

Химическая физика разложения энергетических материалов. Проблемы и перспективы

Л.П.Смирнов

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черногловка Московской области, факс (096) 515–5420*

Проанализированы результаты исследований кинетики и механизма разложения энергетических материалов — взрывчатых веществ, порохов и твердых ракетных топлив. Показано, что современный уровень изучения кинетики и механизма разложения этих материалов не соответствует возможностям современной химической кинетики и химической физики. Определены нерешенные проблемы и предложены пути их решения.

Библиография — 235 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1210
II. Кинетика и механизм реакций разложения взрывчатых веществ и окислителей	1211
III. Сетчатые полимеры как связующие твердых ракетных топлив	1219
IV. Математическое моделирование разложения энергетических материалов	1224
V. Прогнозирование стабильности энергетических материалов	1227
VI. Заключение	1228

I. Введение

Изучение кинетики и механизма процессов разложения энергетических материалов (ЭМ) — взрывчатых веществ (ВВ), твердых ракетных топлив (ТРТ) и порохов — необходимо в первую очередь для решения практических задач. Сведения о механизме реакции термического разложения и количественные данные, позволяющие описать этот процесс в широком диапазоне температур и в различных агрегатных состояниях, нужны для принятия решений, связанных с разработкой новых ЭМ, определением безопасных условий их синтеза, расчетом сроков хранения, регулированием стабильности, управлением процессами горения и детонации ЭМ. Исследование кинетики и механизма термического разложения необходимо для решения не только технических проблем, но и ряда фундаментальных вопросов химической физики, таких как установление взаимосвязи строения ЭМ и их реакционной способности, развитие теоретических представлений о реакциях в твердой фазе, понимание механизма горения и детонации ЭМ и т.д.

Интенсивное исследование кинетики и механизма разложения ВВ и порохов началось в 1950-х годах. Опубликован ряд достаточно подробных работ по изучению термического разложения отдельных классов ВВ и модельных веществ: алифатических нитросоединений,¹ вторичных нитрами-

нов,^{2–4} нитроэфиров,^{3,5} перхлората аммония^{6,7} и др. В достаточно полном виде результаты исследования термического разложения упомянутых выше и других ВВ (таких как органические дифтораминасоединения, фуразаны, фуроксаны, тетразолы, нитраты аммония и металлов, соли гидразиния и гидроксиламмония, перхлораты металлов, а также азотная и хлорная кислоты) представлены в монографии⁸.

Задачи создания ТРТ и других полимерных материалов, в том числе полимерных композитных материалов (ПКМ) гражданского назначения, в свое время стимулировали проведение исследований в области физикохимии полимеров. Решение этих задач во многом стало возможным благодаря фундаментальным работам научных школ, возглавлявшихся В.А.Каргиным, Н.М.Эмануэлем, Н.С.Ениколовым, основные результаты которых приведены в изданиях^{9–15}.

Исследовать процесс деструкции сетчатых полимеров в связи с созданием ТРТ начали несколько позже, чем изучать разложение ВВ и порохов. Помимо ТРТ, сетчатые полимеры применяют в различных отраслях народного хозяйства. В монографиях^{9,15} проанализированы также результаты изучения кинетики и механизма молекулярного разрушения различных классов полимеров (преимущественно линейных карбоцепных) без наполнителя под действием температуры, различных видов излучения, механической нагрузки и агрессивной среды; сформулированы структурно-физические и химические принципы их стабилизации. Изучение продуктов деструкции показало, что отличия в структуре линейных и сетчатых полимеров приводят к заметным различиям закономерностей их молекулярного разрушения.^{16–31}

При написании данного обзора автор стремился критически проанализировать результаты исследований кинетики и механизма разложения ЭМ, с тем чтобы, во-первых, выявить нерешенные проблемы, а во-вторых, сопоставить уровень изучения разложения этих соединений с возмож-

Л.П.Смирнов. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ИПХФ РАН. Телефон: (096)522–1074, e-mail: lsmirn@icp.ac.ru

Область научных интересов: макрокинетика, кинетика и механизм химических реакций в конденсированной фазе, структура сетчатых полимеров.

Дата поступления 12 января 2004 г.

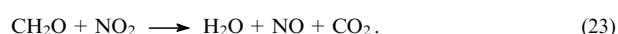
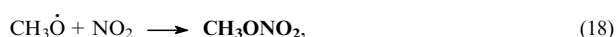
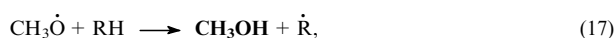
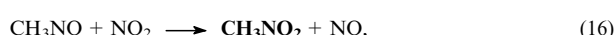
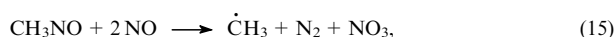
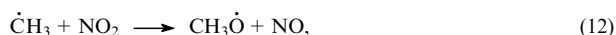
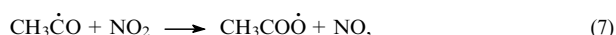
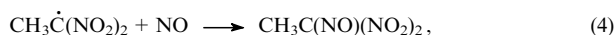
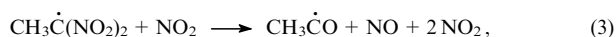
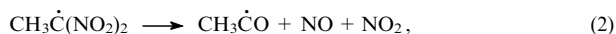
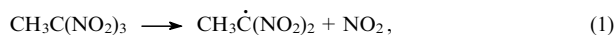
ностями современной химической кинетики и химической физики. Подобная критическая оценка для ЭМ отсутствует, хотя она позволила бы наметить перспективы развития этого раздела химической физики, а также сформулировать и целенаправленно организовать последующие исследования разложения ЭМ.

II. Кинетика и механизм реакций разложения взрывчатых веществ и окислителей

1. Взрывчатые вещества и модельные соединения

Совокупность элементарных стадий (механизм) химической реакции характеризует процесс качественно, а константы скорости элементарных стадий — количественно, поэтому кинетика и механизм важны в своей взаимосвязи. В настоящее время механизм сложной химической реакции обычно определяется на основе экспериментальных данных о составе реакционной системы с привлечением термодинамических сведений, а константы скорости элементарных стадий — по результатам изменения концентраций исходных веществ, интермедиатов и конечных продуктов в ходе реакции. Как правило, изучают зависимости кинетики и механизма реакций от концентраций и агрегатного состояния реагентов, температуры и других внешних воздействий. Эта методология с применением комплекса современных физико-химических методов (ИК-спектроскопии, ЭПР, ЯМР, нейтронографии, аннигиляции позитронов и др.) успешно использована, например, при изучении термической деструкции и окислении линейных карбоцепных полимеров.^{9,15}

К настоящему времени исследованы сотни ВВ и модельных соединений различных химических классов. Установлено, что механизм их разложения, как правило, многостадийный. Характерным примером служит разложение паров 1,1,1-тринитроэтана, включающее следующие элементарные стадии:^{1,8}



Однако реальный механизм разложения паров 1,1,1-тринитроэтана сложнее, чем представленный уравнениями (1)–(23). Так, последнее уравнение не сбалансировано и, очевидно, соответствует нескольким стадиям. Ряд веществ, рассматриваемых в уравнениях (1)–(23) как конечные продукты реакции (на схеме они выделены полужирным шрифтом), по стабильности мало отличаются от исходного вещества (как, кстати говоря, и NO_3 и HNO_2) и взаимодействуют с другими компонентами реакционной системы (например, CH_3OH с NO_3 и HNO_2). Так, согласно^{1,8} минимальная схема, описывающая разложение CH_3NO_2 вплоть до воспламенения, включает 26 реакций, а начальная стадия представляет собой гомолитическую диссоциацию связи C–N. Однако даже относительно механизма разложения такого простого вещества, как нитрометан, нет единого мнения.³² Установлено, что при температурах ниже 700°C на начальной стадии наряду с разрывом связи C–N происходит перегруппировка CH_3NO_2 с образованием метилнитрита и его последующим разложением.^{33–35}

Процесс разложения ВВ, как правило, сложный и состоит по крайней мере из нескольких десятков элементарных стадий, поэтому определение истинных констант скорости всех этих стадий — непростая задача. В состав ВВ, окислителей ТРТ и порохов, помимо углерода, водорода, кислорода, входят еще азот, реже хлор или фтор (причем степени окисления азота и хлора могут меняться в широком диапазоне). Механизм их разложения вряд ли проще механизма деструкции и окисления карбоцепных полимеров, поэтому, казалось бы, *a priori* необходимо применять современную методологию при изучении разложения ВВ, окислителей ТРТ и порохов. Изучение термического разложения ВВ практически все исследователи (за немногим исключением) до сих пор проводят, используя достаточно чувствительные и простые методы формальной кинетики.⁸ За рубежом в последние 10–15 лет применяют более совершенные методы изотопного смешивания, импульсного лазерного облучения, масс-спектрометрии с модулированием газового пучка, быстродействующей ИК-спектроскопии и другие динамические методы регистрации продуктов, позволяющие проследить временную эволюцию химических соединений в газовой фазе.⁴

При исследовании кинетики термического разложения ВВ и модельных соединений с помощью манометрического метода определяют изменение давления газообразных веществ в ходе реакции в замкнутом объеме. Степень разложения взрывчатых веществ (η) рассчитывают как отношение текущего давления газов $p(t)$ к давлению, соответствующему полному прекращению роста давления при разложении (p_∞),

$$\eta = \frac{p(t)}{p_\infty}.$$

При разложении 1,1,1-тринитроэтана (см. уравнения (1)–(23)) ~35% стадий идет с увеличением, ~25% стадий — с уменьшением числа молей газов, а остальные ~40% протекают без изменения этого числа. Практически такое соотношение стадий и для других ВВ.^{1–8} Таким образом, основной недостаток манометрического метода в том, что он не обладает определенностью и не дает полной кинетической информации. Этот метод в принципе не может дать сведений о стадиях, протекающих без изменения числа молей газов. В общем случае с его помощью можно получить некую суммарную информацию о стадиях, сопровождаю-

щихся изменением числа молей газов, поскольку, как правило, кинетические кривые разложения ВВ описываются сравнительно простыми уравнениями (уравнением реакции первого порядка или реакции автокатализа первого порядка) с одной или двумя эмпирическими константами скорости. Нередко тем или иным уравнением описывается не вся кинетическая кривая, а только ее часть. Температурный диапазон исследования кинетики термического разложения ВВ обычно не превышает 40–50°C. Полное газовыделение ΔV_∞ связано с величиной p_∞ и выражается в единицах объема газообразных продуктов при нормальных условиях на 1 грамм исследуемого ВВ. Величину ΔV_∞ , как правило, определяют только при повышенных температурах, несмотря на то что ее значение заметно увеличивается с ростом температуры. Зависимость ΔV_∞ от температуры и изменение состава газовых продуктов в ходе реакции приводят к ошибке при определении констант скорости, энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя k_0 в уравнении Аррениуса. Рассматриваемый метод имеет недостаточную высокую точность и, чтобы определить E_a с погрешностью, например, не более 4 кДж·моль⁻¹, в интервале температур, равном 40°C, необходимо провести 10–12 опытов.³⁶

Для решения некоторых практических задач, как минимум, необходимо знать истинную константу скорости начальной стадии сложного процесса (k_{in}). Обычно полагают, что ее можно найти с помощью методов формальной кинетики, если известно, что первая стадия является лимитирующей,³⁶ или что k_{in} много больше констант скорости последующих стадий. Таким образом, для определения k_{in} необходимо знать все константы скорости последующих стадий. При этом в случае применения манометрического метода необходимо также, чтобы первая стадия протекала с изменением числа молей газов, была необратимой и не имела конкурирующих параллельных реакций. Однако далеко не всегда эти условия выполняются.^{8, 37, 38} Так, начальная стадия разложения 1,5- и 2,5-дизамещенных тетразолов проходит без выделения газа.^{37, 38} Без образования газообразных продуктов на начальной стадии протекает разложение ряда нитропроизводных циклических соединений, содержащих напряженные связи. Обычное допущение о равенстве экспериментальной константы скорости (k_{exp}) константе скорости первой стадии последовательного процесса, если эта стадия является лимитирующей, носит качественный характер. Для количественной оценки его выполнимости необходимо иметь данные о кинетике и механизмах последующих превращений, поскольку точность допущения зависит от числа стадий и значений констант скорости этих стадий. Между тем связь k_{exp} с константами скорости элементарных стадий установлена только для сравнительно простых реакций.^{37, 39} Например, для разложения 1,5-дизамещенных тетразолов, включающего обратимое образование и распад азидоазометина, получено³⁷

$$k_{exp} = k_1 k_2 (k_{-1} + k_2)^{-1},$$

где k_1 , k_{-1} и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций образования азидоазометина из тетразола и его распада с выделением N_2 соответственно. Отмечено,³⁷ что в величину k_{exp} могут вносить вклад и константы скорости параллельного канала разложения, протекающего без образования интермедиата. При радикально-цепном распаде 2,4,6-тринитротолуола величину k_{exp} можно представить следующей суммой:³⁹

$$k_{exp} = a_1 k_1 + a_2 k_1 k_2 k_5^{-1} + a_3 k_1 k_3 (k_2 k_5)^{-1},$$

где k_1 , k_2 , k_3 и k_5 — константы скорости зарождения, продолжения, передачи и обрыва цепи, a_1 , a_2 , a_3 — коэффициенты.

Непосредственно первичный акт разложения ВВ можно исследовать в газовой фазе, подавив вторичные реакции. Обнаружить газообразные продукты первичного распада в конденсированной фазе гораздо труднее, чем в газовой фазе, поскольку даже при малых толщинах слоя ВВ время диффузии конечно, что обуславливает конечную степень превращения по вторичным реакциям.⁴ Полагают,⁸ что, благодаря возможности изменять в широких пределах условия протекания газофазной реакции, из сложного процесса можно выделить первую мономолекулярную стадию распада и определить ее кинетические характеристики с помощью манометрического метода. Этот подход был использован при изучении разложения нитроароматических соединений в газовой фазе. При этом, однако, радикально-цепной механизм этих реакций не был доказан, добавки ингибиторов (I_2 , NO_2 , NO) вводили в количествах, сравнимых с количеством исследуемого вещества, длину кинетической цепи не определяли. Очевидно, что упомянутое выше допущение не применимо к тем ВВ, начальное разложение которых обусловлено конкуренцией нескольких реакций, протекающих по радикальному или молекулярному механизму.

