пики [9]:

эвтектика (К-НАПН 1): 3550 (NH), 2925 ( $\text{CH}_2$ ), 2250 (CN), 1660 (CO), 1425-1460 ( $\text{NNO}_2$ ), 1310-1340( $\text{CH}_2+\text{NNO}_2$ ), 515;

чистая соль (К-НАПН 3): 2925 ( $\text{CH}_2$ ), 2250 (CN), 1420 ( $\text{NNO}_2$ ), 1310 ( $\text{CH}_2+\text{NNO}_2$ ).

Данные спектрального анализа свидетельствуют о присутствии в спектре соли с температурой плавления 38-42 °С волновых чисел, характерных для группы NH - (3550). Аналогичные по строению соли использовались в работе [3] для исследования кинетики термораспада октогена при температуре 210 °С. В остальном можно отметить полную идентичность спектрограмм чистой соли и эвтектической смеси.

Для установления влияния исследуемых добавок на параметры термораспада высоконаполненного октогенсодержащего модельного топлива был проведен дифферен-

циальный термический анализ топливных образцов. В качестве «базовой рецептуры» было выбрано модельное топливо, содержащее 40 % активного горючего-связующего (АГСВ) марки PU и 60 % высокодисперсного октогена (ВДО).

Результаты термического разложения компонентов топлива, а также «базового образца» представлены в таблице 6.

Термораспад АГСВ идет в две стадии, с экзотермическим эффектом (таблица 6). Для уточнения характера разложения связующего был проведен дифференциальный термический анализ индивидуальных компонентов ГСВ: нитроглицерина и полимерной основы (таблица 6). Полученные результаты позволяют утверждать, что первой стадией разложения АГСВ, со степенью превращения 71,0 % масс. является стадия разложения нитроэфира. Вторая стадия (выше 320 °С) хорошо ассоциируется с деструкцией каучука

и доокислением продуктов распада нитроэфира.

Добавление к связующему октогена приводит к появлению на кривой ДТА пика разложения в интервале температур 260-290 °С, характерном для распада октогена. Анализ температурных данных и форма кривых ДТА смеси «НГЦ+ВДО» позволяют сделать вывод

об отсутствии влияния РУ на термораспад октогена. Для подтверждения этого заключения, в работе исследовано разложение смеси «НГЦ+ВДО» с содержанием компонентов, равным «базовой рецептуре». Образец разлагался в две стадии, характерные для разложения чистого нитроглицерина и октогена (таблица 6).

Таблица 6

Параметры термораспада «базового состава»

Состав	1 стадия				2 стадия				3 стадия			
	$t_{н, °C}$	$t_{м, °C}$	$t_{к, °C}$	$\eta, \%$	$t_{н, °C}$	$t_{м, °C}$	$t_{к, °C}$	$\eta, \%$	$t_{н, °C}$	$t_{м, °C}$	$t_{к, °C}$	$\eta, \%$
НГЦ	170	200	230	<b>99,0</b>	–	–	–	–	–	–	–	–
Полимер	300	350	430	<b>84,2</b>	430	500	540	<b>15,8</b>	–	–	–	–
ВДО	270	280	310	<b>99,0</b>	–	–	–	–	–	–	–	–
РУ	170	220	230	<b>71,0</b>	320	380	430	<b>22,6</b>	–	–	–	–
НГЦ+ВДО	170	200	230	<b>40,0</b>	270	290	310	<b>60,0</b>	–	–	–	–
РУ+ВДО	170	190	210	<b>28,4</b>	260	270	290	<b>61,8</b>	330	390	450	<b>6,8</b>

С целью обнаружения влияния предложенных модифицирующих добавок на параметры термораспада нитроэфирного горючего связующего было исследовано термическое разложение смесей «РУ+добавка». Со-

держание солей в образцах - 3 % сверх 100 масс. (таблицы 7).

Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии влияния солей металлов на параметры термического разложения РУ.

Таблица 7

Влияние солей на термическое разложение РУ

Состав	1 стадия				2 стадия			
	$t_{н, °C}$	$t_{м, °C}$	$t_{к, °C}$	$\eta, \%$	$t_{н, °C}$	$t_{м, °C}$	$t_{к, °C}$	$\eta, \%$
РУ+НАПН	160	200	220	<b>72,1</b>	320	350	460	<b>21,3</b>
РУ+Cu-НАПН	160	190	200	<b>75,7</b>	300	310	330	<b>11,6</b>
РУ+K-НАПН_1	170	200	220	<b>77,3</b>	320	350	380	<b>11,4</b>
НГЦ+K-НАПН_1	170	220	230	<b>91,9</b>	250	340	380	<b>8,1</b>

Форма кривых распада связующего на дериватограммах и температурные интервалы стадий, после введения в горючее – связующее соли остаются без изменений. Незначительные колебания степени превращения и температуры на первой стадии разложения АГСВ связаны с перекрытием диапазонов распада для связующего и вводимых добавок. С целью проверки взаимодействия солей с нитроэфиром был исследован термораспад состава «НГЦ+K-НАПН», с содержанием соли 5 % сверх 100 масс. (таблица 7), результаты которого показали, что диапазон

температур разложения нитроглицерина остался без изменений (170-230 °С), а второй широкий экзотермический пик (250-380 °С) можно связать с доокислением соли и продуктов разложения нитроэфира. Следовательно, соли не оказывают заметного влияния на кинетику термораспада АГСВ.

