

Рисунок 9. Темп "производства" энтропии  $\delta\sigma/\delta\alpha$  (в КДж/(г·0К)) в зависимости от выгорания

### Список литературы

1. Кузьмицкий И.В. Детонация как фазовый переход от ВВ к ПВ// Конференция. Ударные волны в конденсированных средах. 23-26 ноября. 2008. С-Петербург. Россия. С. 265-271.
2. Кузьмицкий И.В. Критерии детонации как фазового перехода для стационарных режимов Чепмена-Жуге на основе теоремы Гленсдорфа-Пригожина и волна разрежения//Международная конференция XIII Харитоновские тематические научные чтения "Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны". Сборник тезисов докладов. Саров. Россия. 14-18 марта. 2011. С. 43-44//Труды международной конференции XIII Харитоновские тематические научные чтения, 2011. С. 76-82.
3. Кузьмицкий И.В. Детонация как фазовый переход и критерии определения стационарных режимов Чепмена-Жуге на основе теоремы Гленсдорфа-Пригожина. Волна разрежения// Физика горения и взрыва. 2012. т. 48. №3. С. 97-106
4. Физика взрыва, т. 1, издание третье, дополненное и переработанное, под редакцией Орленко Л.П., М.: Физматлит, 2002. 823 с.
5. И.В. Кузьмицкий, В.М. Бельский, А.Н. Шуйкин, В.В. Шутов, Р.А. Ибрагимов, В.В. Пуль, И.А. Свиридова, А.Л. Стадник. Особенности энерговыделения за точкой Жуге при детонации пластифицированного ТЭНа по результатам экспериментов по методике Т-20// Физика горения и взрыва. Т. 50. № 2. 2014. С. 124-131.
6. P.C. Souers, Ben Wu, L.C. Hastlman. Detonation Equation of State at LLNL. 1995. P 1-6.
7. M.W. Evans and C.M. Ablow. Theories of Detonation// Chemical Review. V. 61 №2. 1961. PP 129-178.

## МОДЕЛЬ РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕКСАНИТРОСТИЛЬБЕНА

*П.Н. Столяров*

ГНЦ РФ ФГУП «ЦНИИХМ», Москва, Россия

При решении многих практических и теоретических задач необходимо знать кинетику разложения энергетических материалов, при этом прогнозировать стойкость за температурные пределы исследования. Для определения безопасных температурно-временных режимов эксплуатации изделий с данным ЭМ необходим выбор математической модели, понимание ее возможностей прогнозирования, а также физико-химические особенности протекания реакций, часто ограничивающие возможности прогноза.

Распад ряда молекулярных кристаллов протекает с образованием жидких соединений, в которых растворяется исходное вещество, что и обуславливает ускорение распада этих соединений. В рамках этих процессов легко объясняется переход от распада по первому порядку в газовой фазе к распаду в твердом состоянии с жидкими промежуточными или конечными продуктами, подчиняющемуся закономерностям автокатализа первого порядка [1] или автокатализа второго порядка [2-3].

Для описания экспериментальных кривых разложения нитросоединений часто используются уравнения, полученные при развитии теории твердофазных процессов в ионных кристаллах.

Особенности развития теории гомогенных и гетерогенных реакций рассмотрены в работе [4]. В работе [5] дается классификация и теория реакций в твердых телах, которые протекают от образования зародышей (зерен) новой фазы, роста их и образования структурированной новой фазы.

Авторы дают следующую интерпретацию формам кривых – если свободная энергия активации реакции роста на поверхности раздела фаз меньше энергии активации образования зародыша, то рост уже существующих зародышей превалирует над образованием новых и вид кривых разложения носит автокаталитический характер. Если энергии отличаются не сильно, то образуется большое количество зародышей, период до ускорения уменьшается или отсутствует вовсе. При этом предполагается, что для образования стабильного зародыша требуется участие  $n-1$  частицы, при этом количество зародышей растет по закону  $N=A \cdot \tau^n$ .