В молекулах высокоэнергетических соединений присутствуют несколько активных реакционных центров, которые нередко являются разнотипными. Эти атомные группы взаимодействуют между собой, а также конкурируют на начальных стадиях реакции термического разложения, в связи с чем возникает проблема определения наиболее реакционноспособного центра. Взаимодействие атомных групп приводит к перераспределению электронной плотности между ними. Это перераспределение рассматривают как результат донорно-акцепторного взаимодействия, проявляющегося в специфических свойствах сложных энергоемких соединений (структурной эластичности и конформационной подвижности атомных групп), эволюции электронной плотности в переходном состоянии химической реакции и других.^{40, 41} В литературе можно найти разнообразные данные о проявлениях взаимного влияния атомных групп в разнообразных сложных органических молекулах. Комбинирование нескольких экспериментальных методов (ИК-, КР-спектроскопии, рентгено- и нейтронографии, измерения дипольных моментов и т.п.) позволяет получать достоверную информацию о деталях строения сложных молекул и внутримолекулярной динамике. К сожалению, преодолеть все трудности, обусловленные недостаточной изученностью взаимосвязи разных показателей, не удается, так что многие из установленных корреляций распространяются лишь на ограниченные ряды сходных по структуре соединений.⁴²

Ряд сложных проблем, связанных с наличием в молекулах ВВ нескольких реакционных центров и их донорно-акцепторным взаимодействием, пока решают только экспериментально.^{36, 43} Например, показано,³⁶ что первичной стадией распада соединений типа $RN(NO_2)CH_2C(NO_2)_2X$ является гомолитический разрыв связи $C-NO_2$, если $X = NO_2$, и связи $N-NO_2$, если $X = F$. Индукционное влияние групп приводит к снижению энергии разрыва связей на 4–8 кДж·моль⁻¹. Эксперимент показал, что, по крайней мере, в тех случаях, когда в молекуле ВВ есть несколько нестабильных функциональных групп, некоторые из констант скорости последующих стадий разложения сопоставимы по своей величине со значением k_{in} , так что в ходе превращения молекулы ВВ образуются достаточно стабильные, но все же способные к дальнейшему разложению продукты.⁴³ Это явление, названное ступенчатым (двухэтапным) разложением, известно уже давно,^{44–46} но в последние годы

Таблица 1. Состав реакционной системы (моли продукта на моль исходного вещества) при термическом разложении тринитрофенилметилнитрамина при 433 К.⁴⁶

<i>t</i> , мин	Газообразные продукты ^a	Содержание компонентов системы			
		1	2	3	4
25	—	0.832	0.030	0.073	0.037
40	0.450 (0.021)	—	—	—	—
50	0.667 (0.018)	—	0.039	0.230	—
55	—	0.494	0.045	0.265	0.094
70	1.118 (0.031)	—	—	0.295	0.113
90	1.550 (0.021)	0.227	0.072	0.412	0.131
110	1.808 (0.016)	—	—	0.503	—
145	2.030 (0.004)	0.029	0.065	0.525	0.160
200	2.149 (0.001)	—	—	—	—
300	—	0.019	0.047	0.478	0.204
400	2.280 (0.000)	—	—	0.463	—
1440	2.674	0	0.031	0.110	0.524

^a В скобках приведено содержание NO₂.

оно привлекло к себе большое внимание исследователей.^{36, 43, 47}

Сопоставление кинетических характеристик разложения, полученных формально-кинетическими и прямыми аналитическими методами, проведено в небольшом числе работ. Так, авторами статьи⁴⁶ с использованием методов жидкостной хроматографии и УФ-спектроскопии показано, что при разложении тринитрофенилметилнитрамина (1) его концентрация становится равной нулю до окончания процесса выделения газов (табл. 1). Состав последних изменяется по ходу процесса: содержание NO₂ проходит через максимум, уменьшаясь до нуля практически одновременно с исчезновением вещества 1. Разложение последнего происходит с образованием трех конденсированных веществ: *N*-метилтринитроанилина (2), тринитроанизола (3) и пикриновой кислоты (4). И вполне вероятно, что начальный распад характеризуется тремя константами скорости, причем соотношение этих констант изменяется с температурой, поскольку доля вещества 2 в конденсированной фазе с ростом температуры увеличивается. Продукты 2 и 3 медленно разлагаются с образованием 4, так что точные значения констант начальной стадии разложения вещества 1 можно определить, если исследовать не только кинетику его расходования, но и кинетику накопления конденсированных продуктов 2–4. Таким образом, показано,⁴⁶ что истинную константу скорости k_{in} начальной стадии распада ВВ нельзя найти с помощью формально-кинетических методов. Об изменении соотношения скоростей отдельных стадий в ходе разложения 1,1,1-тринитроэтана свидетельствует зависимость состава продуктов разложения от степени разложения η (рис. 1).

При изучении кинетики сложных химических реакций калориметрическим или гравиметрическим методами также обычно нельзя определить истинные константы скорости. Действительно, в процессе разложения ВВ имеются как экзотермические, так и эндотермические стадии, которые, к тому же, могут сильно отличаться между собой по величине теплового эффекта. В общем случае разные элементарные стадии сложного процесса сопровождаются различным изменением массы конденсированной фазы. Несмотря на то что формально-кинетические методы изучения термического разложения не позволяют определить истинные константы скорости, с их помощью можно сопоставлять стабильность функциональных групп, сильно различающихся по реакционной способности.⁴⁸

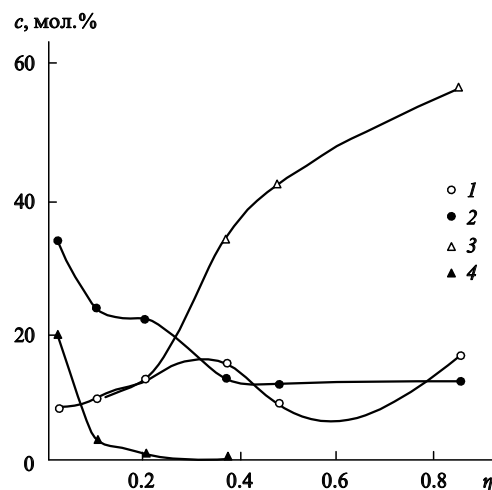


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов разложения 1,1,1-тринитроэтана при 443 К от степени разложения.^{1, 8}
1 — CH₃NO₂, 2 — CH₃ONO₂, 3 — CH₃CO₂H, 4 — CH₃NO.

Однако определенные с помощью формально-кинетических методов активационные параметры (E_a и k_0) нередко отличаются даже для одного вещества.^{4, 8, 49} Разброс данных можно объяснить несовершенством методик, которые не позволяют разделить начальные и каталитические стадии, фазовые состояния вещества, а также влиянием на разложение побочных факторов. Большой разброс данных может привести к неверным выводам, касающимся влияния строения на стабильность ВВ. Так, связь N—N у нитраминных слабо поддается индукционному влиянию заместителей, и в этом случае существенное значение имеет геометрическое строение нитраминной группы: прочность связи $D(N-N)$ в плоских нитраминных группах равна 169.5 кДж·моль⁻¹, а в пирамидальных — 157.5 кДж·моль⁻¹. Различная степень искажения пирамидального строения нитраминной группы вследствие стерических напряжений приводит к различной степени сопряжения между атомами азота в ней, что в свою очередь сказывается на длине связи N—N и, следовательно, на ее прочности. Поскольку разрыв именно этой связи является первичным актом разложения нитраминных, то изменение ее длины отражается на E_a начальной стадии процесса. Оказалось, что с ростом длины связи N—N значение E_a не уменьшается, а увеличивается.^{49, 50} Таким образом, найденные формально-кинетическими методами, не всегда позволяют оценить соотношение термической стабильности однотипных соединений.

При обобщении результатов кинетических исследований различных классов ВВ, а также при поиске корреляций между реакционной способностью ВВ, их структурой и физическими характеристиками обычно используют уравнения Гаммета и Тафта, с помощью которых находят соотношения между константами скорости реакции.^{51–53} Для получения корреляций E_a распада нитросоединений со структурными характеристиками разработаны компьютерные программы.^{54, 55} Такие корреляции в известной степени помогают систематизировать экспериментальные данные о константах скорости, но возможность их использования для глубокого анализа проблемы реакционной способности ограничена кругом однотипных реакций, а трактовка физического смысла корреляционных коэффициентов произвольна. К тому же, поскольку нет уверенности в том, что экспериментальная константа скорости разложения k_{exp} является истинной константой скорости начальной элементарной стадии, научная ценность корреляций между строением и реакционной спо-

собностью ВВ, охарактеризованной формально-кинетическими методами, представляется сомнительной.

При решении ряда практически важных задач необходимо знать константы скорости не только начальных стадий разложения. Определить все константы скорости многостадийных реакций весьма сложно. Ситуация несколько упрощается, если речь идет об изучении штатных ВВ, так как при разложении сходных ВВ ряд стадий одинаков. Сведения о константах скорости многих элементарных стадий реакций разложения ВВ необходимы и для решения других проблем.^{56, 57} Для получения детальной кинетической информации необходимо применение современных методик, позволяющих проводить мониторинг изменения концентраций реагентов непосредственно в реакционной системе, определять положение реакционного центра, получать информацию о переходных структурах и т.п.^{58–62}

При исследовании разложения ВВ такие методики практически не применяют, так что даже для штатных ВВ не установлены ни механизм, ни константы скорости элементарных стадий. Для штатных ВВ наиболее детально изучено разложение циклических нитраминов вблизи температуры плавления.⁶³ Обобщенная схема механизма термического разложения 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазаадициклогексана в жидкой фазе на начальной стадии включает четыре реакционных пути: выделение HNO_2 (30%), разрыв связи $\text{N}-\text{N}$ (10%), образование мононитрозосоединения при взаимодействии ВВ с NO (35%) и, наконец, автокатализ разложения ВВ (или мононитрозосоединения) конечным продуктом с амидными группами (25%). Близкий состав продуктов наблюдается при разложении расплавленного 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраадициклооктана, но механизм его разложения сформулировать не удалось из-за отсутствия количественных данных.⁴ Помимо рассмотренных выше, можно привести и другие примеры, дающие основания для сомнений в достоверности по-крайней мере отдельных стадий механизма разложения ВВ и модельных соединений.^{3, 4} По-видимому, это можно объяснить тем, что механизм сложной реакции разложения ВВ, как правило, изучают в отрыве от исследований кинетики ее элементарных стадий. Так, авторами работ^{8, 64} в схему разложения соединения **1** не включены вещества **2** и **3**, хотя их наличие в продуктах разложения установлено экспериментально.⁴⁶

Достоверность механизма реакции можно проверить путем комплексного изучения кинетики элементарных стадий процесса и сопоставления экспериментальных и расчетных кинетических кривых для интермедиатов и конечных продуктов реакции. Большую пользу при этом может принести применение методов компьютерного моделирования (рис. 2).

Данные об элементарных стадиях и их константах скорости при распаде ВВ в конденсированной фазе менее достоверны и более скудны, чем аналогичные данные для газовой фазы.^{3, 4, 8} Так, нет достаточно обоснованных химических схем разложения ряда классов ВВ в жидкой фазе и не сформировалось единое мнение о причинах более быстрого разложения представителей ряда классов нитрозосоединений в жидкой фазе по сравнению с газовой.^{39, 65} Следует иметь в виду, что при переходе от газовой фазы к жидкому состоянию возможно изменение механизма реакции,^{3, 4} но даже если элементарные реакции остаются неизменными, то физика реакций в конденсированной фазе существенно отличается от таковой в газах: часто меняются соотношения скоростей различных конкурирующих процессов, лимитирующие стадии и физический смысл кинетических констант. Исследование кинетики разложения в конденсированной фазе усложняется появлением газообразной фазы. Из-за различия механизмов разложения в разных фазах без учета распределения продуктов реакции (а иногда и реагентов) между фазами это

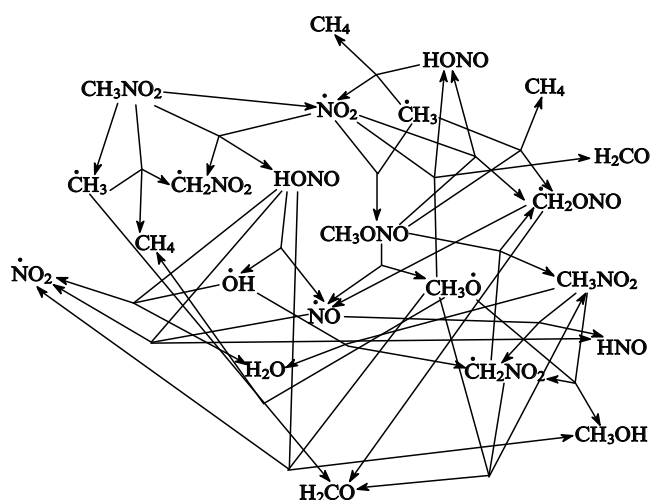


Рис. 2. Граф реакции разложения нитрометана, созданный компьютерной программой.³²

приводит к появлению зависимости кинетики процесса от отношения массы образца m к объему реакционного сосуда V . Вопрос о влиянии условий проведения экспериментов на результаты исследований формально-кинетическими методами широко, но без особого успеха обсуждается в литературе.

Многие ВВ — полярные вещества. Одной из причин возможного изменения механизма разложения ВВ при переходе от газовой фазы к жидкому состоянию является межмолекулярное взаимодействие. В последние годы интенсивно развивается супрамолекулярная химия — область науки, рассматривающая физикохимию систем, более сложных, чем молекулы, связанных в единое целое межмолекулярными (нековалентными) взаимодействиями.⁶⁶ Супрамолекулярные образования могут быть охарактеризованы пространственным расположением своих компонентов, их архитектурой («супраструктурой»), а также типами межмолекулярных взаимодействий, удерживающих компоненты вместе. Жидкости, в молекулах которых имеются центры межмолекулярных взаимодействий, способны к образованию водородных, диполь-дипольных и других сильных связей с энергией от 10 до 60 кДж · моль⁻¹. Ассоциация молекул жидкостей является следствием возникновения лабильных межмолекулярных связей, равновесная концентрация которых растет с понижением температуры. Ассоциация молекул может отразиться на их реакционной способности⁶⁷ вследствие, во-первых, изменения структуры внешних электронных оболочек, во-вторых, создания взаимного расположения молекул, благоприятствующего (или препятствующего) протеканию химической реакции, и, в-третьих, из-за снижения молекулярной подвижности. Чем выше концентрация межмолекулярных связей, тем больше снижение молекулярной подвижности в системе во временной шкале, соизмеримой со временем жизни лабильных связей.

