

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ϵ -CL-20 В ТРОТИЛЕ

В.Ф. Комаров¹, П.И. Калмыков¹, Н.В. Бояринова¹, К.А. Сидоров²

¹ Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН

² ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»

Методом рефрактометрии в диапазоне температур 80-120°C определена температурная зависимость растворимости ϵ -CL-20 в тротиле и теплоты растворения. Методом ДСК установлено дополнительное теплопоглощение в системе связанное с сольватацией молекул CL-20 в растворе. Определена плотность сольватов.

Ключевые слова: ϵ -CL-20, тротил, растворимость, сольватация.

ВВЕДЕНИЕ

Высокоплотный ϵ -полиморф гексанитрогексаазаизовюрцитана ϵ -CL-20 признан перспективным компонентом твердых ракетных топлив и композиционных взрывчатых веществ, что потребовало сведений о его растворимости в различных средах в интересах технологий его производства [1,2] и свойств, создаваемых с его использованием композиционных материалов. Для последних, в силу физико-химических свойств ϵ -CL-20, оказались принципиальными последствия растворения, приводящие к изменению взрывчатых свойств композиции и их технологичности. Так для взрывчатой композиции, состоящей из ϵ -CL-20 и тротила, после ее термостатирования выше температуры плавления тротила резко меняется скорость ее детонации [3,4] и утрачивается технологичность при введении ϵ -CL-20 в расплав тротила [5]. Актуальность знаний происходящих при растворении процессов очевидна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворимость ϵ -CL-20 в тротиле исследовалась двумя независимыми методами. Первый основан на достижении равновесия в системе кристаллическое вещество-растворитель по изменению коэффициента преломления раствора рефрактометрией [6] с последующей обработкой численных значений равновесных концентраций по уравнению Шредера [7]:

$$\Delta H = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln\left(\frac{N_1}{N_2}\right), \quad (1)$$

где T_1 и T_2 – крайние значения температуры определения растворимости, N_1 и N_2 – соответствующие им величины мольной концентрации насыщенного раствора, а ΔH – теплота растворения. Метод позволяет вы-

числить истинное значение теплоты растворения вещества.

Процессы растворения могут сопровождаться тепловыми эффектами, связанными с взаимодействием растворителя с растворенным веществом. Для их регистрации был использован оправдавший себя метод тепловой неэквивалентности [4], сводящийся к регистрации тепловых эффектов в различных соотношениях смешанных композиций ϵ -CL-20 и тротила. Используемый в этих экспериментах термоанализатор фирмы «METTLER TOLEDO» через программное обеспечение выдает информацию в Дж/г поглощенное в процессе растворения тепло на 1 грамм исследуемого объекта.

Для экспериментов использовался дополнительно очищенный промышленный α -тротил с температурой плавления 82°C и ϵ -CL-20 с чистотой по примесным полиморфам не ниже 99,8%.

Результаты определения растворимости ϵ -CL-20 в тротиле рефрактометрическим методом представлены в таблице 1.

Результаты, обработанные в координатах уравнения (1), представлены на рисунке 1. Наблюдаются две температурные области применимости уравнения с разной величиной вычисляемой теплоты растворения. Для температурного диапазона 80-90°C $\Delta H = -8,87$ кДж/моль или -20,24 Дж/г.

Таблица 1

Температурная зависимость массовой S и мольной N растворимости ϵ -CL-20 в тротиле

Температура, К	S , %	N , %
354	3,9	2,06
358	4,0	2,11
363	4,2	2,22
368	5,0	2,59
373	7,5	3,89
383	8,0	4,22
393	8,5	4,40

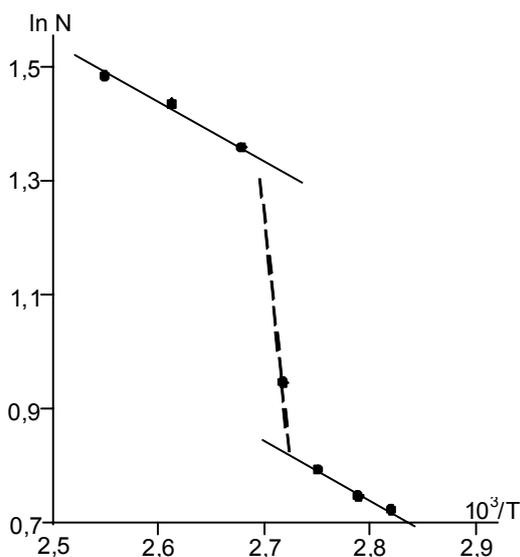


Рисунок 1. Температурно-логарифмическая зависимость растворимости ϵ -CL-20 в тротиле

Определенная в этой же температурной области величина $S=4,2\%$ совпадает с приведенной в работе [5]. Для области температур $100-120^\circ\text{C}$ величина $\Delta H=-7,50$ кДж/моль или минус $17,14$ Дж/г. Дискретность применимости уравнения (1) по температурным областям не является исключением для рассматриваемой системы, по крайней мере, для растворов неэлектролитов [8] по различным причинам, но в таких случаях следует ожидать отличие от теплоты растворения, определенной калориметрическим методом.

