

римость  $\epsilon$ -CL-20 в тротиле. Установлено два участка полулогарифмической зависимости растворимости от температуры, отличающиеся величиной теплоты растворения.

2 Методом ДСК при широком варьировании соотношением содержания компонентов установлено теплоты поглощения, двукратно превышающее теплоту растворения  $\epsilon$ -CL-20 в тротиле, связанную с образованием сольватов.

3 Определена плотность сольватов и обсуждается их структура.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сысолятин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т., Сакович Г.В. // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 8. – С. 830-838.
2. Лапина Ю.Т., Савитский А.С., Мотина Е.В., Бычин Н.В., Лобанова А.А., Головина Н.И. // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 10. – С. 1669-1676.
3. Komarov V.F., Sakovich G.V., Popok N.I., Kalmukov P.I., Boyarinova N.V., Vychin N.V., Kazutin

M.V. // Energetic Materials. 38<sup>th</sup> Intern. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe. – 2007. – P. 137-1-6.

4. Комаров В.Ф., Сакович Г.В., Бояринова Н.В., Калмыков П.И., Бычин Н.В. // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. Научно-технический журнал №4. Москва, 2008. С. 79-83.

5. Sonia Thiboutot, Patrick Brousseau, Guy Ampleman, Dana Pantea, Sebastien Cote. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics, V. 33. – № 2 (2008). – P.103-108.

6. Комаров В.Ф., Сакович Г.В., Бояринова Н.В., Калмыков П.И., Попок Н.И. // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С.85-88.

7. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976., С. 504.

8. Э.А. Мелвин-Хьюз. Физическая химия. Изд. иностранной литературы. М. – 1962. – 2л. XVII «Растворы неэлектролитов».

9. Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975., С. 592.

10. Наир У.Р., Сивабалан Р., Гор М., Гиза М., Астана Ш.Н., Сингх Х. // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, № 2. – С. 3-16.

## ВЗРЫВЧАТЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЕЙ ДИНИТРОМОЧЕВИНЫ

А.В. Поздняков<sup>1</sup>, С.Г. Ильясов<sup>2</sup>, А.А. Аверин<sup>1</sup>, И.В. Казанцев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН

*Исследованы взрывчатые и иницирующие свойства дикалиевой соли симм-динитромочевина. Полученные результаты объясняются с точки зрения молекулярно-кинетической модели детонации [2]. Обсуждаются возможности применения солей симм-динитромочевина для антитеррористических целей.*

*Ключевые слова: соли симм-динитромочевина, молекулярно-кинетическая модель детонации.*

### ВВЕДЕНИЕ

При исследовании взрывчатых характеристик дикалиевой соли симм - динитромочевина (I, способы синтеза, рисунок 1, физико-химические свойства описаны в [1]) был обнаружен ряд аномалий. Несмотря на высокую восприимчивость к лучу огня, легкий переход горения во взрыв и достаточно высокие величины скорости и давления детонации (таблица 1), процесс детонации в соли (I) не передается другим взрывчатым веществам (BB), в том числе таким чувствительным как октоген и тетранитропентаэритрит (ТЭН), а происходит лишь механическое разрушение

шашки. Последнее труднообъяснимо с точки зрения общепринятых воззрений о тепловом характере иницирования при ударно-волновом воздействии.

Более того, монокалиевая (II) и моноцеиевая (III) соли симм – динитромочевина в данных условиях обладают прекрасными иницирующими свойствами.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

*Вычисление параметров взрывчатого превращения.*

Ранее [2] была опубликована альтернативная точка зрения на процесс детонации,

## ВЗРЫВЧАТЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЕЙ ДИНИТРОМОЧЕВИНЫ

который рассматривался как цепная реакция с некоторыми лимитирующими стадиями, в общем случае различными для разных классов ВВ как химических соединений. Предполагалось, что в процессе детонации взаимодействие передается на среднее межмолекулярное расстояние (может быть вычислено исходя из рентгенографических данных) за время ухода некоторой функциональной группы в молекуле ВВ, лимитирующей скорость процесса (за время протекания некоторой стадии цепной реакции). Для наиболее распространенных ВВ такими стадиями являются уход нитрогруппы и элиминация атома водорода. Определение таких лимитирующих стадий может быть проведено в результате анализа процессов термоллиза и позволяет [2] рассчитать скорость детонации исследуемого ВВ с точностью близкой к экспериментальной.