В расплаве тринитротолуола присутствуют как свободные молекулы, так и их тримолекулярные ассоциаты.⁶⁸ Внутримолекулярное окисление CH_3 -группы осуществляется путем превращения промежуточного циклического комплекса, в результате которого образуется 4,6-динитроантракил. В ассоциате CH_3 -группа одной из молекул тринитротолуола окисляется за счет групп NO_2 других молекул ассоциата, которые, восстанавливаясь, превращаются в азокси- и азосоединения. У ряда высокоплавленных термостойких ВВ (нитропириролы, нитропроизводные пиридина, пиразола и триазола, фураны, бензо- и пиридофураны) при пере-

ходе от разложения паров к разложению жидкости происходит резкое снижение E_a , достигающее $125 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, и термостабильности ВВ на $50\text{--}140^\circ\text{C}$. Это можно объяснить образованием ассоциатов, создающим условия для замены радикального механизма разложения молекулярным.⁶⁹ Методом ИК-спектроскопии обнаружено явление самоассоциации в диметилнитрамине⁷⁰ и нитроглицерине.⁷¹ При комнатной температуре в нитроглицерине мономеры, димеры, тримеры и тетрамеры находятся в соотношении $1:1:4:5.5$.

Несмотря на то что ассоциация молекул может отразиться на их реакционной способности (следовательно, должна учитываться при изучении кинетики и механизма разложения ВВ), вопрос о ее роли при разложении ВВ остается пока открытым. На основании косвенных данных (выполнимость правила Трутона) предполагается,⁸ что ассоциация не влияет на разложение ВВ, так как при повышенных температурах, при которых изучают термический распад ВВ, она, возможно, просто исчезает. Отметим, что это предположение не упрощает ситуацию, ибо полученные при повышенных температурах данные без внесения соответствующих поправок на ассоциацию молекул нельзя использовать для прогнозирования стабильности ВВ в условиях их производства и хранения. Процесс самоассоциации молекул ВВ как при низких, так и при повышенных температурах до настоящего времени детально не изучен, хотя это явление, а также образование кластеров ассоциатов можно непосредственно количественно исследовать с помощью спектроскопических методов (ИК и ЯМР). Если неоднородность системы обусловлена существованием ассоциатов, то обмен между ассоциированным и неассоциированным состояниями должен влиять на затухание поперечной намагниченности. С помощью метода ЯМР можно оценить скорости обмена намагниченностью между подсистемами ядерных спинов, характеризующихся различной подвижностью и(или) разными резонансными частотами.⁷² Эту методику можно использовать при изучении кинетики сложных химических процессов, включающих переход от населенных основных состояний к менее населенным, но кинетически более активным состояниям.⁷³ Для проведения мониторинга структурных изменений молекулярных и супрамолекулярных систем в пикосекундном масштабе и выше развиты многомерные нелинейные когерентные спектроскопические методики (ЯМР, ИК, КР, ЭПР).^{60–62, 74, 75}

Согласно современным представлениям,⁷⁶ многостадийность механизма химической реакции, включающего обратимые, параллельные и последовательные стадии, катализ газообразными или конденсированными продуктами, приводит к возникновению пространственных и временных диссипативных структур (ДС). В случае пространственных ДС распределение реагентов и, следовательно, скоростей элементарных стадий и всего процесса неоднородно по пространству, причем эта неоднородность имеет микрогетерогенный характер. В этом случае традиционные методы исследования кинетики реакций, дающие усредненные значения измеряемой величины по объему образца, неприменимы, необходима разработка локальных методов. Достаточно большое пространственное разрешение (в несколько нанометров) дает методика изучения спиновой диффузии.^{72, 77}

В случае временных ДС концентрации интермедиатов и скорости их образования осциллируют во времени. Осцилляции бывают регулярными или хаотическими. Впервые осцилляции скорости тепловыделения обнаружены⁷⁸ при термическом разложении влажной нитроцеллюлозы (рис. 3), а затем и при разложении ряда ВВ в присутствии воды, а также при разложении водных растворов HNO_3 .^{79, 80}

Для детального исследования устойчивости реакционной системы необходимы методики, позволяющие определять

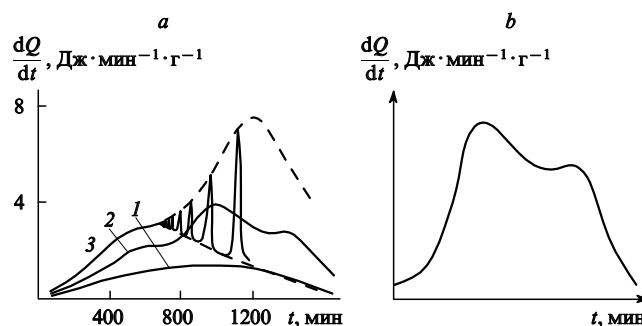
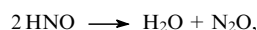
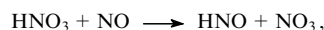


Рис. 3. Кинетические кривые скорости выделения тепла dQ/dt при разложении нитроцеллюлозы при 423 K (а) и общий вид формы колебания (б).⁷⁹

1 — открытая система; 2 — $mV^{-1} = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, влажность 1%; 3 — $mV^{-1} = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, влажность 23%.

концентрации интермедиатов в ходе реакции и обладающие достаточным временным (мониторинг) или пространственным разрешением. Исползованный авторами работ^{78–80} калориметрический метод позволяет измерять не концентрации, а сумму скоростей изменения энтальпий вследствие протекающих химических и физических процессов, так что колебания суммарной скорости выделения (поглощения) тепла могут существенно отличаться от осцилляций концентраций интермедиатов. При использовании манометрического метода замеры давления газообразных продуктов разложения ВВ обычно проводят вручную через относительно длительные промежутки времени (обычно десятки и сотни минут). Поэтому в процессе разложения мелкомасштабные осцилляции давления не регистрируются, хотя можно зафиксировать резкое изменение давления в случае низкочастотных осцилляций большой амплитуды.

Изучение устойчивости реакционной системы существенно как для выяснения механизма реакции, так и для определения истинных значений констант скорости элементарных стадий разложения. Если попытка описать процесс, протекающий в режиме автоколебаний, с помощью кинетической модели, построенной на основе гипотетического механизма, оказывается неудачной, то либо механизм не содержит нужных стадий, либо неверны какие-либо из констант для рассматриваемых стадий. В связи с этим представляются перспективными теоретические подходы, развиваемые в работах^{81–83}. Например, наличие осцилляций при разложении водных растворов HNO_3 не может быть объяснено в рамках механизма, предложенного в работе⁸. Обратимость разложения HNO_3 пока экспериментально не доказана. Возможно, что при достаточно высоких температурах имеют место реакции



поэтому суммарный процесс разложения HNO_3 необратим. Константы скорости, рассчитанные в работе⁸ по данным метода калориметрии, не относятся к элементарным стадиям, поскольку при расчете не учитывались наличие в водных растворах HNO_3 молекул ее моно- и тригидратов, а также изменение энтальпии при образовании гидратов.⁸⁴ Необходимость определения констант скорости элементарных стадий разложения HNO_3 и оксидов азота обусловлена еще и тем, что они являются интермедиатами разложения многих ВВ.

При термическом разложении ВВ в твердой фазе пространственная неоднородность процесса установлена экспе-

риментально.^{8,85} Неоднородность процесса термического разложения в жидкой фазе не изучена. Спектроскопия ЯМР является эффективным методом изучения ДС в конденсированной фазе, позволяющим определить размер, содержание и время возникновения микрогетерогенных образований.^{77, 86, 87}

Сведений о механизмах реакций и константах скорости элементарных стадий разложения ВВ и окислителей ТРТ в твердой фазе относительно мало. Неоднократно указывалось, что определение малых глубин превращения (десятые доли процента) при изучении разложения в твердой фазе методически затруднено из-за того, что часть продуктов остается внутри этой фазы и не может быть определена гравиметрическим и манометрическим методами. Так, было установлено,⁸⁸ что в микрополостях кристалла перхлората аммония давление газообразных продуктов разложения достигает 2–3 МПа. Предполагается,⁸⁹ что накопление газообразных продуктов приводит к образованию в кристалле, имеющем полости с газом, двух различающихся по реакционной способности зон: приповерхностной, где вещество находится в условиях растяжения, и внутренней, где вещество находится в условиях всестороннего сжатия.

Влияние решетки молекулярных кристаллов на реакционную способность ВВ предложено характеризовать отношением наблюдаемых констант скорости разложения в газовой⁹⁰ (или в жидкой⁹¹) и твердой ($k_{\text{exp},(s)}$) фазах — так называемым тормозящим эффектом решетки.^{90, 91} Данный эффект не учитывает ни концентрацию, ни тип дефектов. В работах^{90, 91} дефектность кристаллов не была количественно охарактеризована, получены низкие значения $k_{\text{exp},(s)}$ вплоть до $\sim 10^{-12} \text{ с}^{-1}$, при их расчете не вводили поправки на растворение газов в ВВ и отсутствие квазистационарности концентраций интермедиатов (что существенно при низких степенях разложения), так что значения $k_{\text{exp},(s)}$, по-видимому, определены с низкой точностью. Кроме того, не доказано, что механизм реакции сохраняется при переходе процесса из газовой фазы в конденсированную, хотя такое изменение возможно.^{3, 68, 69} Отметим, в частности, что в газовой фазе энергетический барьер взаимной конверсии конформеров 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазадициклогексана невелик (от 6 до 20 кДж·моль⁻¹), и результаты измерения кинетики его разложения в газовой фазе соответствуют динамически усредненной структуре.⁹² На основе сопоставления подобных данных эксперимента с выводами приближенной теории, не учитывающей многие существенные факторы, авторами работы⁸ сделано заключение о том, что у всех пластических кристаллов и веществ с температурой плавления $< 100^\circ\text{C}$ распад идет как гомогенный объемный процесс.⁸ Этот вывод представляется не доказанным, а предлагаемые критерии гомогенности процесса (пластичность кристаллов и $T_{\text{пл}} < 100^\circ\text{C}$) — не обоснованными.

2. Разложение взрывчатых веществ в условиях быстрого инициирования

В последние годы отмечается заметный прогресс в изучении предвзрывных явлений при быстром инициировании ВВ.^{93–97} Он обусловлен освоением диагностической аппаратуры с субмикросекундным, а затем и наносекундным временным разрешением. Данные, полученные с использованием скоростных методов импульсного радиолиза и фотолиза, позволили сделать выводы о механизме элементарного акта взрывного разложения азидов металлов и цепной природе процесса.⁹⁴ Предложены следующие стадии разложения азидов металлов: локализация дырки на катионной вакансии, реконструкция центра в результате химической реакции с образованием дырочного квазилокального состояния в валентной зоне, делокализация дырки с реконструирован-

ного центра, размножение носителей заряда в результате ударной ионизации «горячими» дырками и восстановление локального состояния в запрещенной зоне, создающего условия для повторения рассматриваемой цепочки стадий. Измерена скорость распространения реакции взрывного разложения по нитевидному кристаллу азиды серебра.⁹⁵ Полученное значение скорости ($\sim 1500 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$) связано со скоростью диффузионного фронта дырок, генерируемых при разложении.

Предвзрывные явления во вторичных ВВ, исследованные на примере 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазадициклогексана, более многостадийны по сравнению с таковыми в азиды металлов.⁹⁶ Разрушение ВВ — стадия в процессе его инициирования, необходимая для последующего эффективного ввода энергии, носит локальный характер. Диссипация энергии реализуется в так называемых горячих точках. На стадии зарождения последних велика роль дислокаций или их скоплений. Ключевым моментом этой стадии являются электронные возбуждения. Локальное сужение запрещенной зоны вблизи дислокаций при сжатии ВВ резко увеличивает вероятность электронного возбуждения и разрыва связи $\text{N} - \text{NO}_2$.^{4, 93}

Кинетика разложения ВВ при быстром инициировании исследована путем прямой регистрации газообразных продуктов разложения в миллисекундном диапазоне с помощью времяразрешающих масс-спектрометров с быстройдействием до сотни сканов в секунду.⁹⁶ При воздействии на монокристалл 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазадициклогексана импульса эксимерного (KrF) лазера длительностью 20 нс с плотностью энергии $5 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ всего за 40 мкс вблизи поверхности ВВ было обнаружено более десяти нейтральных и ионизированных частиц (NO_2 , NO , HCN , CN и др.).⁹⁶ Зарегистрирована фотонная эмиссия в ближней УФ- и видимой областях с задержками относительно лазерного импульса от 200 нс до 1.2 мкс. С увеличением плотности энергии лазерного импульса наблюдали появление долгоживущих возбужденных нейтральных частиц, идентифицируемых как NO .

При обсуждении результатов, полученных при лазерном инициировании разложения ВВ, высказана гипотеза о возможной конкуренции оптического пробоя с собственно химическим разложением ВВ. Проявление того или иного механизма определяется пористостью, дисперсностью и реакционной способностью ВВ. Остается нерешенной проблема определения кинетической информации из данных, полученных в условиях быстрого инициирования разложения. В этом отношении большие перспективы имеет применение времяразрешенных методов магнитного резонанса, основанных на детектировании ядерной поляризации диамагнитных продуктов реакций, для изучения спиновой динамики и химической кинетики короткоживущих радикальных частиц в фотохимических реакциях.⁹⁸

3. Перхлорат аммония

Самым исследованным веществом среди окислителей ТРТ, несомненно, является перхлорат аммония (ПА), изучению свойств которого посвящено около тысячи работ (см. библиографию, например, в публикации⁷). Результаты исследований, проведенных в 1960–1970-е годы, привели к изменению представлений о механизме разложения ПА, хотя по ряду важных вопросов мнения исследователей существенно расходятся.^{88, 99–101} Установлено, в частности, что первичным актом твердофазного разложения ПА является перенос протона с образованием аммиака и хлорной кислоты.

Топографические особенности термического разложения ПА изучены методом оптической микроскопии.⁸⁸ Заметим, что пространственная разрешающая способность оптичес-

кой микроскопии ограничена и не позволяет наблюдать элементы структуры размерами менее 0.2 мкм. Обнаружено, что в процессе разложения под выходами дислокаций на глубине более 5 мкм появлялись сферические подвижные «зародыши», рост которых остановился по достижении размера ~1 мкм. С течением времени зародыши образовывали эллипсоидальный центр распада, вытянутый вдоль направления $\langle 010 \rangle$ кристалла. Число центров разложения в кристалле может меняться в широких пределах — от одного или двух до нескольких десятков, т.е. число центров разложения, вероятно, зависит от неконтролируемых воздействий на образец в процессе его приготовления, однако количественную оценку дефектности кристаллов ПА на наноуровне перед экспериментом не проводили.

На основании изучения топографических особенностей разложения ПА⁸⁸ предложен⁸ дислокационно-цепной механизм (ДЦМ) развития реакции. В соответствии с этим механизмом дислокации способны размножаться в ходе реакции под действием механических напряжений, возникающих при накоплении газообразных продуктов распада в объеме кристалла, а движение дислокаций создает благоприятные условия для протекания химической реакции разложения благодаря перестройке решетки ПА. Предложенная концепция носит феноменологический характер, поскольку экспериментальные данные⁸⁸ однозначно не характеризуют влияние дислокаций на процесс разложения кристаллов ПА. Так, при весьма значительном увеличении исходной плотности дислокаций (от 10^2 до 10^6 см⁻²) индукционный период на кинетических кривых изменения массы образца при термической деструкции действительно сокращается, но очень незначительно, примерно в три раза, причем изменение плотности дислокаций не сказывается на стадии ускорения процесса (рис. 4).