Исследования вторым методом привели к регистрации трех областей поглощения тепла, последовательно возникающих по мере уменьшения содержания тротила в смеси. Результаты представлены в таблице 2, где указано содержание тротила в смеси и попарно приведены значения температуры ($T, ^\circ\text{C}$) в пике поглощения тепла Q_1 , Q_2 и Q_3 (Дж/г) и сумма тепловых эффектов ΣQ . Скорость нагрева образцов смесей во всех измерениях составляла 10 град·мин $^{-1}$.

Сопоставления результатов зарегистрированных тепловых эффектов с теплотой плавления тротила и накладывающейся теплотой растворения ϵ -CL-20 в тротиле, вычисленные по уравнению (1), выявили большие расхождения. Так для композиции, содержащей 80% тротила, на его плавление будет затрачено $57,9$ Дж тепла, а на растворение $0,032$ г ϵ -CL-20 $0,65$ Дж. В опыте же (таблица 2) зарегистрировано $Q=-89,8$ Дж, что говорит о наличии еще каких-то процессов в исследуемой композиции. Расхождения между рассчитанными величинами ΔH по уравнению (1)

и определенными калориметрически могут быть связаны с переходом в раствор молекул растворенного вещества в не мономолекулярной структуре. Но тогда теплота, найденная калориметрическим методом, должна быть ниже [8] определенной расчетом. Отсюда остается лишь процесс сольватации перешедших в раствор молекул CL-20 молекулами тротила. Если это так, то наличие теплоглощения в области $80, 140$ и 155°C логично рассмотреть с позиции образования разных по структуре сольватов с разной теплотой сольватации. Приведенные в таблице 2 данные позволяют провести такую оценку.

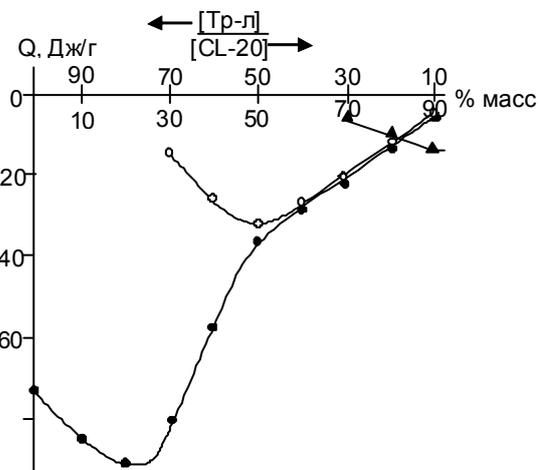


Рисунок 2. Зависимость теплоглощения Q от содержания компонентов в композиции ϵ -CL-20 – тротил в области 80 (●), 140 (○) и 155 (▲) $^\circ\text{C}$

На рисунке 2 теплоглощение в области пиков Q_1 , Q_2 и Q_3 из данных таблицы 2 приведены отдельно. Максимальные теплоглощения лежат в области $75, 50$ и около 10% тротила, что соответствует сольватам CL-6Тр, CL-2Тр и, возможно, частичной сольватации из-за недостатка тротила общей брутто-формулы CL-0,2Тр.

Используя данные таблицы 2, расчет теплоты сольватации $Q_{\text{сол}}$ может быть сведен к следующему алгоритму. Максимальное теплоглощение в области Q_1 соответствует содержанию тротила в смеси $0,75$ г. и равно $89,8$ Дж/г (ΣQ в таблице 2). При этом на его плавление затрачено $54,3$ Дж тепла, а на растворение 4% масс ϵ -CL-20 в нем $0,20$ Дж.

Разница в $35,3$ Дж и является теплотой сольватации $Q_{\text{сол}}=-15,46$ кДж/моль образовавшегося CL-6Тр. Аналогичный расчет для структуры CL-2Тр дает величину $Q_{\text{сол}}=-13,18$ кДж/моль.

