

3. M. N. Makhov. Heat of Explosion and Acceleration Ability of Mixtures of High Explosives with Titanium and Titanium Hydride // Combustion and Explosion, 2015, vol. 8, № 2, с. 256-262 [in Russian].
4. V. Yu. Davydov, A. S. Gubin. Acceleration Ability of High Explosives and Their Mixtures with Fuel Additives // Rus. J. Phys. Chem. B, 2011, vol. 5, № 3, p. 491-498.
5. M. F. Gogulya, M. N. Makhov, M. A. Brazhnikov, A. Yu. Dolgoborodov, V. I. Arkhipov, A. N. Jigatch, I. O. Leipunskii, and M. L. Kuskov. Explosive Characteristics of Aluminized HMX-based Nanocomposites // Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2008, vol. 44, № 2, p. 198-212.
6. M. N. Makhov, V. I. Arkhipov Method for estimating the acceleration ability of aluminized high explosives // Rus. J. Phys. Chem. B, 2008, vol. 2, № 4, p. 602-608.
7. M. N. Makhov. Heat of Explosion of Aluminized High Explosives // Chem. Physics, 2000, vol. 19, № 9, с. 83-87 [in Russian].

## ВЫБОР МОДЕЛЕЙ ФОРМАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ РАЗЛОЖЕНИЯ CL-20

П.Н. Столяров<sup>1</sup>, А.А. Васильева<sup>2</sup>, Ю.А. Мисюрин<sup>1</sup>, Д.В. Дашко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГНЦ РФ ФГУП «ЦНИИХМ», Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГУП «СКТБ «Технолог», Санкт-Петербург, Россия

Большое количество публикаций, посвященных свойствам CL-20, в том числе термической стабильности, свидетельствует об интересе к нему как к мощному энергоемкому соединению, обладающему высокой термической стабильностью [1,4-16].

В работе [1] кинетика распада образцов CL-20 изучалась в изотермическом режиме с использованием метода TGA и FTIR спектрометра в температурном диапазоне 190°C – 204°C в атмосфере воздуха. Экспериментальные данные до 50% разложения удовлетворительно описываются уравнением первого порядка и не подчиняется уравнению Проута-Томпкинса [2,3], на этом основании авторами делается вывод, что разложение CL-20 протекает без автокатализа. Анализ продуктов реакции приводит авторов к выводу, что первичным актом распада является отрыв NO<sub>2</sub>. Константа скорости распада  $k=10^{13.6} \exp(-36300/RT)(1-\eta)$  или  $k=10^{14.1} \exp(-38200/RT)(1-\eta)^2$ .

В работе [4] кинетика разложения изучалась на образцах ε-CL-20 с размерами частиц 163 мкм и 16 мкм (полученные растиранием крупных кристаллов) массой 5 мг в статических и динамических режимах нагрева. Экспериментальные кривые потери массы при скоростях нагрева 0.5°C/мин, 2°C/мин, 5°C/мин и 10°C/мин для образца размером 163 мкм имеют две четко выраженные стадии разложения, при этом с увеличением скорости разложения величина (в процентном отношении) первой стадии уменьшается (ориентировочно от 55% при скорости 0.5°C/мин до 10% при скорости 10°C/мин). Экспериментальная кривая разложение образца с размерами частиц 16 мкм при скорости нагрева 2°C/мин не имеет таких характерных переходов, как для образца с размерами частиц 163 мкм. В работах [2-3] отмечалось, что в процессе термостатирования образцы распадались на более мелкие и при достижении определенного размера процесс останавливался. При этом мелкие кристаллы оказывались более стойкими, чем крупные.

Экспериментальные данные разложения (до 3%) ε-CL-20 с размерами частиц 163 мкм в температурном диапазоне 160°C-180°C удовлетворительно подчиняются уравнению автокатализа первого порядка:  $d\eta/dt = 10^{13.81} \exp(-41150/RT)(1-\eta) + 10^{17.99} \exp(-44260/RT)(1-\eta)^2$ .