Установлено, что в процессе предварительной деформации кристалла, приводящей к насыщению его дислокациями, энергия активации образования центра разложения не уменьшается, а увеличивается на ~105 кДж·моль⁻¹. В результате период индукции образования центров даже при 230°C возрастает в ~25 раз. Рост энергии активации можно объяснить тем, что формирование потенциального зародыша в решетке включает полигонизацию и взаимодействие свежесформированных дислокаций и как последующую стадию диффузию к ним вакансий из зоны деформации.⁸⁸ Таким образом, вопреки основному положению концепции ДЦМ свежесформированные дислокации неактивны. Считается, что

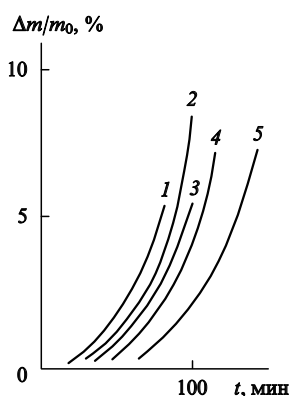


Рис. 4. Кинетические кривые относительного изменения массы $\Delta m/m_0$ кристалла перхлората аммония на начальной стадии разложения при 503 К в зависимости от плотности дислокаций.⁸⁸ Начальная плотность дислокаций: 1 — 10^2 , 2 — 10^3 , 3 — 10^4 , 4 — 10^5 , 5 — 10^6 см⁻².

одним из аргументов в пользу предложенного механизма является эллипсоидальная форма реакционных центров, связываемая с тем, что движение и размножение дислокаций в направлении $\langle 010 \rangle$ из-за анизотропии механических свойств кристаллов ПА происходит значительно легче, чем в перпендикулярных направлениях.⁸⁸ Так, установлено, что механические характеристики при растяжении кристалла ПА вдоль оси $\langle 010 \rangle$ ниже механических характеристик при растяжении вдоль осей $\langle 100 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$. Однако известно, что под действием как внешних сил, так и давления газов, находящихся в микротрещинах,¹⁰² последние распространяются в направлении, перпендикулярном направлению действующей силы. Иными словами, рост центра в направлении $\langle 010 \rangle$ вызывается силами, действующими вдоль осей $\langle 100 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$. Можно согласиться со сделанным в работе¹⁰⁰ выводом о том, что имеющихся данных недостаточно для суждения о причинно-следственных связях, реализующихся в процессе роста центра разложения ПА. По-видимому, в концепции ДЦМ роль точечных дефектов при разложении ПА недооценена, а значение дислокаций преувеличено. Отметим, что исходные кристаллы ПА имели поры размером до 100 нм, но их генезис не определен, а распределение пор по размерам и эволюция этого распределения при разложении ПА не охарактеризованы.

Для более глубокого изучения роли дефектов в процессе разложения ПА (и других твердых ВВ и окислителей) необходимо изучать формирование и эволюцию распределения вакансионных пор, имеющих размеры в пределах 1–10 нм, применяя, например, методы спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H, ¹⁵N или ¹²⁹Xe (см.^{103–105}). Так, спектроскопия ЯМР на ядрах распространенного природного изотопа ¹⁴N может быть доведена до уровня, позволяющего использовать ее в химии и материаловедении.¹⁰⁵

Данные, полученные при изучении разложения ПА, свидетельствуют о существенной роли кинетических и диффузионных факторов, обмена с внешней средой, особенностей кристаллической структуры ПА в локализации реакции термического разложения. На основе исследования топокинетических закономерностей низкотемпературного разложения кристаллов ПА в зависимости от концентрации добавок и температуры сделан вывод о том, что скорость зарождения центров разложения определяется содержанием примеси ионов ClO_3^- и концентрацией свободных протонов, а скорость роста центров разложения практически не зависит от введения добавки.¹⁰⁰ Предложен механизм образования и роста центров разложения ПА.⁹⁹ Предполагается, что возникновение пространственных и пространственно-временных ДС стимулируется явлениями, обусловленными давлением газообразных продуктов реакции. С использованием простейшей модели, учитывающей диффузию хлорной кислоты, получено уравнение для скорости распространения (мкм·мин⁻¹) реакционного фронта

$$u \approx 10^{12.4} \exp\left(-\frac{128\,000}{RT}\right),$$

причем расчетные значения продвижения фронта оказались близки к наблюдаемым «медленным» скоростям.

4. Гексанитрогексаазиовюрцитан

В последнее время объектом интенсивных исследований во многих странах мира является гексанитрогексаазиовюрцитан (ГНИВ), впервые полученный в США в 1987 г. Это энергоемкое соединение класса каркасных полинитраминонов, представляющее практический интерес как мощное ВВ и компонент ТРТ.¹⁰⁶ Каркасная структура ГНИВ

обуславливает высокие плотность и энтальпию образования ($\Delta H_f = 416 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), а также наличие структурных напряжений. Методами рентгеноструктурного анализа, спектроскопии и квантово-химическими расчетами установлено,¹⁰⁷ что в кристаллах нитраминов нарушается принцип плотной упаковки. Особенность молекул полинитраминов заключается в возможности орбитального взаимодействия неподеленных электронных пар атомов азота аминных групп. Многообразие взаимодействий неподеленных электронных пар в молекулах конформеров полностью соответствует многообразию известных полиморфов в циклических и каркасных нитраминах. Наивысшее значение плотности ($d = 2.062 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) имеют кристаллы ϵ -фазы.

Механизм термического разложения ГНИВ пока не установлен, а данные о кинетике и составе газообразных продуктов его разложения противоречивы.^{108–112} Кинетические параметры разложения ГНИВ имеют заметный разброс (рис. 5). Детальному изучению термического разложения ряда образцов α -, β -, γ - и ϵ -полиморфов в твердой фазе и ϵ -фазы в растворе методами термогравиметрии, манометрии, ИК-спектроскопии и оптической микроскопии посвящены работы^{108, 109}. Показано, что разложение кристаллического ГНИВ — это чисто твердофазный процесс, характеризующийся самоускорением, которое объясняется зарождением и развитием реакционных центров. Разложению предшествуют фазовые переходы $\alpha \rightarrow \gamma$, $\beta \rightarrow \gamma$ и $\epsilon \rightarrow \gamma$. Переход $\epsilon \rightarrow \gamma$ происходит в области $180–220^\circ\text{C}$ и имеет эндотермический характер.¹⁰⁶ Термическая стабильность ГНИВ зависит от исходного полиморфного состояния и изменяется в ряду $\alpha < \beta < \gamma < \epsilon$. Кинетические параметры разложения конкретных образцов зависят от размеров, распределения по размерам и морфологии кристаллов. В молекуле твердого продукта разложения ϵ -фазы при температурах до 210°C остается одна из шести нитрогрупп. Твердый продукт состоит из прозрачных микропористых частиц, размеры которых соответствуют размерам исходных кристаллов. При нагревании твердого продукта до 600°C остается твердый остаток сетчатой структуры, состоящий в основном из углерода и азота.

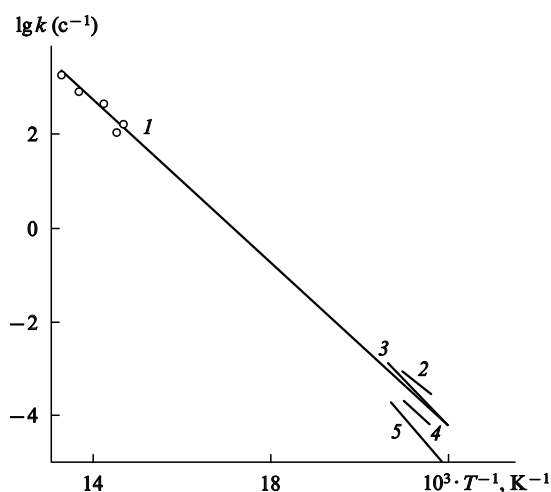


Рис. 5. Температурная зависимость констант скорости разложения ГНИВ.

1 — константы скорости ведущей стадии горения (точки), рассчитанные по модели горения Я.Б.Зельдовича для реакции первого порядка;¹⁰⁶ 2 — константы скорости, определенные по изменению интенсивности валентных колебаний нитрогруппы в ИК-спектре;¹¹⁰ 3–5 — константы скорости изменения массы.^{108, 110}

5. Нитроцеллюлоза

Нитроцеллюлоза имеет довольно сложную структуру и представляет собой полимер, имеющий некоторое распределение три-, ди- и моонитратных звеньев по полимерной цепи, при этом нитрогруппы могут быть связаны как с первичным, так и с вторичными атомами углерода мономерного звена. Разработан способ оценки структурной неоднородности нитроцеллюлозы.¹¹³

Процесс разложения нитроцеллюлозы включает несколько параллельных и последовательных реакций: начальный разрыв связи $\text{O}—\text{NO}_2$, окислительно-восстановительное взаимодействие оксида и диоксида азота с макрорадикалами, образующимися при разложении нитроцеллюлозы, гидролиз нитратных и глюкозидных групп и т.д. Однако механизм разложения полностью не установлен. В ранних исследованиях, выполненных в 1950–1960-е годы, разложение нитроцеллюлозы изучали, используя методы формальной кинетики: по общему газовыделению, убыли массы образца и образованию так называемых «конденсирующихся» и «трудно конденсирующихся» газов.^{114–117} Состав газообразных продуктов на начальной стадии распада нитроцеллюлозы, оцененный косвенно в исследованиях^{116, 117}, не согласуется с данными, полученными позднее с помощью метода масс-спектрометрии.¹¹⁸ Авторы работ^{116, 117} отмечали, что их выводы о механизме разложения нитроцеллюлозы имеют характер предположений, а количественные данные (значения E_a , k_0) нельзя непосредственно использовать для расчета кинетических параметров отдельных стадий. В работе¹¹⁹ приведены результаты исследования разложения нитроцеллюлозы, полученные методом ИК-спектроскопии, но заключения о соотношении реакционной способности первичных и вторичных групп ONO_2 в ди- и тринитратных звеньях при этом не сделано.

Применение комплекса методик позволило детализировать механизм разложения и найти константу скорости начальной стадии.^{120–122} В работе¹²⁰ с помощью УФ- и ИК-спектроскопии, гравиметрического и фотометрического методов, газовой и гелипроникающей хроматографии изучено термическое разложение нитроцеллюлозы со степенью нитрации 2.7 и показано, что начальной стадией является разрыв связи $\text{O}—\text{NO}_2$, расположенной у одного из вторичных атомов углерода в тринитратном звене. Температурные зависимости константы скорости убыли вторичных нитратных групп тринитратного звена (по данным ИК-спектроскопии) в проточной системе и константы скорости образования NO и NO_2 (по данным УФ-спектроскопии) в закрытой системе (при $mV^{-1} \leq 5 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) описываются уравнением Аррениуса с одинаковыми значениями параметров ($E_a = 149 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $k_0 = 13.9 \text{ с}^{-1}$). Кинетика и механизм последующих за начальной стадией превращений нитроцеллюлозы во многом определяются условиями отвода газообразных продуктов. Методом ЭПР исследовано термическое разложение нитроцеллюлозы в инертной проточной среде¹²¹ и обнаружено накопление свободных иминоксильных радикалов на начальном этапе. Это свидетельствует о наличии в механизме разложения стадии образования нитрозосоединения, затем изомеризующегося в оксим, который легко распадается с образованием иминоксильного радикала.

В работе¹²³ найдено среднее число разрывов полимерной цепи нитроцеллюлозы при разложении, но без учета изменения молекулярной массы. Позднее определяли изменение молекулярно-массового распределения (ММР) макромолекул при разложении нитроцеллюлозы.^{120, 122} Условия отвода газообразных продуктов из реакционного объема отражаются на характере изменения ММР при термическом разложении нитроцеллюлозы. В проточной системе проис-

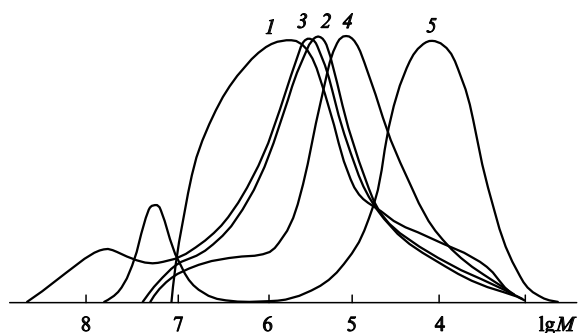


Рис. 6. Изменение ММР макромолекул при термическом разложении нитроцеллюлозы в закрытой системе при $mV^{-1} = 0.02 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ и $T = 373 \text{ К}$.¹²²

Время разложения, ч: 1 — 0, 2 — 48, 3 — 104, 4 — 612, 5 — 1096; M — молекулярная масса нитроцеллюлозы.

ходит сужение ММР за счет разрыва цепей с большой молекулярной массой. Образовавшиеся при этом концевые макрорадикалы частично рекомбинируют в пределах одной клетки. Однако в целом наблюдается уменьшение молекулярной массы нитроцеллюлозы за счет выделения газообразных продуктов. В случае закрытой системы происходит расширение ММР (рис. 6). В этих условиях образуются срединные макрорадикалы, при рекомбинации которых появляются макромолекулы с молекулярной массой, большей, чем у исходной нитроцеллюлозы.

III. Сетчатые полимеры как связующие твердых ракетных топлив

Твердое ракетное топливо можно представить как композитный материал, состоящий из полимерного связующего, вводимого в количестве 10–20 мас.%, основой которого обычно является редко сшитый сетчатый полимер. В последнем распределены частицы окислителя и металла заданной дисперсности. Состав ТРТ определяется требованиями к его удельному импульсу, деформационно-прочностным свойствам, скорости горения и ее зависимости от давления. Перспективным направлением является создание связующих с повышенными адгезионными свойствами (см.¹²⁴).[†]

1. Структура сетчатых полимеров

Сетчатый полимер можно представить как систему, состоящую из двух подсистем — молекулярной и свободного объема. Каждая из подсистем имеет сложную многоуровневую структуру.¹⁴ Химический уровень структуры сетчатых полимеров определяется строением мономерного звена. Топологический уровень структуры сетчатых полимеров, абстрагируясь от их химического состава, отражает связанность сетчатой структуры. Характеристикой топологической структуры сетчатых полимеров является ММР ее элементов: межузловых цепей, «подвесок» (цепи, соединенные с сеткой

только одним концом), циклов (цепи, оба конца которых присоединены к одному и тому же узлу) и свободных цепей. Помимо стабильных химических узлов разветвления в сетчатых полимерах имеются лабильные физические узлы («зацепления»). Природа узлов физической сетки и ее роль в динамике макромолекул достаточно подробно обсуждены в обзорах^{126, 127}.