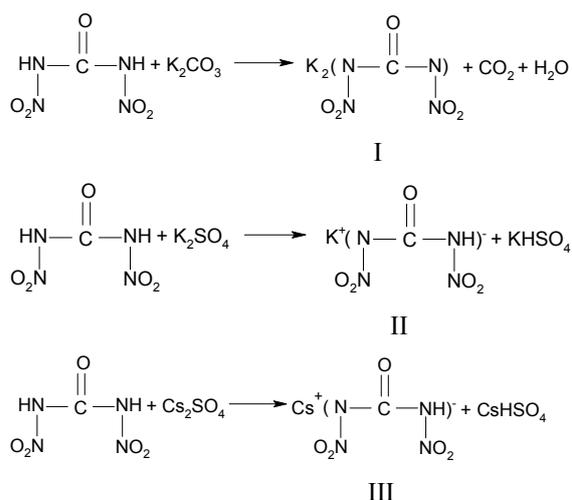


Рисунок 1. Способы синтеза исследованных солей

Таблица 1

Взрывчатые характеристики и чувствительность соли I

Чувствительность к лучу огня от ОШ нижний предел, мм.		120 (70 %)
Фугасность (50 г. соли VI с ЭД-8), см <sup>3</sup> .		102 и 91
Минимальная энергия зажигания электрической искрой, мДж.		< 0,04
Удельное объемное сопротивление, Ом см.		$1,5 \times 10^{14}$
Скорость детонации, м/с.	при $\rho = 0,85 \text{ г/см}^3$ и $\varnothing 10 \text{ мм}$ .	2660
	при $\rho = 1,96 \text{ г/см}^3$ и $\varnothing 20 \text{ мм}$ .	4570
Давление детонации, ГПа.		8,8
Температура взрыва, °С.		925
Плотность рентгенографическая, г/см <sup>3</sup> .		2,251

Выражение для скорости детонации (вывод соответствующих соотношений [2]) при теоретически возможной плотности при этом имеет вид:

$$D_0 = 1,27 \xi \omega (\mu / \rho)^{1/3}, \quad (1)$$

где  $\xi$  – коэффициент анизотропии, величина порядка 1÷1,1, вычисляется исходя из параметров кристаллической решетки ВВ,  $\omega$  – волновое число уходящей группы, лимитирующей скорость процесса, имеет размерность см<sup>-1</sup>,  $\mu$  – моль-масса ВВ, у.е.,  $\rho$  – теоретическая плотность ВВ (плотность монокристалла), г/см<sup>3</sup>, 1,27 – размерный множитель, подробнее [2], в таком случае  $D_0$  измеряется в м/с.

Как уже говорилось выше, среднее межмолекулярное расстояние может быть легко вычислено из рентгенографических данных (а также величин  $\mu$  и  $\rho$ ), более сложную задачу представляет собой определение лимитирующей стадии при детонационном превращении ВВ. Одним из путей, предложенных в [2], является детальный анализ кинетики термического разложения при «обычных» (умеренно высоких) температурах. Для солей

нитраминол (к которым относится дикалиевая соль динитромочевина (VI)), как было показано в работе [3], наблюдаются иные лимитирующие стадии, связанные не с уходом нитрогруппы и атома водорода (как для большинства обычных ВВ, и ТЭНа в том числе), а с расщеплением связи C-NNO<sub>2</sub> (подробнее [3]), которой соответствует волновое число соответствующего колебания  $\omega = 1140 \text{ см}^{-1}$  [1]. В таком случае расчет по формуле (1) дает значение скорости детонации  $D_0 = 5178 \text{ м/с}$ .

Представленные в таблице 1 данные по скорости детонации можно интерполировать стандартным образом в виде:

$$D = a \rho + b, \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  – эмпирические константы, в частности для дикалиевой соли динитромочевина (I) уравнение (2) приобретает вид:

$$D = 1720,7 \rho + 1197,4 \quad (3)$$

Экстраполяция уравнения (3) на величину теоретической плотности дает экспериментальное значение  $D_0 = 5070 \text{ м/с}$ , что совпадает с приведенным выше вычисленным в пределах экспериментальных разбросов.