В качестве первичного акта распада CL-20 авторы также предполагают отрыв NO<sub>2</sub> с последующим раскрытием кольца. В работе [5] изучена кинетика распада ε-CL-20 в неизотермическом режиме со скоростями 10°C/мин - 25°C/мин. Используя метод Киссинджера,

получены кинетические параметры  $k=10^{18.3}\exp(-47700/RT)$ . В изотермических условиях кинетика разложения образцов  $\epsilon$ -CL-20 была исследована в температурном диапазоне 210°C – 220°C в атмосфере азота. Используя уравнения Авраами - Ерофеева в виде  $\eta = 1 - \exp(-k_0 \cdot t)^n$ , были определены кинетические параметры на стадии ускорения ( $0.05 < \eta < 0.5$ ) и замедления ( $0.5 < \eta < 0.95$ ) процесса разложения. Кинетические параметры на первой стадии равны  $k=10^{20.47}\exp(-53550/RT)$  с<sup>-1</sup>  $n=2$ , на второй стадии  $k=10^{23.37}\exp(-58840/RT)$  с<sup>-1</sup>  $n=2.5$ .

В работе [6] для исследования кинетики разложения CL-20 использовали методы ДСК, ТГ, калориметр со ступенчатым нагревом (ARC), калориметр с потоком газов (HFC), и СТА + масс-спектрометр. Форма экспериментальных кривых, приведенных в работе [6], полученных при исследовании термического разложения в условиях динамического нагрева с использованием ДСК свидетельствует о сложном характере протекания процесса. Используя метод Киссинджера, из данных по ДСК было получено, что  $E=49500$  кал/моль,  $A=10^{18.96}$ .

Используя изоконверсионный анализ, авторами были обработаны экспериментальные данные, полученные на ДСК со скоростями нагрева от 1°C/мин до 10°C/мин. Результатом анализа является зависимость энергии активации от глубины распада. На первой стадии разложения ( $0 < \eta < 0.4$ )  $E=42000$  кал/моль, на второй стадии ( $0.4 < \eta < 0.8$ ) энергия активации изменяется от 44800 кал/моль до 58000 кал/моль.

Экспериментальные кривые разложения CL-20 по потере массы получены при скоростях нагрева от 0.5°C/мин до 10°C/мин. Из зависимости  $\ln(\beta/T^2)$  от  $1/T$  при заданных  $\eta$ , получены величины  $E$ . Они колеблются от 32200 кал/моль до 40500 кал/моль.

Используя масс-спектрометрические данные при разложении CL-20 в изотермических условиях в температурном диапазоне 190°C - 205°C, были определены величины  $E$  для кривых потери массы (кривая имеет два максимума) и кривых образования NO<sub>2</sub>. Кинетические параметры для кривых ТГ для первого пика  $10^{13.87}\exp(-35450/RT)$  и для второго пика  $10^{16.48}\exp(-38950/RT)$  (определены по зависимости  $\ln t_p$  от  $1/T$ , где  $t_p$  – время достижения максимума кривой разложения), для образования NO<sub>2</sub>  $k=10^{13.0}\exp(-33300/RT)$  (по зависимости  $\ln t_p$  от  $1/T$ ) и  $k=10^{16.05}\exp(-38700/RT)$  (по зависимости  $\ln A_p$  от  $1/T$ , где  $A_p$  – величина максимума кривой образования NO<sub>2</sub>).

В работах [7-9] было проведено исследование различных модификаций CL-20, в том числе  $\epsilon$ -CL-20 в температурном диапазоне 183°C - 211°C. Было отмечено, что после 1% разложения  $\epsilon$ -CL-20 переходит в  $\gamma$ -CL-20. Экспериментальные кривые разложения всех модификаций обрабатывались с использованием уравнения автокатализа первого порядка. Для  $\epsilon$ -CL-20 уравнение разложения имеет следующие параметры:  $d\eta/dt = 10^{20.3}\exp(-53100/RT)(1-\eta) + 10^{17.6}\exp(-45400/RT)(1-\eta)\eta$ .