На свойства материала сильно влияет явление самоорганизации на надмолекулярном уровне.¹²⁸ Этот уровень структуры сетчатых полимеров характеризуется наличием как густо сшитых, так и более рыхлых доменов размерами от нескольких нанометров и больше. Формирование микрогетерогенности в сетчатых полимерах может быть обусловлено рядом причин, в том числе и диффузионно-кинетическими.

Основные эксплуатационные характеристики сетчатых полимеров, включая стабильность и деформационно-прочностные характеристики, зависят не только от химического, топологического и надмолекулярного уровней молекулярной подсистемы, но и от структуры подсистемы свободного объема. Для характеристики распределения пор в сетчатых полимерах и других материалах с размером пор от нескольких десятых долей нанометра до нескольких нанометров может быть использован метод аннигиляции позитронов или метод ЯМР, если зондом является гиперполяризованный ¹²⁹Xe или вода.^{129–131}

Такие характеристики топологической структуры, как концентрация сшивок и средняя молекулярная масса межузловых цепей, связаны с модулем упругости сетчатого полимера известным соотношением. Прямые методы изучения надмолекулярного дизайна полимеров, в том числе и сетчатых, отсутствуют. Предпринято несколько попыток построения супрамолекулярных моделей линейных полимеров.⁹ В работе¹³² приведен ряд примеров, иллюстрирующих несостоятельность традиционных представлений о некристаллической фазе линейных полимеров как высокомолекулярной флуктуационно-гомогенной жидкости, и предложена каркасно-мицеллярная модель структурной организации этой фазы. При поиске связей между структурой и свойствами стеклообразных полимеров используют принципы синергетики неравновесных систем и фрактальный анализ.¹³³ В качестве модели структуры рассматривают рыхло упакованную матрицу, в которой роль сшивок играет кластерная сетка зацеплений из плотно упакованных сегментов.

Влияние наполнителей на полимеры проявляется в изменении физико-механических, структурных, термодинамических и химических свойств связующего композитов.^{13, 134, 135} Между полимерным связующим и дисперсным наполнителем возникают адсорбционные связи, которые по прочности занимают промежуточное положение между межузловыми и химическими связями. Частицы наполнителя действуют как полифункциональные узлы; количество «связанного» связующего может быть больше 40% от его массы. Снижение молекулярной подвижности эластомера при введении наполнителя обнаруживается методом ЯМР.^{135, 136} Разработана методика определения с помощью ЯМР структуры сетки в наполненных эластомерах,¹³⁵ позволяющая найти суммарную концентрацию физических и химических узлов, долю полимера в малоподвижном адсорбционном слое на границе раздела полимер–наполнитель, а также долю топологических узлов, которые образованы полимерными цепями, находящимися между частицами наполнителя (рис. 7).

Молекулярно-массовое распределение — важная структурная характеристика сетчатых полимеров. В основе методов определения ММР линейных полимеров лежит анализ свойств их разбавленных растворов. Для многих полимеров, которые не могут быть переведены в раствор, ММР этими методами невозможно оценить. Методы, основанные на

[†] В отличие от ТРТ связующим ПКМ является, как правило, линейный полимер, в котором содержится 30–40 мас.% армирующих волокон (или минерального наполнителя), антипирена и других добавок.¹³ Основными эксплуатационными характеристиками ПКМ являются повышенные прочность, жесткость, ударная вязкость и негорючесть. Свойства ПКМ определяются областью их использования.^{12, 13} Так, ПКМ, предназначенные для применения в авиации, должны иметь теплостойкость, равную 300–400°C, а устойчивость — не менее 500–520°C.¹²⁵ Основы создания ПКМ с требуемым комплексом свойств рассмотрены в работе¹³.

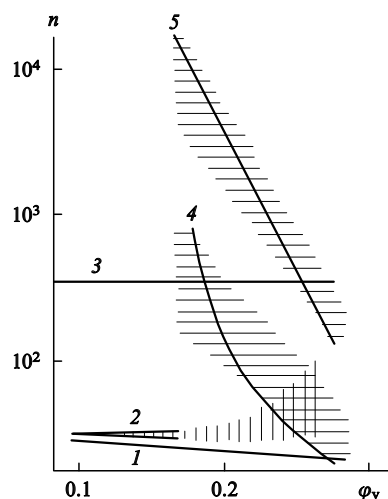


Рис. 7. Зависимость числа звеньев (n) между узлами от объемной степени наполнения ϕ_v в смесях полидиметилсилоксана и аэро-сила.¹³⁵

1 — суммарное число звеньев; 2 — вклад от препятствий, создаваемых наполнителем; 3 — вклад от физических узлов; 4 — вклад от адсорбционных узлов; 5 — вклад от химических узлов.

деструкции таких полимеров,¹³⁷ не нашли практического применения из-за их трудоемкости, а также потому, что они являются разрушающими. В связи с этим в последнее время предпринимают попытки использовать для определения ММР релаксационные свойства полимера, поскольку спектр времен релаксации связан с ММР.^{16–19, 138–141}

Исследовать кинетику и механизм разложения сетчатых полимеров и ТРТ на их основе необходимо для решения двух задач: прогнозирования и регулирования сроков службы изделий из этих материалов, а также для математического моделирования процессов их горения. Срок службы изделий обычно зависит от уровня деформационно-прочностных свойств сетчатых полимеров и ТРТ, и для его определения нужны данные о кинетике и механизме изменения топологической и надмолекулярной структур сетчатых полимеров, адгезионных характеристик ТРТ. Для математического моделирования горения ТРТ требуются данные о кинетике и механизме его термического разложения.

2. Молекулярное разрушение сетчатых полимеров

Разрушение полимеров определяется совокупностью химических и физических превращений под действием температуры, механических напряжений, агрессивных сред (воды, кислот, щелочей, кислорода, озона и др.), различных излучений (фото-, радиационное, лазерное, космическое).^{9, 142} На практике полимерные материалы подвергаются одновременно воздействию нескольких факторов. Сложность изучения химических процессов разрушения обусловлена разнообразием механизмов и активных частиц (радикалов, ионов, неустойчивых молекул), ответственных за развитие указанных процессов. При деструкции линейных полимеров ведущую роль играют радикальные и радикально-цепные механизмы, ионные механизмы имеют значение при деструкции в кислотно-щелочных средах, в присутствии сильных окислителей, а молекулярные механизмы мало распространены.⁹

Механизм термической деструкции сетчатых полимеров в значительной степени аналогичен механизму деструкции соответствующих линейных полимеров. Так, радикально-цепной механизм деструкции сетчатых полимеров состоит из тех же элементарных стадий, что и механизм деструкции

линейных полимеров: иницирование, продолжение, передача и обрыв цепи. Деструкция сетчатых полимеров по молекулярному механизму обычно включает сравнительно небольшое число элементарных стадий. Поэтому для изучения кинетики их деструкции и определения истинных констант скорости элементарных стадий можно использовать методы формальной кинетики. Математический аппарат, разработанный для анализа кинетических кривых в случае радикально-цепного механизма деструкции линейных полимеров,¹⁴³ с некоторыми изменениями может быть применен для сетчатых полимеров. При анализе кинетических данных в случае молекулярного механизма деструкции должно быть учтено, что каждый акт выделения летучих продуктов (изменения массы образца) требует двух актов деструкции межузловой цепи.

Как правило, на практике при исследовании термической деструкции сетчатых полимеров применяют не формально-кинетические, а более простые методы: термогравиметрию и дифференциальный термический анализ в динамическом режиме нагрева.^{144, 145} При этом в предположении простого одностадийного механизма деструкции по данным эксперимента нередко вместо энергии активации E_a определяют и используют для характеристики термической стабильности такие эмпирические параметры, как температуру начала деструкции, температуру максимальной скорости потери массы образца, интегральную температуру процесса разложения.

Результаты исследования эволюции характеристик топологической структуры (например, концентрации сшивок, ММР межузловых цепей) могут быть использованы для определения истинных констант скорости деструкции. Однако при этом необходимо учитывать, что одновременно с разрывом цепей может протекать процесс их сшивания.

Важным фактором, влияющим на скорость химических реакций полимеров, является действие механических напряжений.^{15, 142} Во многих случаях оно вызывает изменение реакционной способности деформированных макромолекул: напряжения влияют на кинетику реакций, при протекании которых меняется геометрия реакционного центра.¹⁵ Если это изменение имеет тот же характер, что и самопроизвольное изменение при реакции, то наблюдается ускорение процесса, в противном случае происходит его замедление. Напряжения растяжения приводят к активации связи С—Н в процессах, сопровождающихся отрывом атома водорода.¹⁵ При изменении гибридизации одного атома основной цепи константа скорости при наличии напряжения k_σ связана с константой скорости той же элементарной стадии k в отсутствие напряжения соотношением

$$k_\sigma = k \exp[\gamma\sigma(RT)^{-1}],$$

в котором коэффициент чувствительности реакции γ к напряжению можно рассматривать как произведение двух независимых коэффициентов $\gamma = \gamma_a \beta$. Значение коэффициента γ_a зависит от энергоемкости структурного фрагмента, испытывающего воздействие напряжения, и степени изменения этого фрагмента в переходном состоянии; знак γ_a определяется видом напряжения (растягивающее или сжимающее) и характером перестройки ($sp^3 \rightarrow sp^2$ или $sp^2 \rightarrow sp^3$). Коэффициент β зависит от неравномерности распределения нагрузки по связям. При химических реакциях, сопровождающихся перегибридизацией двух соседних атомов углерода $sp^2 \rightarrow sp^3$ (например, при присоединении к двойной связи основной макроцепи), растягивающие напряжения ускоряют процесс присоединения любых реагентов к *trans*-С=С-связи, а в случае *cis*-изомера — лишь тех реагентов, которые имеют координату реакции $\delta^\ddagger > 0.68$. При $\delta^\ddagger < 0.68$ растяжение замедляет реакцию. Противоположный эффект вызывают напряжения сжатия.

Чувствительность скорости реакции к механическим напряжениям можно использовать для изучения механизма химического процесса и определения констант элементарных реакций.¹⁴² Влияние напряжений на кинетику реакций обнаруживается не только при внешнем механическом воздействии, но и при наличии внутренних структурных напряжений, например в полимерных композитах, в набухших сетчатых полимерах и др.

3. Кинетические закономерности разложения сшитых полимеров

Кинетические закономерности разложения сшитых полимеров наиболее детально изучены для полиуретанов (ПУ).^{16–24, 26, 27} Редко сшитые ПУ обладают рядом ценных эксплуатационных свойств, присущих эластомерам, но имеют существенный недостаток — сравнительно легко разрушаются при повышенных температурах.

Большое число работ посвящено изучению термического разложения линейных ПУ и модельных низкомолекулярных уретанов. Основное внимание при изучении деградации линейных ПУ уделялось анализу продуктов реакции, и лишь небольшая часть работ посвящена изучению кинетики процесса. Установлено, что у линейных ПУ наименее стабильна уретановая группа, разложение которой происходит путем диссоциации на исходные спирт и изоцианат или через образование и распад промежуточного циклического комплекса (по молекулярному или по квазионному механизму).^{146–148} В случае линейных ПУ и низкомолекулярных уретанов образуются одни и те же продукты,^{149–151} но данные по кинетике деградации линейных ПУ носят несистематический характер: параметры уравнения Аррениуса определяли, как правило, по константам скорости, измеренным при трех–четырех температурах, а влияние химического строения на термическую стабильность характеризовали на основе результатов, полученных лишь при одной температуре.

Изучение кинетики деградации редко сшитых ПУ калориметрическим и гравиметрическим методами показало, что E_a и k_0 процесса зависят от условий синтеза образцов (температуры, наличия катализатора, растворителя).^{20, 21, 26, 27, 152} Это объясняется наличием ассоциатов реагентов, которое при синтезе ПУ, протекающем с участием катализатора и при сравнительно низких температурах, приводит к образованию неравновесных сетчатых структур с напряженными связями. Исследование эволюции структурных характеристик при деградации сетчатых ПУ стало возможным благодаря применению современных методик определения ММР золь-фракции.^{21, 27} ММР межзловых цепей^{16–20} и микрогетерогенности редко сшитых полимеров.²²

Эволюция ММР золь-фракции в процессе термической деградации редко сшитых ПУ изучена методом гель-проникающей хроматографии.^{21, 27} Молекулярно-массовое распределение золь-фракции представляет собой тримодальную функцию с пиками низкомолекулярной части золя при $M \approx 300$ и 600 и пиком «полимерной» части золя с максимумом при $M \approx 10^4$ (рис. 8). Показано, что местом наиболее вероятных разрывов является уретановая группа вблизи узла сетки, а ММР «полимерного пика» золь-фракции является отражением ММР межзловых цепей в сетке ПУ. Результаты компьютерного моделирования показали,^{27, 153} что реакционная способность наименее стабильной (уретановой) функциональной группы зависит от ее месторасположения в полимерной цепи. Формирование узла сетки на основе 1,1,1-триметилпропана приводит к существенной деформации уретановых групп, расположенных вблизи узла сетки. Вследствие стерических ограничений на размещение трех громоздких диизоцианатных фрагментов в узле сетки происходит образование уретановых групп с менее стабильными напря-

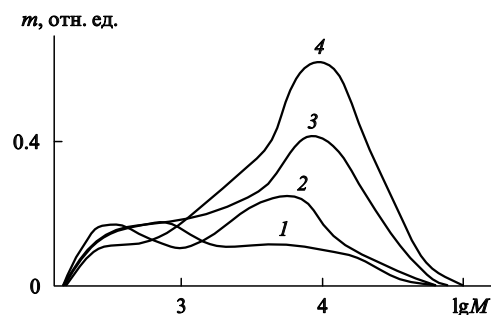


Рис. 8. Молекулярно-массовое распределение золь-фракции при термической деградации сшитого полиуретана при 393 К в вакууме.^{21, 27}

Количество золь-фракции в исходном образце 2.89 мас.%, исходная плотность сетки $2.13 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$. Время деградации, сут: 1 — 0, 2 — 8, 3 — 15, 4 — 35; M — молекулярная масса золь-фракции.

женными связями по сравнению с уретановыми группами линейных участков цепей. Таким образом, на начальной стадии деградации сшитых ПУ происходит преимущественно разрыв уретановых групп, расположенных вблизи узлов сетки.