Уравнение (2) может быть преобразовано к безразмерному виду:

$$\Delta \equiv D/D_0 = a_1 \alpha + b_1, \quad (4)$$

где  $a_1, b_1$  – некоторые другие эмпирические константы,  $\alpha$  – объемная доля ВВ. В [4, 5] было показано, что в таком случае коэффициенты  $a_1, b_1$  не зависят от вида конкретного ВВ (зависят от типа инертного наполнителя) и могут быть вычислены из определенных модельных представлений о форме детонационного фронта (отличного в общем случае от плоскости). В частности, для обычного насыпного заряда (инертный наполнитель – газ [4, 5]), было показано, что  $a_1 = \pi/4 \approx 0,7854$ , а  $b_1 = 1 - \pi/4 \approx 0,2146$ . Интересно в связи с этим сравнить безразмерные коэффициенты  $a_1, b_1$  для дикалиевой соли динитромочевина (VI) с теоретически [4, 5] вычисленными. Преобразование уравнения (2) к безразмерному виду дает экспериментальные величины  $a_1 = 0,76386$ ,  $b_1 = 0,2361$ , что прекрасно совпадает с приведенными выше теоретическими значениями.

Напротив, с использованием уравнения (3) теоретических значений коэффициентов  $a_1 = \pi/4 \approx 0,7854$  и  $b_1 = 1 - \pi/4 \approx 0,2146$  [4, 5] и вычисленного выше согласно [1] значения скорости детонации  $D_0 = 5178$  м/с для дикалиевой соли динитромочевина (I) можно вычислить скорости детонации указанного вещества при  $\rho = 0,85$  и  $1,96$  г/см<sup>3</sup> (вычисленные значения составляют 2647 м/с и 4653 м/с, соответственно), что хорошо совпадает с приведенными в таблице 6 экспериментальными значениями (2660 м/с и 4570 м/с, соответственно).

Таким образом, можно констатировать, что молекулярно-кинетические подходы, предложенные в [1, 4, 5] и описывающие процесс детонации как разветвленную цепную реакцию, показали свою адекватность при описании взрывчатых свойств вещества нового класса – дикалиевой соли динитромочевина (I).

#### *Иницирование детонации*

Общепринятой в настоящее время является точка зрения, что процесс детонации носит тепловой характер, основные положения данной модели достаточно подробно изложены в монографии Ч. Мейдера [6, 7]. Согласно последней детонация во взрывчатом веществе может быть инициирована подводом к нему энергии различными способами. Объемный нагрев (тепловое инициирование) можно удовлетворительным для технических целей образом исследовать при по-

мощи решений уравнений Франк-Каменецкого с аррениусовской кинетикой [8]. Предполагается, что независимо от того, каким образом дается первый импульс для начала процесса инициирования детонации ВВ (оно может дробиться, поджигаться, скоблиться или подвергаться удару), в нем формируется ударная волна и инициирование детонации всегда проходит стадию, на которой ударная волна играет важную роль. Если в однородное жидкое или кристаллическое ВВ ввести газовые пузырьки или металлические опилки, образовав тем самым гетерогенное ВВ (с разрывами плотности), то минимальное давление ударной волны, необходимое для инициирования процесса распространения детонации, можно уменьшить примерно на порядок. В результате цитированных выше экспериментальных и теоретических исследований автор приходит к выводу, что ударное инициирование детонации в гомогенных ВВ происходит в результате простого теплового взрыва, вызванного ударным нагревом массы вещества [6, 7].

Отметим, что инициирование детонации может быть вызвано также воздействием электронного [9] или лазерного [10] пучков. В первом случае отмечается, что объемная плотность энергии при облучении пучком электронов, необходимая для инициирования, детонации меньше, чем это требуется при непосредственно ударно-волновом инициировании. Во втором показано [11], что результаты по зависимости критериев инициирования образца ВВ от длительности импульсного лазерного воздействия не могут быть объяснены в рамках тепловой теории инициирования.

В связи с этим представляет интерес предложенная в [2] и обсужденная выше молекулярно-кинетическая модель процесса детонации. Модель прошла верификацию и признана адекватной [12]. С точки зрения указанной модели инициирование детонации происходит путем инжекции в заряд переносчиков взаимодействия, в общем случае различных для разных классов ВВ как химических соединений. Успех инициирования при этом обуславливается не только количеством, но и видом радикала. Для большинства используемых вторичных ВВ такими переносчиками взаимодействия служат атом  $H$  и молекула  $NO_2$ .

В этой связи становится ясным относительное слабое инициирующее действие так называемых «псевдоиницирующих» ВВ, таких как: йодистый азот (чрезвычайно легко инициируется индивидуально, но заряд в

6,5 г йодистого азота не инициирует динамит[13]), сернистый азот  $S_4N_4$ , перекиси ацетона и гексаметилендиаммина и т.п., поскольку при их детонационном превращении генерируются «не те» переносчики взаимодействия. Более того, даже при использовании штатных инициирующих веществ, таких как азид свинца (вещества достаточно чувствительного, но генерирующего «неправильные» радикалы), используются промежуточные заряды, например, из тринитрорезорцината свинца, инициатора относительно слабо, но генерирующего «правильные» радикалы  $H$  и  $NO_2$ .