Отмечается, что энергия активации зависит не только от молекулярной структуры CL-20, но и от свойств кристалла (размера кристалла, распределения по размерам, наличие кристаллической воды и т.д.). В работе [10] исследовали образец CL-20 с размером частиц 5 мкм (полученных размолотом частиц размером 163 мкм в воде) по потере массы, экспериментальные кривые были описаны уравнением автокатализа первого порядка:

$$d\eta/dt = 10^{15.98}\exp(-44300/RT)(1-\eta) + 10^{17.78}\exp(-43600/RT)(1-\eta)\eta.$$

В работе [11] приведен обзор литературных данных по свойствам CL-20, в работе [12] по исследованию кинетики продуктов разложения предложено следующее уравнение разложения CL-20:  $d\eta/dt = 10^{16.89}\exp(-38600/RT)(1-\eta)$ .

Таким образом, анализ литературных данных по исследованию процесса разложения CL-20 в твердой фазе показывает, что, во-первых, для крупных кристаллов кривые разложения имеют более сложный характер, чем для более мелких. Во-вторых, для обработки экспериментальных данных используется несколько различных подходов, ряд из которых позволяет определить кинетические параметры только в отдельных точках кривых. Некоторые подходы применимы только к простым реакциям (метод Киссинджера), другие только к реакциям с одной константой (уравнения Проута-Томпкинса, Авраами-Ерофеева, изокинетический подход). Полученные энергии активации колеблются от величины 34500 кал/моль до 53500 кал/моль. Только в отдельных работах обрабатывается вся экспериментальная кривая с использованием уравнения автокатализа первого

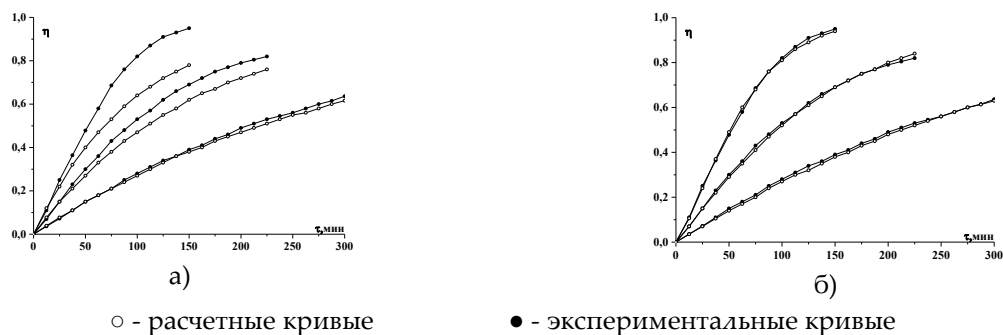
порядка. В работе [13] из данных по скорости горению CL-20 при различных давлениях определены кинетические параметры высокотемпературного разложения CL-20. Для диапазона давлений 0.03 – 1 МПа константа скорости разложения равна  $k=10^{16.34}\exp(-44500/RT)$  ( $\Delta T=387^\circ\text{C} - 502^\circ\text{C}$ ), а для давлений выше 1 МПа -  $k=10^{15.25}\exp(-39600/RT)$  ( $\Delta T=502^\circ\text{C}-687^\circ\text{C}$ ). Авторы делают вывод, что при давлении выше 1 МПа наступает плавление CL-20, соответственно, ниже 1 МПа константа скорости отвечает разложению в твердой фазе, выше 1 МПа – в жидкой.

В работе [14] методами молекулярной динамики исследовался процесс высокотемпературного разложения CL-20 ( $\Delta T=1227^\circ\text{C} - 2727^\circ\text{C}$ ). Найден только один канал начала реакции – разрыв связи N-NO<sub>2</sub>. После чего следует раскрытие молекулы в один замкнутый цикл, содержащий от нуля до двух нитрогрупп. Распад в кристаллическом состоянии описывается уравнением первого порядка с константой  $k=10^{9.415}\exp(-32800/RT)$ .

Исследование распада в растворе позволяет часто упростить кривые распада, так как исчезает влияние кристаллической решетки (хотя появляется влияние растворителя). Термический распад раствора CL-20 исследовался в работах [9,15-16]. Экспериментальные кривые термического разложения CL-20 [9], растворенного в м-динитробензоле в температурном интервале 150°C – 195°C, удовлетворительно описываются уравнением первого порядка ( $k=10^{14.4}\exp(-36500/RT)$ ).