Разработана теория, связывающая молекулярную подвижность межзловых цепей редко сшитых полимеров с функцией ММР этих цепей.^{18, 24} С помощью метода ЯМР изучена^{17–20, 24} эволюция ММР межзловых цепей при термической деградации сшитых ПУ. Полученные результаты иллюстрирует рис. 9. Видно, что уже в самом начале процесса происходит переход от унимодального к более широкому бимодальному ММР, появляются не только более длинные межзловые цепи, но и некоторое количество коротких цепей, т.е. наряду с разрывом сшивок идет процесс сшивания. Самые длинные межзловые цепи наименее ста-

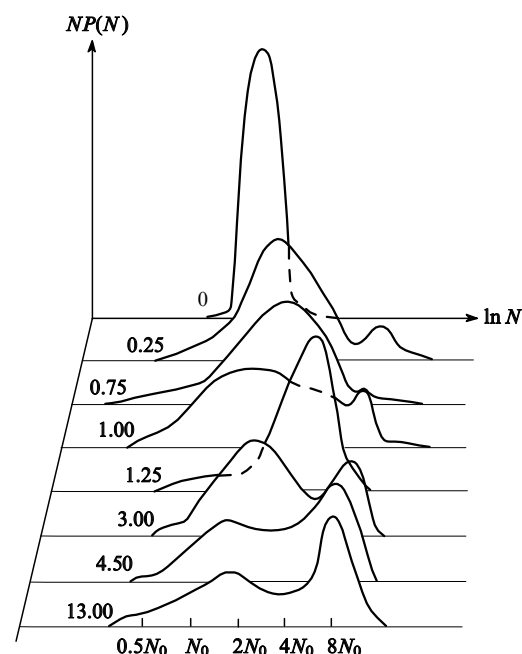


Рис. 9. Молекулярно-массовое распределение межзловых цепей при термической деградации сшитого полиуретана при 498 К в вакууме.¹⁹

Числа на кривых — время деградации, ч; N_0 — средняя длина межзловой цепи в исходном образце.

бильны, что, по-видимому, обусловлено микрогетерогенным характером надмолекулярной структуры редко сшитых ПУ.²²

Исследование эволюции функции ММР межузловых цепей редко сшитых ПУ под действием постоянного растягивающего напряжения или деформации показало,^{17,19} что в этом случае изменение сетчатой структуры происходит задолго до макроскопического разрушения образца, причем это изменение происходит так же, как и при термической деструкции (рис. 10). Установлено различие в характере изменения ММР межузловых цепей при постоянных значениях напряжения и деформации. Полученные результаты помогли выявить механизм разрушения нагруженных эластомеров, относительно которого в литературе имеются противоположные мнения.^{9, 142, 154, 155}

Рассмотренный выше неразрушающий метод изучения эволюции функции ММР межузловых цепей в ходе деструкции эластомеров под действием температуры, напряжений и деформаций, который важен для количественного определения накопленной поврежденности, пока, однако, не получил распространения в практике исследования ТРТ.

Достаточно подробно изучены кинетические закономерности деструкции трех густо сшитых полимеров: диметакрилата триэтиленгликоля (ДМАТГ), сшитого и «сверхсшитого» полистиролов (СПС) и полиэпоксидина (ПЭА).^{23–26, 29, 30}

Для ДМАТГ характерна микрогетерогенная надмолекулярная структура, образованная густо сшитыми «зернами». Зерна распределены в матрице, содержащей большое число дефектов. Деструкция ДМАТГ изучена методами ЯМР и гравиметрии.^{23–26} Кинетические закономерности деструкции зависят от начальной конверсии образца (G_0) и резко изменяются при $G_0 = G_m$ (G_m — конверсия, при которой густо сшитые зерна начинают соприкасаться, и полимер становится монолитным). При деструкции образцов с $G_0 < G_m$ разрываются слабые напряженные связи матрицы, а также уменьшается суммарная масса зерен, но без изменения плотности сшивок. Механизм этого процесса — радикально-цепной с частичным образованием новых сшивок. При $G_0 > G_m$ деструкция протекает по молекулярному механизму (путем распада эфирных групп ДМАТГ с образованием полиметакрилового ангидрида).

Характер развития деструкции образцов ПЭА и СПС зависит от концентрации сшивок.^{29, 30} При их относительно небольшой концентрации деструкция идет по механизму радикально-цепной деполимеризации, а в случае более сши-

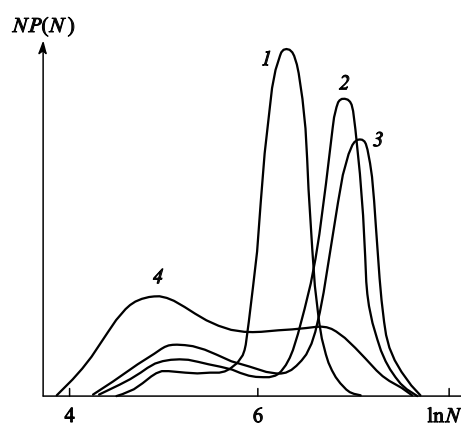


Рис. 10. Функция ММР межузловых цепей сшитого ПУ после выдержки образца при 300 К в течение 21 сут. при постоянном растягивающем напряжении σ .¹⁷
 σ , МПа: 1 — 0, 2 — 0.75, 3 — 1.0, 4 — 1.25.

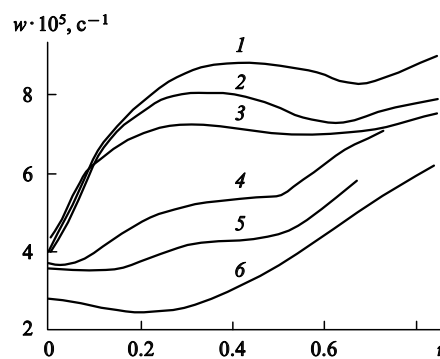


Рис. 11. Зависимости удельной скорости изменения массы (w) при деструкции образцов сшитого полистирола от глубины разложения η при 613 К в вакууме.³⁰
Исходная густота сшивки, %: 1 — 11, 2 — 17, 3 — 25, 4 — 43, 5 — 66, 6 — 100.

тых образцов — по молекулярному механизму. Показано, что деструкция образцов СПС с густотой сшивки $> 40\%$ протекает по более сложному закону и с существенно меньшими скоростями, чем в случае менее сшитых образцов (рис. 11). Наличие у сверхсшитых СПС напряженных фрагментов сетки отражается на форме начальных участков графиков зависимости удельной скорости деструкции от степени деструкции. Повышение термической стабильности у более густых сеток можно объяснить уменьшением вероятности зарождения и ростом вероятности обрыва кинетической цепи радикально-цепной деполимеризации у коротких и, следовательно, малоподвижных межузловых цепей. Ингибирующее действие фуллеренов на деструкцию этих образцов подтверждает радикально-цепной механизм деструкции сшитых сетчатых полимеров с густотой сшивки $< 40\%$.

Образование сетчатых полимеров обычно сопровождается заметной реакционной усадкой, так что в ряде случаев в результате получают сетчатые полимеры с высоким значением избыточного неравновесного свободного объема, а иногда возникают дефекты в виде микропор и трещин. Величина избыточного свободного объема и, в частности, функция его распределения по n -дефектам, кластерам и микрополостям, а также характер распределения свободного объема по толщине образца отражаются на кинетических закономерностях деструкции ПЭА.^{31, 156}

Изучение деструкции полимерных композитных материалов на основе линейных полимеров обычно проводят методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа в динамическом режиме нагрева, причем при обработке результатов исследования нередко предполагают простую одностадийную кинетику, поэтому полученные данные и выводы, как правило, носят качественный характер. Очевидно, что причинами нередко отмечаемой противоречивости результатов многих работ по термической и окислительной деструкции ПКМ являются различия в методах их получения и методиках эксперимента.¹⁵⁷

Сравнительно мало работ посвящено изучению деструкции наполненных полимеров на основе сетчатых полимеров. Установлено,^{28, 31} что кинетика их разложения заметно отличается от кинетики разложения связующего и зависит от типа используемого наполнителя (рис. 12). Увеличение скорости разложения в присутствии химически инертных наполнителей не может быть объяснено химическим взаимодействием связующего и наполнителя. Увеличение скорости разложения связующего в композите можно объяснить действием внутренних напряжений, величина которых зависит от типа наполнителя, прочности адгезии наполнителя и связующего,

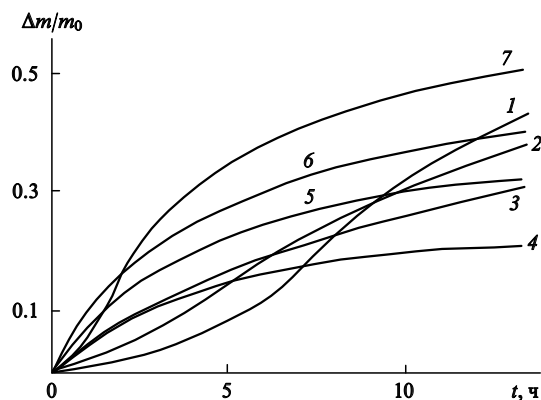


Рис. 12. Кинетические кривые относительного изменения массы $\Delta m/m_0$ при деструкции образцов ПЭА при 543 К в вакууме.^{28, 31} 1–3 — без наполнителя, 4–7 — с наполнителем, 1 — частицы размерами 1–2 мм, 2 — пленка толщиной 0.2 мм, 3 — частицы размерами 0.09–0.16 мм; наполнитель: 4 — борное волокно, 5 — органическое волокно, 6 — стекловолокно, 7 — углеволокно.

и различия их коэффициентов термического расширения. Должны быть также приняты во внимание остаточные усадочные напряжения, поскольку образование сетчатых полимеров обычно сопровождается заметной усадкой. Для определения внутренних напряжений в полимерах и полимерных композитах разработана методика на основе метода импульсного ЯКР.¹⁵⁸

Густо сшитые полимеры можно рассматривать как модельные системы, позволяющие наиболее отчетливо выявить влияние на термическую стабильность сетчатых полимеров таких факторов, как микрогетерогенность, ограничение молекулярной подвижности связующего с ростом густоты сшивок, величина и распределение избыточного свободного объема по элементам его структуры, наличие напряжений в связующем, обусловленных различием коэффициентов термического расширения связующего и наполнителя.

4. Влияние продуктов разложения окислителей твердых ракетных топлив на деструкцию полимерного связующего

Часто окислитель или какой-либо другой компонент ТРТ разлагается с большей скоростью, чем связующее. При этом продукты разложения данного компонента взаимодействуют со связующим. Кинетика и механизм этого взаимодействия зависят от природы продуктов разложения окислителя и типа полимерного связующего. Наиболее подробно изучено окисление линейных полимеров под действием кислорода.^{9, 15} В монографии¹⁵ описаны особенности окислительной деструкции линейных полимеров, рассмотрены надмолекулярные и конформационные эффекты в кинетике окисления ориентированных полиолефинов, показано, как изменяются структура и свойства полимеров под нагрузкой, проанализированы закономерности деструкции при одновременном воздействии на полимер механических напряжений и агрессивных сред. Большинство многочисленных исследований озонного старения деформированных сшитых каучуков (на основе натурального каучука, полиизопрена, полибутадиена, сополимеров бутадиена со стиролом или с акрилонитрилом и др.) имеет прикладной характер и сводится в основном к оценке трещинообразования и измерению времени до разрыва образца (библиографию этих работ см. в монографии¹⁵). Явление критической деформации, наблюдаемое при озонной деструкции эластомеров (максимальная скорость роста трещин и минимальная дол-

говечность образцов при деформации растяжением $\sim 20\%$), объясняется¹⁵ изменением реакционной способности напряженной $C=C$ -связи.

Кинетика и механизм окислительной деструкции эластомеров, используемых как связующее в ТРТ, практически не исследованы. Так, цикл исследований окислительной деструкции полиуретанового эластомера на основе полибутадиена с концевыми гидроксильными группами и диизоцианата направлен на решение утилитарных задач — выявление причин охрупчивания эластомера и неподчинение экспериментальных данных, полученных при ускоренном старении при повышенной температуре, уравнению Аррениуса.^{159–163} С помощью комплекса методик (ЯМР и ИК-спектроскопии, гелпроникающей хроматографии, измерений поглощения кислорода) количественно изучена температурная зависимость продуктов окисления упомянутого эластомера как не содержащего, так и содержащего антиокислитель.¹⁶² В состаренных образцах обнаружена динамическая и химическая гетерогенность (размером ~ 20 нм). Основными кислородсодержащими продуктами являются спирты ($\sim 60\%$). Обнаружены эфирные и кислотные группы, но кетоны не обнаружены. Показано, что наряду с разрывом происходит сшивание макромолекул. Содержание геля в ходе окисления повышается с 60 до 90%, причем плотность сшивок в геле существенно увеличивается, а молекулярная масса золя уменьшается. Тем не менее причина образования сшивок в работе не установлена. Возможно, что это явление обусловлено радикально-цепной полимеризацией полибутадиенового фрагмента по двойным связям.¹⁵²

Несомненно, что продуктами разложения окислителей ТРТ, активно взаимодействующими с полимерным связующим, являются оксиды азота и хлора, хлорная и азотная кислоты. Изучение взаимодействия оксидов азота и азотной кислоты с низкомолекулярными органическими веществами и полимерами проводили главным образом в связи с изучением кинетики и механизма нитрования органических веществ.^{164–168} Показано, что нитрование ароматических соединений является ионным, а парафиновых углеводородов — свободно-радикальным процессом, инициированным диоксидом азота. По данным работы¹⁶⁸ нитрование целлюлозы происходит только под действием псевдоформы азотной кислоты (HONO_2), присутствующей при концентрации $\text{HNO}_3 > 70\%$. При концентрации до 60% HNO_3 находится в виде тригидрата, оказывающего на целлюлозу окислительно-деструктивное действие. Окисление декана диоксидом азота в жидкой фазе протекает по механизму вырожденно-разветвленной цепной реакции.¹⁶⁹ В газовой фазе окисление глиоксаля диоксидом азота имеет радикально-цепной механизм.¹⁷⁰

Исследование влияния оксидов азота на полимеры проводили в основном в связи с проблемой сохранения эксплуатационных характеристик полимерных материалов в условиях действия окружающей среды (см. обзор¹⁷¹ и приведенную в нем библиографию). Деструкцию полимеров разных классов в атмосфере NO , NO_2 и его димера, как правило, изучали на феноменологическом уровне, без определения констант скорости и параметров уравнения Аррениуса. Показано, что при температурах, близких к комнатной, NO_2 может отрывать лабильные атомы водорода от полимера с образованием боковых нитро- и нитритных групп. Эти процессы сопровождаются разрывами основной цепи макромолекул. Диоксид азота может также присоединяться к двойным связям карбоцепных полимеров, при этом в системе зарождаются макрорадикалы, и тем самым инициируются свободно-радикальные процессы старения полимера. Макромолекулы полиизопрена и полибутадиена под действием диоксида азота не только деструктируются, но и сшиваются. При повышенных температурах ($T \geq 373$ К)

NO_2 реагирует и с менее подвижными связями С—Н метиленовых групп. Взаимодействуя с образующимися алкильными, алкоксильными и пероксидными макрорадикалами, NO_2 может ингибировать свободно-радикальные превращения полимеров, при этом образуются макромолекулярные продукты с различной термической стабильностью.