Нетрудно видеть, что в привычных символах  $\eta = 1-N/N_0$  ( $\eta$  - глубина разложения,  $N_0$  – исходное количество молекул) формула имеет вид  $\eta=1-A \tau^n$ . Или в дифференциальном виде  $d\eta/d\tau=B(1-\eta)^{(n-1)/n}$ . Для зародыша в виде шара  $n=3$  и  $d\eta/d\tau=B(1-\eta)^{2/3}$ , для цилиндра  $d\eta/d\tau=B(1-\eta)^{1/2}$ , для плоскости  $d\eta/d\tau=B$ .

При обработке экспериментальных кривых ввиду технических сложностей наблюдения начального периода образования зародышей, рассматривалась только часть кривой. В работе [6] для обработки кривых распада окиси серебра была введена одностадийная реакция в виде  $d\eta/d\tau=k\eta(1-\eta)$ . При этом  $\eta$  определялось по внешним измеряемым параметрам. Ввиду многочисленности работ, посвященных рассмотрению возможных путей протекания реакций в твердой фазе и уравнений, описывающих этот процесс, в данной статье не дается анализ выполненных ранее работ и полученных уравнений.

В настоящее время уравнение для обработки экспериментальных данных используется в виде уравнения Авраами-Ерофеева  $d\eta/d\tau=k\eta^n(1-\eta)^m$  или многочисленных его модификаций. В отличие от уравнения автокатализа, часто применяемого для описания кривых разложения органических кристаллов, уравнение Авраами - Ерофеева не включает процесс разложения на начальной стадии.

В работах [7-8] разработан методический подход к построению модели для обработки экспериментальных данных разложения органических веществ. Используя предложенный метод решения кинетических уравнений, была сделана попытка построить кинетическую модель для обработки экспериментальных данных, с учетом первой стадии разложения. В книге [11] дается обобщение исследований термической стабильности нитросоединений, проведенных авторами в течении нескольких лет. В том числе даются уравнения формальной кинетики, используемые для обработки экспериментальных данных. В данном случае, большое внимание уделяется первой стадии распада и ее учету.

В работе [9] экспериментальные данные разложения ароматического соединения гексонитростильбена (ГНС) обрабатывались с использованием уравнений гетерогенных реакций. ГНС [10] имеет температуру плавления  $319^\circ\text{C} - 323^\circ\text{C}$ , применяется как термостойкое взрывчатое вещество.

Исследование распада ароматического соединения (ГНС) в работе [9] проводилось в статических и динамических условиях нагрева, выше и ниже температуры плавления. Для обработки экспериментальных данных авторы использовали многостадийную кинетику, для распада в жидком состоянии 4 последовательные стадии ( $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$ ), две первые и четвертая

стадии – вида  $\eta^n$ , третья – каталитическая вида  $\eta^n(1 + k_c x)$ , где  $x$  – катализатор. Для твердого состояния предложена трехстадийная модель ( $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ ), где первая стадия – трехмерный рост зерен новой фазы  $\eta^{2/3}$ , вторая каталитическая реакция и третья – реакция  $n$ -го порядка.

В таблице 1 приведены полученные данные для констант реакции.

Значение энергии активации первой стадии в расплаве больше чем в 2 раза превышает таковую для твердого состояния, для ароматических соединений обычно не наблюдается такой разницы. К сожалению, авторы не дают объяснение полученным цифрам.

Температура плавления ГНС находится в пределах  $316^\circ\text{C} - 321^\circ\text{C}$ , для описания разложения в расплаве или для кривой, разложение которых начинается в твердой фазе, а заканчивается после температуры плавления, используются уравнения гетерогенных реакций

**Таблица 1.** Кинетические параметры разложения ГНС

Константы	Расплав $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$	Твердый $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$
$\log k_1, \text{s}^{-1}$	31,62	11,75
$E_1, \text{кДж/ моль (ккал/моль)}$	389,6 (93,2)	175,9 (42,8)
$n_1$	0,4	
$\log k_2, \text{s}^{-1}$	0,79	19,53
$E_2, \text{кДж/ моль (ккал/моль)}$	28,4 (6,8)	261,7 (62,6)
$n_2$	0,55	0,35
$\text{Log } k_{2c}, \text{s}^{-1}$		0,61
$\text{Log } k_3, \text{s}^{-1}$	17,78	5,39
$E_3, \text{кДж/ моль (ккал/моль)}$	233,8 (55,9)	108,3 (25,9)
$n_3$	0,91	1,64
$\text{Log } k_{3c}, \text{s}^{-1}$	0,028	
$\text{Log } k_4, \text{s}^{-1}$	22,5	
$E_4, \text{кДж/моль (ккал/моль)}$	296,0 (70,8)	
$n_4$	2,46	

Экспериментальные кривые разложения ГНС в изотермических условиях в температурном интервале  $304^\circ\text{C} - 274^\circ\text{C}$  были обработаны с использованием более простых моделей: автокатализа первого и второго порядков, автокатализа первого порядка с бимолекулярной промежуточной стадией.