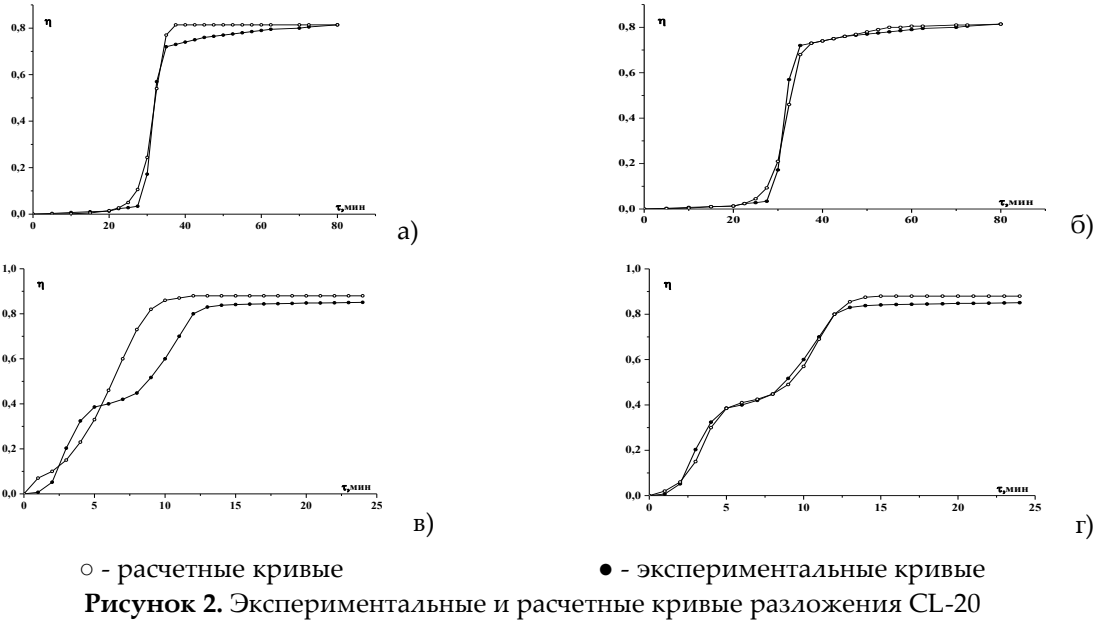
Распад CL-20 [15-16], растворенного в бензоле, толуоле и м-ксилоле при температуре 160°C подчинялся уравнению первого порядка. Используя экспериментальные данные, приведенные в этих работах, был проведен выбор модели минимальной сложности, позволяющей удовлетворительно обработать экспериментальные данные.

На рисунке 1 представлены экспериментальные и расчетные кривые для моделей распада первого порядка (A→B, рисунок 1а) и двух последовательных реакций (A→B→C, рисунок 1б).

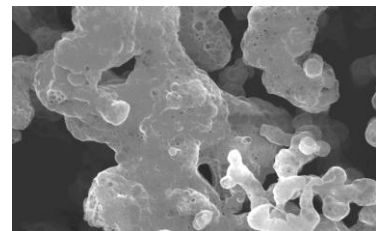
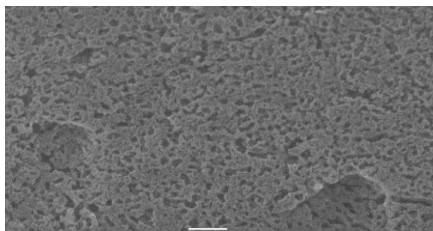
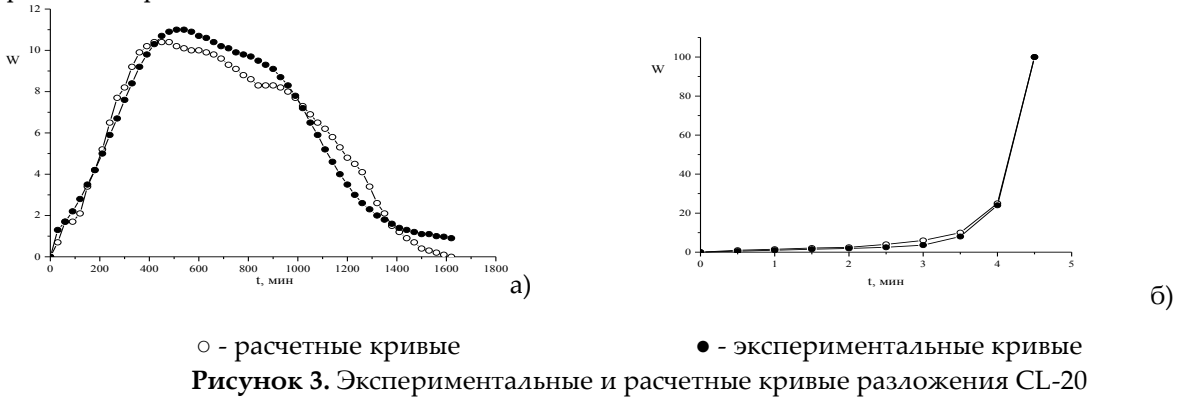