Исследование термической стабильности индивидуальных компонентов и их смесей при помощи ампульно-хроматографической методики (АХМ) показало, что исследуемые вещества являются термически устойчивыми соединениями (таблица 8).

## ВЛИЯНИЕ НИТРАМИНОПРОПИОНИТРИЛА И ЕГО СОЛЕЙ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОКТОГЕНА

Таблица 8

Параметры термической стабильности компонентов

Компонент	Объем газовой выделения, при 80 °С и t=24 ч				
	V, см <sup>3</sup> /1 г	N <sub>2</sub> , %	CO <sub>2</sub> , %	N <sub>2</sub> O, %	NO, %
ВДО	не обнаружено				
ВДО+К-НАПН п1 (95/5)	не обнаружено				
К-НАПН п1*	менее 0,01	–	–	–	–
К-НАПН п2	менее 0,01	52	48	–	–
К-НАПН п3*	менее 0,01	–	–	–	–

Примечание. \* - размерность см<sup>3</sup>/0,5 г

Исследование термического разложения «базового состава» с модифицирующими добавками, результаты которого отражены в таблице 9, позволяет заключить, что каталитическая активность добавок сохраняется при разложении смесей октогена (ВДО) с активным связующим. Содержание солей металлов в модельном образце было 3 % сверх 100 от массы образца.

Добавление любой из рассмотренных солей активирует разложение октогена при более низкой температуре, смещая пик разло-

жения второй стадии на 40-50 °С в низкотемпературную область.

Несмотря на разную активность по отношению к октогену при термораспаде механических смесей октоген - соль в модельном топливе, в присутствии ГСВ, характер действия разных солей приобретает похожие черты, т.е. для солей с различной активностью по октогену значения степени превращения по стадиям и температурный диапазон превращений близки по значению (таблица 9).

Таблица 9

Особенности термического разложения модельных образцов «база + активирующая добавка»

Состав	1 стадия				2 стадия				3 стадия			
	t <sub>н</sub> , °С	t <sub>м</sub> , °С	t <sub>к</sub> , °С	η, %	t <sub>н</sub> , °С	t <sub>м</sub> , °С	t <sub>к</sub> , °С	η, %	t <sub>н</sub> , °С	t <sub>м</sub> , °С	t <sub>к</sub> , °С	η, %
НГУ+ВДО+НАПН	160	190	200	<b>30,0</b>	250	260	280	<b>60,0</b>	370	430	520	<b>6,0</b>
НГУ+ВДО+К-НАПН_1	180	190	200	<b>30,0</b>	240	250	270	<b>55,0</b>	320	470	500	<b>10,0</b>
НГУ+ВДО+Cu-НАПН	160	200	210	<b>32,0</b>	240	260	280	<b>56,0</b>	430	490	500	<b>4,6</b>

Данное явление можно объяснить образованием прослоек горючего-связующего между частицами соли и октогеном [10], приводящих к экранированию действия добавок, а также снижением содержания добавок с 5 % до 3 % сверх 100 масс. по сравнению с образцами «ВДО+соль», что снижает эффективность действия солей. В тоже время экзотермический распад связующего способствует прогреву образца, что усиливает действие модификатора.

Кристаллическая решетка, как правило, сильно тормозит реакцию, и поэтому распад в твердом состоянии протекает значительно медленнее, чем жидкой и газовой фазах [11]. Очень часто разложение твердых соединений

идет через жидкую фазу, которая образуется в результате плавления примесей, продуктов распада или их эвтектик с веществом. Поскольку рассматриваемые модификаторы способны плавиться, при температуре значительно ниже t<sub>НИР</sub> октогена, существует вероятность подплавления октогена в расплаве соли, что и приводит к распаду части октогена при пониженной температуре. Для изучения поведения октогена в расплаве модификатора К-НАПН\_1 был проведен эксперимент по термостатированию навески крупнокристаллического октогена в расплаве соли в течение 1,5 часа при температуре 80 °С. На рисунке 5 представлены частицы октогена до и после термостатирования.