На рисунке 1 представлены расчетные и экспериментальные данные для модели автокатализа первого порядка  $A \rightarrow B \rightarrow A+B \rightarrow 2B$  (а),

$$d\eta/d\tau = 10^{14.546} \exp(-50000/RT)(1-\eta) + 10^{15.48} \exp(-50000/RT)(1-\eta) \eta$$

автокатализа второго порядка  $A \rightarrow B+B \rightarrow A+2B \rightarrow 4B$  (б)

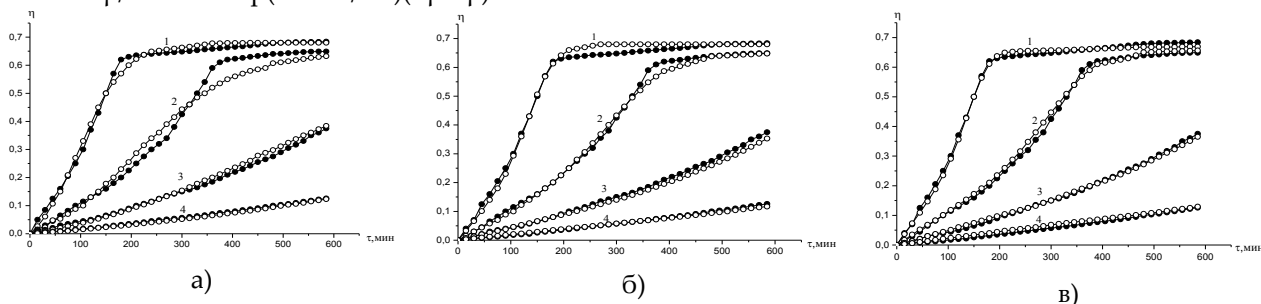
$$d\eta/d\tau = 10^{14.7} \exp(-50000/RT)(1-\eta) + 10^{15.8} \exp(-50000/RT)(1-\eta) \eta^2$$

автокатализа первого порядка с бимолекулярной промежуточной стадией  $A \rightarrow B+B \rightarrow C$

$A+C \rightarrow 2B+C$  (в)

$$d\eta_1/d\tau = 10^{14.78} \exp(-50000/RT)(1-\eta_1) + 10^{17.45} \exp(-50000/RT)(1-\eta_1) \eta_2$$

$$d\eta_2/d\tau = 10^{14.0} \exp(-50000/RT)(\eta_1 - \eta_2)^2$$



**Рисунок 1.** Экспериментальные (●) и расчетные (○) кривые разложения ГНС:  
 $T=304^\circ\text{C}; T=294^\circ\text{C}; T=284^\circ\text{C}; T=274^\circ\text{C}$

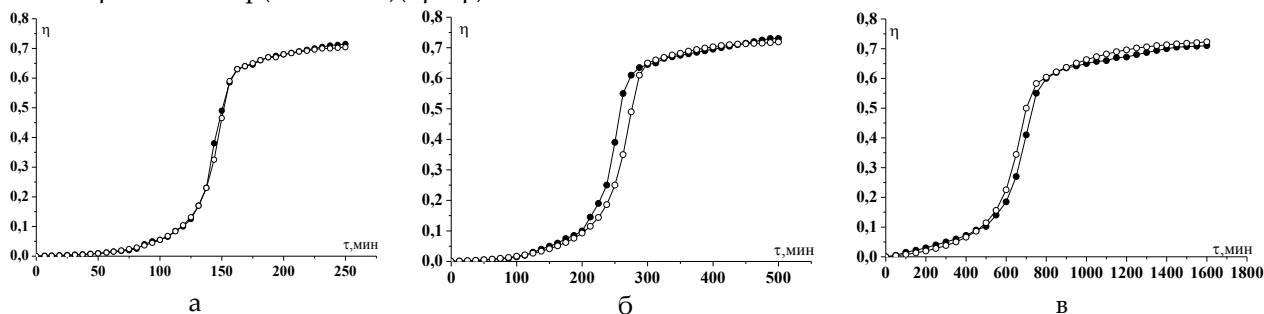
Как видно из приведенных данных, удовлетворительное описание экспериментальных кривых получили при использовании модели автокатализа первого порядка с бимолекулярной промежуточной стадией.