**Рисунок 1.** Экспериментальные и расчетные кривые разложения образца CL-20

Экспериментальные кривые разложения CL-20 в условиях динамического нагрева, полученные в работах [4,10], для образца с диаметром частиц 5 и 163 мкм, были обработаны с использованием модели  $A \rightarrow B \quad A+B \rightarrow 2B$  (рисунок 2а, 2в) и модели  $A \rightarrow B \rightarrow C \quad A+B \rightarrow 2B \quad B+C \rightarrow 2C$  (рисунок 2б, 2г). Приведенные расчеты показывают, что только использование модели двух последовательных автокаталитических стадий позволяет удовлетворительно описывать экспериментальные данные относительно сложной формы.



Исследование влияния  $m/v$  на особенности протекания процесса разложения в герметичных ячейках в работах [17-19] показала, что скорости разложения для  $m/v$  0.5 г/см<sup>3</sup>, 0.75 г/см<sup>3</sup> и 1.0 г/см<sup>3</sup> практически близки (форма кривые разложения аналогична представленной на рисунке 3а). При переходе от  $m/v=1.0$  г/см<sup>3</sup> к  $m/v=1.2$  г/см<sup>3</sup> происходит резкое увеличение скорости разложения как на начальной стадии (больше чем в 10 раз), так и на стадии ускорения (почти в 1000 раз) (рисунок 3б). Для описания кривых использована модель:  $A \rightarrow B \rightarrow C + D \quad A + B \rightarrow 2B \quad B + D \rightarrow 2C + D$ , что может быть связан с появлением промежуточных жидких продуктов. При невзрывном протекании процесса разложения наблюдаются твердые продукты распада с пустотами, соответствующими распределению дислокаций (рисунок 4а). На рисунке 4б представлены продукты после взрывного протекания реакции.



а) -  $m/v=1.0$  г/см<sup>3</sup>                      б) -  $m/v=1.2$  г/см<sup>3</sup>

**Рисунок 4.** Продукты разложения CL-20

Разложение крупнокристаллического образца CL-20, (рисунок 5а), окатанного (>80 мкм, рисунок 5в, < 80 мкм, рисунок 5г), проводилось в условиях динамического нагрева (0.1°С/мин-3°С/мин).