Как было показано [3], лимитирующей стадией разложения солей нитраминонов является разрыв связи –  $C-NNO_2$ , сопровождающийся генерацией в качестве переносчика взаимодействия бирадикала  $:NNO_2$  («неправильного» с точки зрения наиболее широко используемых штатных вторичных ВВ – переносчика взаимодействия). Именно этой причиной, вероятно, обусловлена низкая инициирующая способность дикалиевой соли динитромочевина по отношению ко вторичным ВВ, таким как тротил и ТЭН, несмотря на высокую восприимчивость к лучу огня и достаточно сильное фугасное действие (см. табл. 1). Монокалиевая (II) и моноцезиевая (III) соли *симм* – динитромочевина содержат в своем составе водород, могут генерировать в процессе детонации атомы  $H$ , и, соответственно, способны хорошо инициировать обычные ВВ.

Факт селективной детонации (ВВ с разными переносчиками взаимодействия слабо инициируют друг друга) может иметь непосредственное практическое применение для разминирования боеприпасов взрывным способом (подобные работы ведутся, например, [14]) и или при ликвидации зарядов, заложенных с террористическими целями.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы взрывчатые и инициирующие свойства солей *симм*-динитромочевина. Показано, что продукты детонации дикалиевой соли не инициируют обычные ВВ, такие как ТЭН и октоген.

2. Полученные результаты могут быть объяснены с точки зрения молекулярно-кинетической модели детонации [2].

3. Обсуждаются возможности применения дикалиевой соли *симм*-динитромочевина для антитеррористических целей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Багрянская И.Ю., Рыбалова Т.В., Гатилов Ю.В. // ЖСХ. – 2009. Т. 50, вып. 6. – С. 1115.
2. Поздняков А.В. // Физика горения и взрыва. – 2002 Т. 38, вып. 3. – С. 96.
3. Chengfeng Ye, Haixiang Gao, Brendan Twamley and Jean'ne M. Shreeve // New J. Chem. – 2008. - Vol. 32. - P.317.
4. Поздняков А.В. // XIII Симпозиум по горению и взрыву. Черногоровка, 7 - 11 февраля 2005 года. Тезисы докладов. – 144с.
5. Поздняков А.В. // В сб. «Взрывное дело. Выпуск 97/54. Совершенствование технологии взрывных работ на горных предприятиях.» Под. ред. Е.И. Шемякина. М.: «Производственно-издательский комбинат ВИНТИ», 2007 г. – С. 48-55.
6. Мейдер Ч. Численное моделирование детонации. М.:Мир, 1985 г.
7. Mader Ch. L. Numerical modeling of explosives and propellants, and edition. N.Y., Boca Raton, CRC Press, 1998.
8. Frank-Kamenetskii D.A. // Acta Physicochimica, 1939. – Vol.10. – 365p.
9. Адуев Б.П., Белокуров Г.М., Гречин С.С., Пузынин А.В. // В сб. «Современные проблемы химической и радиационной физики», под ред. Ассовского И.Г., Берлина А.А., Манелиса Г.Б., Мержанова А.Г. – Москва, Черногоровка: ОИХФ РАН. – С.291-294.
10. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Пузынин А.В. // В сб. «Современные проблемы химической и радиационной физики» // Под ред. Ассовского И.Г., Берлина А.А., Манелиса Г.Б., Мержанова А.Г. – Москва, Черногоровка: ОИХФ РАН, 2009 г. - С.295-298.
11. Кригер В.Г., Каленский А.В., Звекон А.А. // В сб. «Современные проблемы химической и радиационной физики» // Под ред. Ассовского И.Г., Берлина А.А., Манелиса Г.Б., Мержанова А.Г. – Москва, Черногоровка: ОИХФ РАН, 2009 г. – С.322-325.
12. Гатилов Л.А., Селезнев А.А., Алейников А.Ю., Комаревская А.Ш. // Международная конференция «Ударные волны в конденсированных средах», Балтимор (шт.Мэриленд, США), август 2005 г.
13. Брунсвиг Г. Теория взрывчатых веществ. М.-Л.: Госхимтехиздат, 1932 г. – С.78-81.
14. Кобылкин И.Ф., Родионов И.А., Гиль В.Н. // Материалы XXXV научно-технической конференции «Проектирование боеприпасов». Часть 2, 30.01.2008 – 1.02.2008. – М., 2008 г.