Экспериментальные данные, полученные в условиях динамического нагрева, можно разделить на две группы. Одни, полученные при скоростях нагрева от 0.05°C/мин до 0.4°C/мин, завершаются до температуры плавления. Другие, полученные при скоростях нагрева от 2,5°C/мин до 40°C/мин, разлагаются до и после температуры плавления.

Как и в случае с разложением в статических условиях, удовлетворительное описание экспериментальных кривых при разложении до температуры плавления наблюдается для модели автокатализа первого порядка с бимолекулярной промежуточной стадией (рисунок 2).

$$d\eta_1/dt = 10^{14.8} \exp(-50000/RT)(1 - \eta_1) + 10^{17.0} \exp(-50000/RT)(1 - \eta_1) \eta_2$$

$$d\eta_2/dt = 10^{14.9} \exp(-50000/RT)(\eta_1 - \eta_2)^2$$



**Рисунок 2.** Экспериментальные (●) и расчетные (○) кривые разложения ГНС, скорость нагрева: а - 0.4°C/мин; б - 0.2°C/мин; в - 0.05°C/мин

Кинетические параметры при разложении до температуры плавления в статических и динамических условиях нагрева близки.

Исследование кинетики разложения ГНС при скоростях нагрева от 2,5°C/мин до 40°C/мин рассматривается авторами как разложение в расплаве. Однако анализ приведенных кривых позволяет выявить, что разложение начинается до температуры плавления и заканчивается выше температуры плавления. На рисунке 3 представлены расчетные и экспериментальные данные при использовании модели автокатализа первого порядка с бимолекулярной промежуточной стадией.

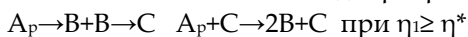
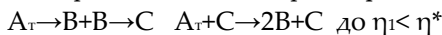
$$d\eta_1/dt = 10^{15.45} \exp(-50000/RT)(1 - \eta_1) + 10^{15.5} \exp(-50000/RT)(1 - \eta_1)(\eta_1 - \eta_2) + 10^{16.4} \exp(-50000/RT)(1 - \eta_1) \eta_2$$

$$d\eta_2/dt = 10^{15.5} \exp(-50000/RT)(\eta_1 - \eta_2)^2 + 10^{15.5} \exp(-50000/RT)(\eta_1 - \eta_2)^2 \eta_2$$

В этом случае усложнение модели ( $A \rightarrow B + B \rightarrow C$   $A + B \rightarrow 2B$   $A + C \rightarrow 2B + C$   $B + B + C \rightarrow 2C$ ) не приводит к удовлетворительному совпадению экспериментальных и расчетных кривых.