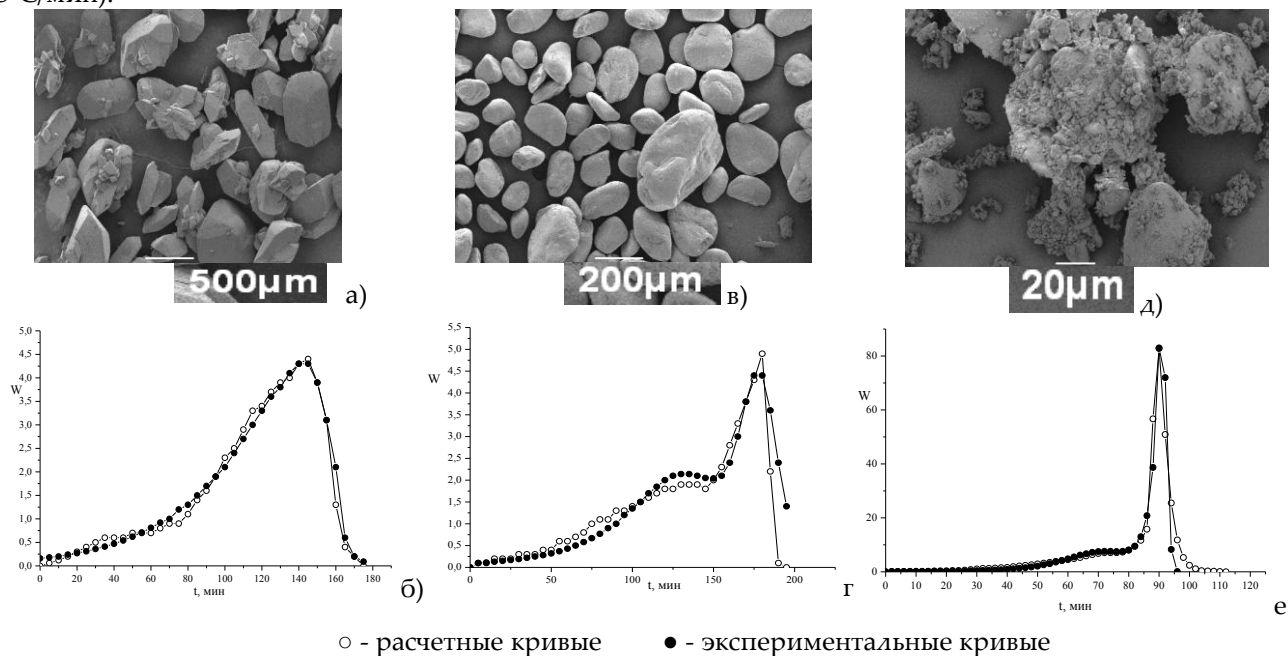


Рисунок 5. Экспериментальные и расчетные кривые разложения CL-20

Для описания экспериментальных кривых исследованных образцов CL-20 требуется модель с двумя лимитирующими стадиями (рисунки 5б и 5г), при этом первая стадия представляет собой модель автокатализа первого порядка. Вторая стадия – модель автокатализа первого порядка с бимолекулярной промежуточной стадией  $A \rightarrow B \rightarrow C + C \rightarrow D$   $A + B \rightarrow 2B$   $B + D \rightarrow 2C + D$

Таким образом, для обработки имеющихся экспериментальных данных разложения CL-20 требуются более сложные модели, чем модель Киссинджера, модели Авраами-Ерофеева, Проута-Томпкинса и изокинетический подход. Предложенная модель при различных соотношениях констант может описывать как простые экспериментальные кривые (модель  $A \rightarrow B$ ), кривые с резким ускорением (модель  $A \rightarrow B + B$   $A + B + B \rightarrow 4B$ ), так и сложные кривые. При относительно больших плотностях заполнения реакционного объема происходит смена механизма, вызванная лавинообразным растрескиванием кристаллов и появлением жидких промежуточных продуктов. Отсутствие явно выраженных показателей автокатализа, характерных для моделей распада ионных кристаллов, возможно, связано с лимитирующими стадиями химического процесса разложения.

### Список литературы

1. D.G.Patil, T.B.Brill. Thermal Decomposition of Energetic Materials 53. Kinetics and Mechanism of Thermolysis of Hexanitrohexaazaisowurtzitanе. Combustion and Flame, 87,1991, 145-151.
2. E.G. Prout, F.C. Tompkins, The Thermal Decomposition of Potassium Permanganate. Trans. Faraday Soc., 40, 488-498, 1944
3. E.G. Prout, F.C. Tompkins, The Thermal Decomposition of Silver Permanganate. Trans. Faraday Soc., 42, 468-472, 1946
4. S.Löbbecke, M.A.Boch, A.Pfeil, H. Krause. Thermal Behavior and Stability of HNIF (CL-20). 29th Int. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, 1998, p 145/1-145/15.
5. M.Geetha, U.R. Nair, et al. Studies on CL-20: the most powerful high energy material. J. of Thermal analysis and Calorimetry, vol. 73, 2003, 913-922