Монооксид азота значительно менее активен, чем его диоксид. Он не способен отрывать от органических соединений подвижные атомы водорода и присоединяться к изолированным двойным связям с образованием свободных радикалов при температурах, близких к комнатной. Являясь эффективным акцептором свободных радикалов, монооксид азота ингибирует свободно-радикальные процессы.

Исследованию окисления полимеров продуктами разложения перхлората аммония посвящено мало работ, причем все они выполнены на феноменологическом уровне.^{172–174} Показано, что при высоких температурах окислительный пиролиз полимера (полиметилметакрилат, полистирол, бутилкаучук, полиэтилен, каучук СКДН и др.) в парах хлорной кислоты, а также в смеси с ПА становится доминирующим процессом, протекающим с эффективной энергией активации 200–240 кДж·моль⁻¹, т.е. большей, чем при разложении чистого ПА (140 кДж·моль⁻¹). Кинетика и механизм взаимодействия продуктов разложения окислителя со связующим на уровне топологических и надмолекулярных характеристик, его адгезии к наполнителю, влияние напряжений на кинетику и механизм этого взаимодействия до настоящего времени практически не изучены, хотя решение этих проблем, несомненно, необходимо для обоснованного регулирования стабильности ТРТ. Большую роль при этом может иметь применение спектроскопии ЯМР, ИК, ЭПР.^{62, 74, 75} Например, применение двумерной ИК-фурье-спектроскопии позволило изучить такие детали механизма реакции окислительной деструкции сетчатых полимеров, которые нельзя определить с помощью одномерной частотной спектроскопии.⁶² Используя ряд методик, можно изучать эволюцию структурных характеристик наполненных сетчатых полимеров в процессе деструкции связующего с тем, чтобы установить наименее стабильный элемент структуры композита. В частности, при изучении деструкции наполненных сетчатых полимеров перспективно применение метода нанослойной спектроскопии, позволяющего измерять временные интервалы появления различных типов радикалов в нанослоях вещества и устанавливать последовательность во времени элементарных актов химической реакции вплоть до образования молекулярных продуктов.¹⁷⁵ Однако эти методики пока не нашли применения при исследовании наполненных сетчатых полимеров, включая ТРТ.

IV. Математическое моделирование разложения энергетических материалов

1. Моделирование связи строения и реакционной способности

Стратегия развития систем вооружения включает создание новых и совершенствование существующих ЭМ. В работе¹⁷⁶ отмечено, что в связи с повышением требований к эксплуатационным свойствам ЭМ актуальна проблема создания недорогого, эффективного и быстрого метода тестирования разрабатываемых ЭМ. Необходима более совершенная методология скрининга, чтобы избежать проведения дорогостоящих испытаний неподходящих вариантов. Такой скрининг может быть выполнен с применением методов моделирования, которые делятся на две основные категории: 1) классическое молекулярное моделирование методами Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД); 2) кван-

тово-химические расчеты. Последние основаны на фундаментальных принципах квантовой химии, решение уравнений квантовой химии дает полное и точное описание системы атомов. При моделировании методом МД использование реалистических моделей позволяет получить точное описание реакционной динамики больших систем атомов.

Фундаментальным вопросом теоретической химии является установление связи между электронным строением реагирующих частиц и их реакционной способностью, мерой которой является константа скорости элементарной реакции. Методология и расчеты поверхностей потенциальной энергии, динамики и констант скоростей газозофазных реакций развиты в 1970-х годах.

Современный уровень развития теории позволяет проводить квантово-химические расчеты только для простейших ВВ и их моделей.^{177–182} Геометрические параметры молекул в равновесном и переходном состояниях, распределения зарядов на атомах по Малликену и электрические дипольные моменты рассчитаны, например, для простейших нитрамин-^{177, 178} Эти данные, а также их изменения при внутримолекулярных движениях существенны при обсуждении химических свойств соединений. В работе¹⁷⁹ проведен квантово-химический расчет силового поля и проанализированы колебательные спектры ряда нитропроизводных, рассчитаны силовые постоянные валентных колебаний для простейших нитраминов, межъядерные расстояния и спектральные характеристики.

С помощью различных неэмпирических (в том числе многоконфигурационных) методов квантовой химии построены поверхности потенциальной энергии нитрозосоединений в основном и низшем электронных состояниях, а также установлены равновесные геометрические параметры молекул, частоты колебаний, потенциальные функции внутреннего вращения.¹⁸⁰ В работе⁵⁷ рассчитаны структуры нитрозосоединений и найдены значения энергии диссоциации связи Y—NO (Y = C, N, O, S). Значения длин связей и углов динитрамида аммония $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ в газовой фазе определены с привлечением метода молекулярных орбиталей *ab initio*.^{181, 182}

Обоснованные предположения о геометрическом строении переходного состояния реакций термораспада 1,5- и 2,5-замещенных тетразолов, фуразанов и фуросанов отсутствуют, поэтому невозможно применение принципа наименьшего движения.¹⁸³ Так, в работе¹⁸⁴ в качестве индексов реакционной способности использованы параметры основного состояния молекул, которые характеризуют связи гетероцикла, участвующие в процессе термораспада. Найденные корреляционные уравнения согласуются с предположениями авторов статей^{37, 38} о механизме термического разложения тетразолов.

Методы квантовой химии обладают большими вычислительными возможностями и их используют для расчетов свойств конкретных молекул. Существенно меньше внимания уделяется объяснению полученных результатов на основе таких фундаментальных понятий, как химическая связь, структура молекулы и взаимное влияние ее структурных фрагментов. В работе¹⁸⁵ рассмотрена квантово-химическая методика анализа электронной структуры и физико-химических свойств сложных молекул в терминах взаимодействия орбиталей их фрагментов. Такой подход известен,¹⁸⁶ но систематически его не применяли для анализа внутримолекулярных взаимодействий с целью разграничения важнейших механизмов взаимного влияния структурных фрагментов в сложных органических молекулах (индуктивный эффект, сопряжение и т.п.) и изучения их связи с физико-химическими свойствами вещества.

Методы квантовой химии позволяют рассчитать константу скорости той или иной индивидуальной реакции,¹⁸⁷

однако задача обобщения кинетических данных, относящихся к различным классам химических реакций, а также проблема установления корреляции между реакционной способностью реагентов и их структурой и физическими характеристиками остаются нерешенными. В работе¹⁸⁸ описаны две эмпирические модели (модель пересекающихся парабол и модель пересекающихся кривых Морзе) реакций радикального отрыва и показано, что энергия активации таких атомов водорода реакций зависит от десяти факторов. Эти модели позволяют с использованием экспериментальных данных вычислить геометрические характеристики переходного состояния: межатомные расстояния в реакционном центре и углы между связями.¹⁸⁹

В последнее время внимание теоретиков привлечено к исследованию динамики химических реакций в конденсированной фазе. В работах^{190–192} подробно рассмотрены основные подходы, развиваемые в теории жидкофазных реакций: численное моделирование методами Монте-Карло и МД, численное и аналитическое исследование стохастических уравнений Ланжевена, уравнения Фоккера–Планка, кинетического уравнения Боме–Гросса. На примерах расчетов констант скоростей конкретных реакций изомеризации, замещения, присоединения и переноса электрона продемонстрированы возможности и ограничения современных подходов.

Попытка определения E_a реакции диссоциации по ИК-спектрам, используя связь постоянной ангармоничности с энергией диссоциации двухатомных молекул, у которых взаимодействие атомов определяется функцией Морзе, предпринята в работах^{193,194}. Рассчитаны энергии диссоциации связей C–N в CH_3NO_2 и N–N в твердотельном *N*-нитродиметилamine, а также в растворах CCl_4 и CH_3NO_2 .

Работы^{195,196} посвящены более строгому математическому моделированию начальных стадий термического разложения ВВ. Начальные стадии разложения димера 5-нитро-2,4-дигидро-3*H*-1,2,4-триазол-3-она изучены методом функционала плотности.¹⁹⁵ Показано, что выделение CO_2 происходит с $E_a = 369 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, причем элементарные стадии сопровождаются образованием четырех интермедиатов и пяти переходных состояний.

Начальные стадии разложения нитрата мочевины изучены с привлечением теорий Хартри–Фока, функционала плотности и возмущения Меллера–Плессе второго порядка.¹⁹⁶ В результате расчета найдена последовательность элементарных стадий разложения нитрата мочевины, включающая один интермедиат и два переходных состояния (PC1 и PC2) с последовательным выделением NH_3 , HNCO и HNO_3 . Изменение потенциальной энергии для механизма разложения нитрата мочевины представлено на рис. 13,а. На начальной стадии разложения происходит внутримолекулярная передача протона от одной группы NH_2 к другой с образованием NH_3 . На рис. 13,б представлена оптимизированная геометрия PC1 для начала стадии внутримолекулярной передачи протона (стрелки — векторы смещения). Переходное состояние 1 представляет собой четырехчленное кольцо. Интермедиат, образовавшийся в результате передачи протона, переходит в PC2. Направления векторов смещений PC2 соответствуют протеканию разложения с выделением NH_3 , HNCO и HNO_3 . Переходное состояние 1 образуется только из оптимизированной структуры нитрата мочевины. В случае $(\text{NH}_2)_2\text{COH}^+$, представляющем собой основное состояние кристаллической структуры нитрата мочевины, образования четырехчленного кольца N–H–N–C не происходит, поэтому предполагается, что для начала реакции разложения нитрата мочевины необходимо внешним воздействием (нагрев или удар) разрушить двумерную сетку прочных водородных связей кристалла.

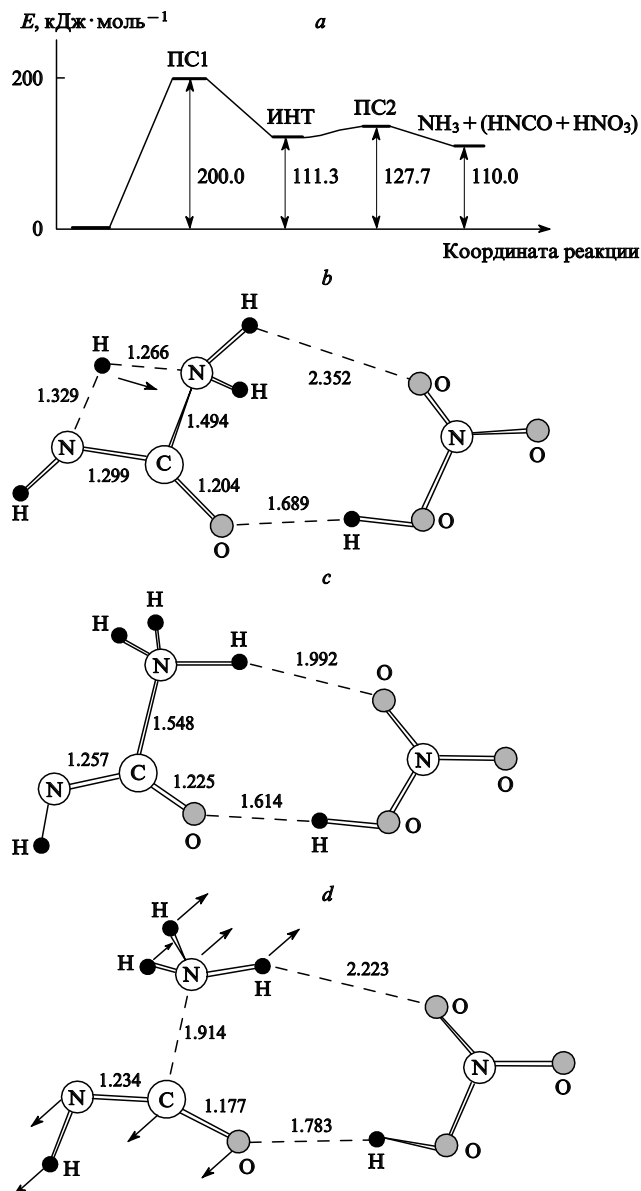


Рис. 13. Результаты математического моделирования начальных стадий термического разложения нитрата мочевины.¹⁹⁶

а — изменение потенциальной энергии, б — оптимизированная геометрия PC1 и векторы смещения нормальной моды при частоте 1762.7 см^{-1} ; в — оптимизированная геометрия интермедиата, d — оптимизированная геометрия PC2 и векторы смещения нормальной моды при частоте 319.2 см^{-1} . Длины связей указаны в ангстремах.

Для разработки новых ЭМ с низкой чувствительностью и высокими эксплуатационными свойствами необходимо изучение влияния механического воздействия на кинетику и механизм их разложения.¹⁹⁷ Математическое моделирование воздействия напряжений на реакционную способность ЭМ проведено достаточно полно пока только для макромолекул.¹⁵

2. Моделирование разложения в твердой фазе

Разложение ЭМ в твердой фазе приводит к образованию продуктов с последующим выделением их в собственную фазу. Математическому описанию процесса образования новой фазы в литературе уделено достаточно много внима-

ния.^{198, 199} Так, представления о кинетике зарождения и роста вакансионных пор в кристаллах основаны на кинетическом уравнении образования новой фазы.²⁰⁰ Согласно этим представлениям вакансионные поры — скопления вакансий, образующие кластеры в виде вакансионных полостей (отрицательный кристалл) размерами в десятки и сотни периодов кристаллической решетки. Вблизи каждой поры существует неоднородное распределение вакансий, зависящее от ее размера, которое можно представить в виде облака из газа вакансий. Диффузионный подвод вакансий к поре и осаждение их на поре приводят к перемещению и росту пор. Чем выше кривизна участка поверхности поры, тем выше концентрация вакансий над ним.

В работе¹⁹⁹ получено замкнутое кинетическое уравнение для описания эволюции вакансионных пор в пространстве размеров и в координатном пространстве под действием радиации. Определена область устойчивости решетки вакансионных пор по отношению к росту пор и по отношению к смещениям пор из узлов решетки. Основными процессами, приводящими к изменению распределения пор в пересыщенном газе вакансий, являются конденсация, испарение и поверхностная диффузия вакансий, а также коагуляция пор.