Процесс сольватации растворяемого вещества должен сопровождаться не только

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ϵ -CL-20 В ТРОТИЛЕ

тепловым эффектом, но и изменением плотности раствора, связанным с увеличением объема конформационной структуры нового образования по сравнению с объемом, занимаемым невзаимодействующими молекулами [9]. В результате должно проявиться отклонение значения величины плотности ρ , рас-

считанной по уравнению аддитивности невзаимодействующих веществ:

$$\rho = \frac{100}{m_1/\rho_1 + m_2/\rho_2}, \quad (2)$$

где m_1 и m_2 – процентное содержание компонентов в композиции, а ρ_1 и ρ_2 – их плотности, и полученной экспериментально в случае образования сольватов.

Таблица 2

Изменение тепловых эффектов в смеси тротил - ϵ -CL-20 от их массовых соотношений

Содержание тротила, % масс	$T_1; Q_1$	$T_2; Q_2$	$T_3; Q_3$	ΣQ
100	82,0;-72,4	–	–	-72,4
90	79,8;-84,5	–	–	-84,5
80	79,5;-89,8	–	–	-89,8
70	79,2;-79,5	135,8;-13,4	–	-92,9
60	78,5;-57,4	140,0;-26,1	–	-83,5
50	78,6;-36,1	140,6;-32,0	–	-67,1
40	78,6;-28,7	141,4;-27,1	–	-55,8
30	79,9;-23,5	140,6;-21,3	146,9;-5,9	-50,7
20	79,3;-13,5	137,3;-13,5	156,0;-10,2	-37,2
10	79,5;-5,2	137,1;-5,7	154,0;-14,5	-25,4

Определенная пикнометрическим методом плотность твердых сольватов структуры CL-6Тр и CL-2Тр оказалась равной 1,38 и 1,51 г/см³, соответственно, тогда как рассчитанное по уравнению (2) 1,74 и 1,83 г/см³.

Образование двух типов сольватов, вероятно, связано с особенностями строения каркасной структуры молекулы CL-20 (рисунок 3).

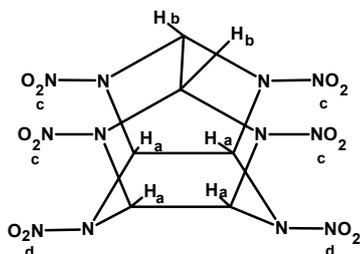


Рисунок 3. Структура молекулы CL-20

По анализу спектров ЯМР¹H и ЯМР¹⁵N в структуре молекулы имеются [10] две неэквивалентные группы атомов H_a и H_b, как и две группы (NO₂)_d и (NO₂)_c. Независимо по каким из них происходит взаимодействие, образоваться могут сольваты с двумя, четырьмя или шестью молекулами тротила. Два из них реализовались в экспериментах.

Образование сольвата должно приводить к снижению плотности композиции и ее вязкости. Однако в работе [5] в композиции, содержащей 42 % ϵ -CL-20 и 58 % тротила отмечается снижение ее плотности на 2,4% по сравнению с расчетной, но при этом говорится о возрастании вязкости. Авторы отно-

сят наблюдаемое к выпадению из раствора тротила мелкодисперсного β -CL-20. Однако, если бы весь ϵ -CL-20 перешел в β -полиморф, изменение плотности не могло бы превысить 1 %. С учетом ограниченной растворимости ϵ -CL-20 в тротиле весь он при выдержке в течение трех часов перейти в β -полиморф тоже не может. Тогда это твердофазный переход до сих пор в литературе неизвестный [11]. В то же время изменение плотности легко объясняется образованием сольвата. Несложно рассчитать, что после растворения при 90 °С остается 39,6 % ϵ -CL-20, 50,4 % тротила и 10 % сольвата CL-6Тр. Разница в плотности такой композиции с первоначальной составляет 2,6 %.

Но β -CL-20 был авторами [5] выделен и идентифицирован спектральным методом. Однако это выделение осуществлялось путем экстрагирования тротила дихлорметаном, что могло привести к разрушению сольвата и получению по такой цепочке β -полиморфа. В рамках проведенных исследований повышения вязкости сверх-ожидаемой не наблюдалось. Так композиция состава 50 % ϵ -CL-20 с 50 % тротила оставалась пригодной для дальнейшего наполнения кристаллической фазой при хранении в течение месяца при комнатной температуре и последующего разогрева до 90 °С.

ВЫВОДЫ

1 В диапазоне температур 80-120°С методом рефрактометрии определена раство-

римость ϵ -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 ϵ -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. 38th 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. Поздняков¹, С.Г. Ильясов², А.А. Аверин¹, И.В. Казанцев²

¹ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»

²Учреждение 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,