6. R. Turcotte, M. Vachon, et al. Thermal study of HNIF (CL-20). *Thermochimica acta*, 433, 2005, 105-115.
7. V.V.Nedelko, N.V.Chukanov, et al. Comparative investigation of thermal decomposition of various modifications of hexanitrohexaazaisowurzitane (CL-20). *Propellant, Explosives, Pyrotechnics*, 25, №5, 2000, p.255-259.
8. V.V.Nedelko, N.V.Chukanov, B.L.Korsonskii, T.S.Lariokova. Comparative investigation of thermal decomposition of various modifications of hexanitrohexaazaisowurzitane. 31th Int. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, 2000, p 9/1-9/9.
9. B.L.Korsonskii, V.V.Nedelko, N.V.Chukanov, T.S.Lariokova and F.Volk. Kinetics Thermal Decomposition of Hexanitrohexaazaisowurzitane. *Russian Chemical Bulletin*, Vol.49, № 5, May, 2000
10. M.A.Bohn. Kinetic description of mass loss data for the assessment of stability, compatibility and aging of energetic components and formulations exemplified with  $\epsilon$ -CL20. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 27, 2002, 125-135.
11. У.Р. Наир, Р. Сивабалан, Г.М. Гор и др. Гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20) и составы на его основе (обзор). *ФГВ*, 2005, т.41, №2.
12. Linmao Dong, Xiaodong Li, Rongjie Yang. Thermal Decomposition Study of HNIW by Synchrotron Photoionization Mass Spectrometry. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 36, 2011, 493-498.
13. V.P. Sinditskii, V.Yu. Egorshv, V.V. Serushkin, et al. Evaluation of decomposition kinetics of energetic materials in the combustion wave. *Thermochimica Acta*, 496, 1-12, 2009.
14. Olexandr Isaev, Leonid Gorb, et al. Ab Initio Molecular Dynamics Study on the Initial Chemical Events in Nitramines: Thermal Decomposition of CL-20. *J.Phys. Chem.*, 112, 2008, 11005-11013.
15. Shy Yuanjie, V.V.Dubikhin, G.M.Nazin, G.B.Manelis Thermal decomposition of secondary nitramines in solution, 31th Int. Annual Conf. ICT, Karlsruhe, FRG, 2000.
16. Шу Юаньцзе. Механизм разложения вторичных нитраминов в растворах. Автореферат диссертации. Черноголовка, 2000.
17. П.Н. Столяров, А.А. Васильева, Ю.А. Мисюрин, Д.В. Дашко. «Исследование термической стойкости CL-20 и бимолекулярных кристаллов на его основе», XVII НТК «Харитоновские тематические научные чтения», 2015.
18. П.Н. Столяров, А.А. Васильева, Ю.А. Мисюрин, Д.В. Дашко. «Исследование термической стойкости CL-20, XVII НТК «РАРАН», 2015.
19. П.Н.Столяров, А.А.Васильева, Ю.А.Мисюрин, Д.В.Дашко. Исследование термической стойкости CL-20 и бимолекулярных кристаллов на его основе. IV Всероссийская научно- практическая конференция молодых ученых и специалистов. г. Бийск, Алтайский край. 2015 г. Стр. 129-134.

## THE SELECTION OF FORMAL KINETICS MODELS TO DESCRIBE THE EXPERIMENTAL DATA OF CL-20 DECOMPOSITION

*P.N. Stolyarov<sup>1</sup>, A.A. Vasileva<sup>2</sup>, J.A. Misyurin<sup>1</sup>, D.V. Dashko<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>SSC RF GOC Central Research Institute Of Chemistry And Mechanics, Moscow, Russia

<sup>2</sup>GOC «SCDB «Tehhnolog», Saint-Petersburg, Russia

A large number of publications devoted to the properties, including thermal stability of CL-20, demonstrates the interest to it as a powerful energetic compound [1,4-16]. One of the factors that allow its use as an energetic compound is thermal stability.

In [1] the decomposition kinetics of CL-20 samples has been studied under isothermal conditions by using TGA method and FTIR spectrometer in a temperature range of 190°C - 204° C in air atmosphere. The