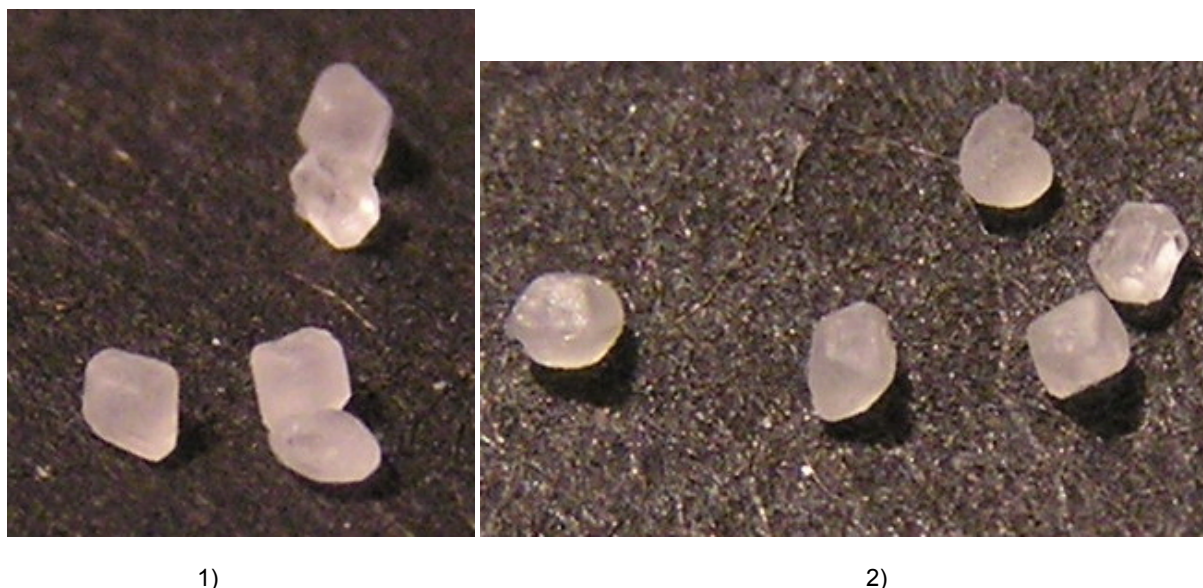


Рис. 5. Частицы октогена до (1) и после (2) термостатирования в расплаве соли К-НАПН\_1

По представленным фотографиям видно, что частицы до проведения эксперимента имели форму тетрагональных бипирамид с соотношением сторон 1:1. Пребывание в расплаве модификатора не изменило формы частиц, а после удаления влаги было установлено, что и масса октогена осталась неизменной. Таким образом, в процессе термораспада навески октогена с солью К-НАПН\_1, подплавление октогена жидкими продуктами деструкции соли не идет. Вероятно, причиной ускоренной деструкции октогена является его взаимодействие с газообразными, либо твердыми продуктами термораспада модифицирующей добавки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что соли НАПН и К-НАПН являются эффективными модификаторами термораспада октогена и снижают температуру его разложения на 60-70 °С. По уровню эффективности влияния на октоген добавки можно расположить в следующий ряд:

К-НАПН\_1 > НАПН > Си-НАПН.

Обнаружено, что количество октогена, разложившегося на низкотемпературной стадии зависит от количества введенного модификатора. При содержании в смеси 17,6 % соли К-НАПН уже более 50 % октогена распадается в интервале температур 200-230 °С.

Наличие в соли К-НАПН примеси приводит к росту каталитической активности указанного модификатора, что можно объяснить промотирующим действием примеси.

Исследованные добавки сохраняют активность и в составе модельного топлива. Присутствие связующего способствует усилению влияния модификаторов на параметры термораспада.

Проведены эксперименты по термостатированию октогена в расплаве соли К-НАПН\_1. Отсутствие влияния расплава на форму и массу частиц октогена позволяет заключить, что в процессе термораспада не происходит подплавления частиц октогена в расплаве добавки. Вероятной причиной снижения температуры разложения октогена является его взаимодействие с газообразными и конденсированными продуктами распада модификатора.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kubota N. Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion: – Germany.- WILEY-VCH.-2002.- P.237.
2. Teipel U. Energetic Materials. Particle Processing and Characterization. - Germany.- WILEY-VCH.- 2005.- P. 621.
3. 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.
4. Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Астахов А.М., Пехотин К.В. Влияние формиатов и оксалатов металлов на скорость распада октогена // Физика горения и взрыва. – 2004. - т. 40, №5. - С. 86-90.
5. Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Пехотин К.В. Кинетика и механизм термораспада октогена с

## ВЛИЯНИЕ НИТРАМИНОПРОПИОНИТРИЛА И ЕГО СОЛЕЙ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОКТОГЕНА

добавками купферонатов металлов // Физика горения и взрыва. – 1999. - т. 35, №3. - С. 52-56.

6. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. - М.: Высшая школа. - 1978. - С. 367.

7. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь // Под ред. Жукова Б.П. - М.: Янус К.- 2000.- С. 596.

8. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. - М.: Наука. – 1976. - С.264.

9. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических соединений. - М.: Мир.- 1992.- С.300.

10. Денисюк А.П., Шабалин В.С., Шепелев Ю.Г. Закономерности горения конденсированных систем, состоящих из октогена и связующего, способного к самостоятельному горению // Физика горения и взрыва. - № 5. - 1998. – С. 24-32.

11. Манелис Г.Б., Назин Г.Н., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. – М.: Наука, 1996.- С. 223.