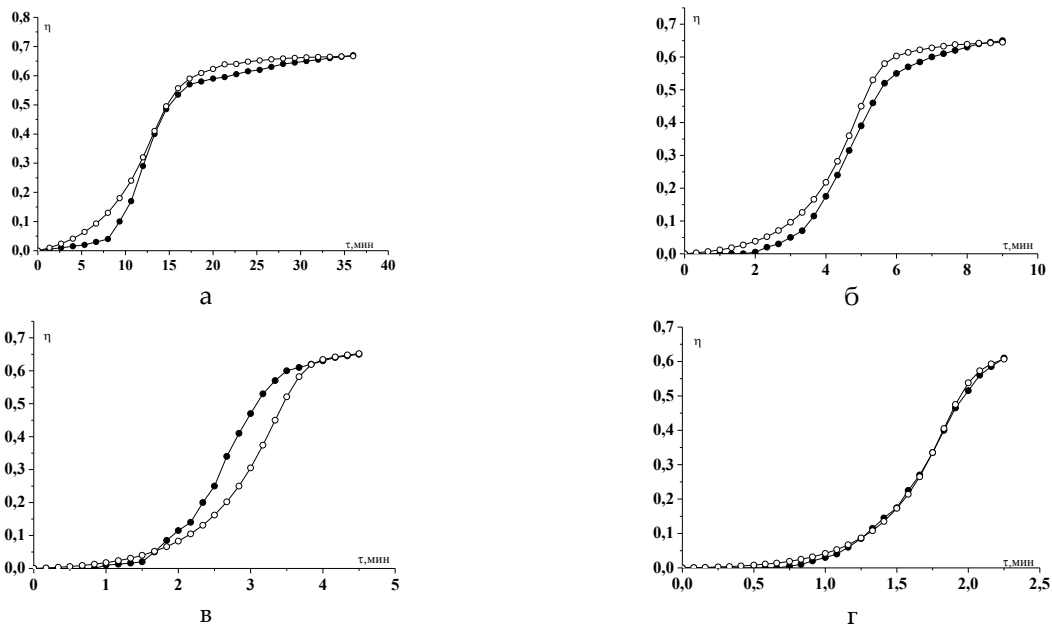
Для экспериментальных данных при скоростях 2,5°C/мин – 40°C/мин простые модели не позволяют удовлетворительно описать экспериментальные данные, что связано с тем, что разложение начинается в твердом состоянии и продолжается в расплаве.

Отсутствие данных по ДТА не позволяет точно определить как начало плавления, так и процесс его протекания. Однако можно предложить модель, учитывающую разложение в твердой и расплавленной фазах, формально подбирая глубину разложения, при которой происходит переход от разложения в твердой фазе к разложению в расплаве.



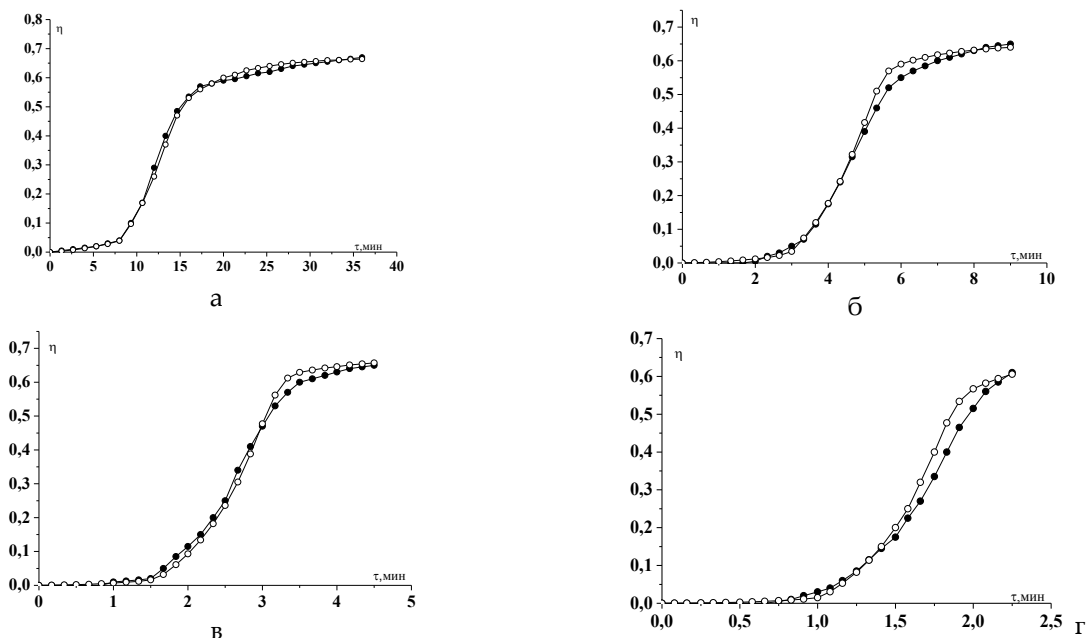
где  $\eta^*$  - глубина разложения, при которой нет твердой фазы.

Ускорение в твердой фазе может быть обусловлено тем, что часть конечных продуктов находится в жидком состоянии и растворяет исходный продукт.



**Рисунок 3.** Экспериментальные (●) и расчетные (○) кривые разложения ГНС, скорость нагрева: а - 2.5°С/мин; б - 10°С/мин; в - 20°С/мин; г - 40°С/мин

Экспериментальные и расчетные кривые, полученные с использованием данной модели приведены на рисунке 4.



**Рисунок 4.** Экспериментальные (●) и расчетные (○) кривые разложения ГНС, скорость нагрева: а - 2.5°С/мин; б - 10°С/мин; в - 20°С/мин; г - 40°С/мин

Система уравнений до плавления:

$$d\eta_1/d\tau = 10^{15.0} \exp(-50000/RT)(1 - \eta_1) + 10^{17.0} \exp(-50000/RT)(1 - \eta_1) \eta_2$$

$$d\eta_2/d\tau = 10^{14.9} \exp(-50000/RT)(\eta_1 - \eta_2)^2$$

Система уравнений после плавления:

$$d\eta_1/d\tau = 10^{15.7} \exp(-50000/RT)(1 - \eta_1) + 10^{16.8} \exp(-50000/RT)(1 - \eta_1) \eta_2$$

$$d\eta_2/d\tau = 10^{15.5} \exp(-50000/RT)(\eta_1 - \eta_2)^2$$

Проведенный анализ экспериментальных данных по разложению ГНС в статических и динамических условиях нагрева, до и после температуры плавления позволяет предложить более простую модель, применимую как для разложения в твердом состоянии, так и в расплаве.

Закономерности разложения ГНС в статических и динамических условиях нагрева при разложении ниже и выше температуры плавления удастся объяснить в рамках одной модели, автокатализа первого порядка с бимолекулярной промежуточной стадией, необходимо только учитывать фазовые переходы, проходящие в ГНС при динамическом нагреве.

### Список литературы

1. Г.Б. Манелис, Ф.И. Дубовицкий. Термическое разложение взрывчатых веществ ниже температуры плавления. ДАН СССР, 1959,126, №4, стр. 813-816
2. П.Н. Столяров, Б.К. Лаптенков. Особенности термического разложения гексогена в статистически и динамических условиях нагрева. Химическая физика, т.9, N12, 1990, стр.1660-1664
3. V.B.Zabrodin, Yu.A.Kulaqin, P.N.Stolyarov, Yu.K.Karasevich "Kinetika of the decomposition of explosives", 33 International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2002
4. S.Vyazovkin. Kinetic concepts of thermally stimulated reactions in solids: A view from a historical perspective. Int. Reviews in Physical Chemistry, 2000, vol.19, No. 1, 45-60.
5. П. Джейкобс, Ф. Томпкинс. Классификация и теория реакций в твердых телах. Химия твердого состояния. Под редакцией В. Гарнера. Изд. иностранной литературы. М., 1961, стр. 245-282.
6. E.G. Prout, F.C. Tompkins, The Thermal Decomposition of Silver Permanganate. Trans. Faraday Soc., 42, 468-472, 1946
7. З.С.Андрианова, А.И.Вольперт и др. Термографическое исследование кинетики термического разложения динитрата с использованием ЭЦВМ. ФГВ, 1979, т.3, стр. 29-31.
8. З.С.Андрианова Исследование и решение обратных задач макрокинетики неизотермических процессов. Диссертация. Черноголовка, 1980, стр.142.
9. T. Rieckmann, L. Lichtblau, R. Schirra, S. Volker. Formal kinetics of thermal decomposition of hexanitrostilbene by thermal analysis and multivariate regression. 32th Int. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, 2001, p 13/1-13/13.
10. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь, под редакцией академика Б.П.Жукова. Москва, Янус-К, 1999, стр. 596
11. Г.Б.Манелис, Г.М.Назин, Ю.И.Рубцов, В.А.Струнин Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. Наука,1996, стр.223

## THE MODEL OF HEXANITROSTILBENE DECOMPOSITION

*P.N. Stolyarov*

SSC RF GOC Central Research Institute Of Chemistry And Mechanics, Moscow, Russia

In solving many practical and theoretical problems it is necessary to know the kinetics of decomposition of energetic materials. At the same time it is necessary to predict the stability over the temperature limits of the study. It is necessary for determine the temperature-time safe conditions of operation with the EM products. It requires the selection of a mathematical model, understanding of its forecasting capabilities, as well as the physical and chemical features of the reactions, often limits by the possibility of the forecast.