Подобное математическое моделирование начальной стадии термического разложения ВВ в твердой фазе пока отсутствует. В работах^{8, 201} приведено математическое описание процесса разложения модельного твердого вещества с образованием твердого и газообразного продуктов, но на больших глубинах превращения, когда выделение твердого продукта в самостоятельную фазу стало фактором, определяющим стационарное развитие процесса. Приведены выражения для скорости перемещения границы фаз, характеристической ширины зоны реакции и распределения концентраций, полученные в простейшем идеализированном случае обратимой реакции первого порядка с учетом диффузии твердого продукта, но без учета влияния напряжений и деформаций на скорость реакции.

В рамках представлений о ДЦМ разложения ПА в стационарном приближении сформулирована^{8, 202} математическая модель распространения фронта реакции в кристалле ПА без учета диффузии продуктов реакции. Согласно модели ДЦМ разложение ПА идет на дислокациях, размножение которых происходит под действием напряжений. Однако кинетическое описание дислокаций в модели носит чисто феноменологический характер. В ней не обоснован вид зависимости скорости размножения дислокаций от напряжения и концентрации дислокаций, не учитываются такие стадии пластической деформации кристаллического материала, как аннигиляция дислокаций, взаимный захват дислокаций в пересекающихся плоскостях скольжения, поглощение дислокаций границей зерна, размножение дислокаций благодаря двойному поперечному скольжению.^{203, 204} К тому же распределение напряжений задано произвольно и не учитывается связь напряженно-деформированного состояния кристалла и микромеханики его разрушения с давлением газообразных продуктов. Пропорциональность скорости разложения ПА концентрации дислокаций, постулированная в модели, не согласуется с данными эксперимента. Отметим также, что количественная проверка модели невозможна из-за отсутствия методов определения констант, входящих в уравнения модели.

В работах Н.С.Ениколопова и сотр. (см. библиографию в обзоре²⁰⁵) показано, что деформация сдвига приводит к существенному (на 3–8 порядков) увеличению скорости реакции в твердом теле по сравнению с ее скоростью в жидкой фазе. Предполагается, что детонационное протекание реакций происходит изотермически при низких температурах за счет перехода химической энергии непосредственно в механическую.

При теоретическом изучении предвзрывных явлений при ударно-волновом инициировании показано, что ключевым звеном на твердотельной стадии процесса являются электронные возбуждения. Рассматривалось сужение запрещенной зоны при сжатии ВВ на фронте волны реакции.²⁰⁶ При расчете электронной структуры 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексана обнаружены²⁰⁷ локальное сужение запрещенной зоны вблизи дислокаций и дополнительное сужение зоны при сжатии в ударном фронте, приводящее к существенному повышению вероятности электронного возбуждения (образования экситона) и разрыву химической связи $N-NO_2$. Можно также отметить работу¹⁷⁶, в которой с помощью МД-расчета показано, что металлизация (потеря ковалентности) при сжатии ВВ должна учитываться как начальная стадия в последовательности реакций, приводящих к детонации. Ударно-инициируемую химическую реакцию на молекулярном уровне описывают^{208, 209} как неравновесный нетепловой процесс, скорость которого определяется средней колебательной скоростью радикальных пар, возникающих при разрушении молекул за время $10^{-14} - 10^{-12}$ с. Эта модель согласуется с результатами МД-расчетов.²¹⁰

Почти все ЭМ гетерогенны по своей природе и часто состоят из поликристаллического материала и связующего. Из-за наличия внутренних межфазных границ поведение ЭМ отличается от поведения чистых материалов. Протекание процессов уплотнения (консолидации), деформирования и химической реакции в пористом ВВ изучено с помощью трехмерного моделирования ударного воздействия на «сборку дискретных кристаллов».²¹¹ Показано, что в точках контакта происходит быстрая деформация, которая вызывает флуктуации напряженного состояния большой амплитуды и с длиной волны порядка нескольких диаметров частицы. Локализация энергии приводит к появлению «горячих» точек. Благодаря химической реакции возникают множественные волновые структуры, зависящие от распределения частиц по размеру.

Моделирование термического разложения ТРТ на мезоуровне (частица окислителя и прослойка связующего) не проводилось.

3. Моделирование горения энергетических материалов

Горение ЭМ — сложный физико-химический процесс, включающий химические реакции разложения, процессы тепло- и массопереноса, деформирования и разрушения. Такая сложность затрудняет экспериментальные исследования и создание строгих количественных теорий горения ЭМ. Считается, что разработка и анализ упрощенных моделей горения с выделением только некоторых факторов позволяет сделать ясной физическую картину горения и сравнительно простым ее математическое описание. Проблема математического моделирования горения ЭМ выходит за рамки темы настоящего обзора и вследствие обширности материала требует отдельного рассмотрения. Однако остановимся на тех аспектах математического моделирования этого процесса, которые непосредственно связаны с влиянием кинетики и механизма разложения ЭМ на закономерности их горения.

В работах^{212–219} проанализированы отдельные простые модели линейного горения, учитывающие диспергирование, испарение, испарение и сублимацию твердого вещества. Обычно рассматривают реакции, протекающие в одну или две стадии, при этом пренебрегают различием между кинетическими закономерностями выделения тепла и образования газов при разложении. Так, при анализе горения легколетучих веществ кинетику реакции описывают схемой с двумя параллельными или двумя последовательными стадиями.^{215, 216} Изучение горения индивидуальных ВВ проводится для одностадийной кинетики с учетом различия

активационных параметров в конденсированной и газовой фазах.^{217, 218} При анализе горения смесевых систем, проведенном в приближении гомогенности конденсированной зоны, учитывали термическое разложение и сублимацию окислителя, деструкцию связующего и его окисление продуктами разложения окислителя, но кинетику этих реакций описывали уравнениями реакций нулевого порядка.²¹⁹

Между тем выше было показано, что механизм разложения ЭМ имеет сложный многостадийный характер. Поскольку результаты расчета скорости горения, полученные при анализе простых моделей горения, хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при изучении горения ряда окислителей (NH_4ClO_4 , $\text{NH}_3\text{ONHClO}_4$, NH_4NO_3 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{ClO}_4$), имеющих сложный механизм разложения,^{8, 220} то, казалось бы, что сложность кинетики и механизма разложения ЭМ не существенна при математическом моделировании, и впредь можно не заниматься детальным изучением разложения ЭМ. Однако такой вывод является необоснованным, поскольку при математическом моделировании процесса горения ЭМ система уравнений нередко замыкается искусственно при введении одного или двух произвольных параметров: величины дополнительного теплового потока из газовой фазы в конденсированную и степени диспергирования (сублимации). Механическая задача в этих моделях не рассматривается, поэтому связь между диспергированием и условиями горения устанавливается из простейших оценок.⁸ Таким образом, взаимосвязь напряженно-деформированного состояния ЭМ и закономерностей горения сводится только к зависимости скорости горения от давления.

Отметим, что повышение давления практически не сказывается на процессе термического разложения связующего при радикально-цепном механизме, а при молекулярном механизме наблюдается уменьшение скорости испарения продуктов деструкции с высокой молекулярной массой.²²¹ Рассмотрение механической задачи при моделировании горения необходимо также потому, что при горении зарядов реальной геометрии надо учитывать не только гидростатическое давление, но и девиаторные компоненты тензора напряжения. Как показано выше, эти компоненты могут существенно влиять на разложение ТРТ.

И наконец, отметим, что уже в начале 1960-х годов при изучении макрокинетики экзотермических реакций было установлено, что температура во фронте реакции превышает адиабатическую (рис. 14). Частично эти данные, полученные при экспериментальном изучении процесса формирования блоков ТРТ, были опубликованы позднее.²²² Тем не менее при моделировании горения в конденсированной фазе обычно предполагается, что процесс распространения химической реакции может описываться законами, аналогичными законам газозонового горения,^{8, 223} причем в стационарных моделях горения не учитывается обнаруженный экспериментально избыток энтальпии в волне горения, приводящий к сверхадиабатическим температурам.

В какой-то мере упрощенный подход к математическому описанию процесса горения ЭМ можно объяснить отсутствием кинетических параметров, реально отражающих сложность многостадийного процесса разложения ЭМ в широком температурном интервале. Тем не менее отметим, что с помощью современных мощных вычислительных и экспериментальных средств можно решить практически любую правильно поставленную задачу. Так, в работе²²⁴ рассмотрен современный подход к моделированию развитых турбулентных течений многокомпонентных химически активных газов с учетом взаимовлияния химической кинетики и турбулентного переноса.

В последнее время наметился некоторый прогресс и в изучении горения смесевых топлив. При этом широко ис-

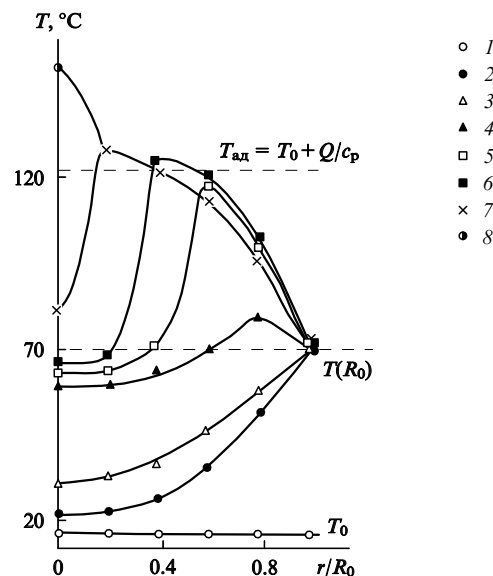


Рис. 14. Распределение температуры по сечению цилиндрического реактора радиусом $R_0 = 20$ см при полимеризации модельной смеси на основе диметакрилового эфира триэтилентгличоля.²²² Безразмерное время, t/t_∞ : 1 — 0, 2 — 0.25, 3 — 0.40, 4 — 0.86, 5 — 0.91, 6 — 0.95, 7 — 0.99, 8 — 1.0.

пользуют компьютерное моделирование процессов, протекающих в газовой и конденсированной фазах. В работе²²⁵ проведен численный анализ горения модельного топлива на основе 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазаацетоксидана и полиглицидилазида. Для конденсированной фазы учитывали четыре химические реакции разложения окислителя и связующего, а для газовой фазы кинетическая схема включала 532 реакции 74 соединений.

V. Прогнозирование стабильности энергетических материалов

Взрывчатые вещества, твердые ракетные топлива и пороха являются термодинамически неустойчивыми материалами, что обусловлено протеканием в них химических реакций, а также физических процессов.^{8, 226} Из-за нестабильности ЭМ необходимо прогнозировать гарантийный срок их эксплуатации. Это время необходимо определять с достаточной точностью, так как преждевременная замена изделий из ЭМ ведет к неоправданным расходам, процесс их уничтожения требует соблюдения мер предосторожности и нередко имеет вредные последствия для экологии.

Определение гарантийного срока эксплуатации изделий из ЭМ можно проводить эмпирическим или полумэмпирическим методами, но считается, что более эффективным путем является моделирование.^{9, 226} Последовательность моделирования сложных физико-химических процессов, впервые разработанная на примере теплового взрыва, включает ряд этапов: феноменологическое изучение процесса, направленное на выявление основных факторов, определяющих изменение практически важных свойств ЭМ; создание физико-химической и математической моделей процесса; экспериментальное определение параметров отдельных стадий; проведение расчетов и сопоставление их с данными натурных испытаний для оценки точности прогноза и т.д.

Математическая модель, адекватно описывающая всю совокупность основных физико-химических и физико-механических процессов, протекающих при изготовлении и хранении изделий из ЭМ, пока не сформулирована, и соответ-

ствующая методика определения гарантийного срока эксплуатации изделий из ЭМ на основе моделирования до сих пор не разработана. Предлагается⁸ характеризовать стабильность твердых топлив, а также литых и прессованных зарядов временем их разложения за период переработки и хранения состава до степени превращения, равной 0.02%, поскольку при такой глубине разложения все газообразные продукты будут растворены в конденсированной фазе; исключаются возникновение внутреннего давления, порообразование и разбухание изделия. Согласно этой концепции, пределы изменения периода эксплуатации изделий из ЭМ обусловлены только последствиями газовыделения при разложении (нарастанием внутреннего давления, порообразованием и разбуханием изделия). При расчете предельно допустимой глубины разложения не учитывали диффузию газов, а также наличие атмосферных газов, растворенных в конденсированной фазе.

Подобный подход к определению критериев стабильности ЭМ и изделий из них ни практически, ни теоретически не обоснован. Даже на феноменологическом уровне не изучены процессы возникновения внутреннего давления, порообразования и разбухания изделия за счет газовыделения при распаде ЭМ, не установлены количественно их связь с глубиной разложения и влияние на эксплуатационные характеристики, хотя, например, методы определения пористости в конденсированной фазе хорошо известны (аннигиляция позитронов, методики спектроскопии ЯМР). Небольшое изменение пористости при разложении вполне допустимо, поскольку прессованные изделия из ВВ имеют исходную пористость ~5%. Гарантийный срок эксплуатации большинства ТРТ определяется изменением его физико-механических характеристик из-за деструкции связующего, проходящей зачастую без образования газов.^{227, 228} Если же в изделии из ТРТ имеются усадочные или температурные напряжения, то в определенных пределах увеличение объема твердого топлива вследствие газовыделения и порообразования полезно, так как оно приводит к уменьшению или даже полному исчезновению напряжений.

Прогнозирующая ценность предложенной концепции определения критерия стабильности, не проверенной на практике, невелика. Сами авторы отмечают, что этот критерий для одного и того же состава может изменяться в 100 раз. На практике недостаток точности прогноза отчасти нивелируется продлением гарантийного срока на основании результатов натурных испытаний изделий по истечении расчетного срока эксплуатации. Экономический эффект от продления гарантийного срока, конечно, носит «виртуальный» характер, но, тем не менее, это по понятным причинам не способствует совершенствованию методики определения гарантийного срока эксплуатации.

Температура — не единственный фактор, определяющий стабильность изделий из ЭМ.²²⁶ Скорость реакций разложения зависит и от облучения разного типа (рентгеновского, ультрафиолетового и др.), и от механических напряжений, и от наличия влаги и других веществ, находящихся в окружающей среде и т.д. Изучению влияния этих факторов на разложение ЭМ и стабильность изделий из ЭМ уделяется несравненно меньше внимания, чем температурному воздействию.

Нестабильность формы и размеров изделий из ЭМ может быть связана не только с термическим разложением, но и с незавершенностью фазового разделения при кристаллизации, с термодинамически неравновесной конформацией полимерных цепей и другими чисто физическими факторами.^{226, 229}

Решение проблемы прогнозирования стабильности ЭМ требует многих данных и большого времени для их определения. Так, в США оценку срока эксплуатации ракетных

двигателей проводят методом статистической обработки результатов форсированных испытаний двигателей из групп с различными сроками хранения при циклическом нагружении, позволяющем достичь разрушения двигателей в приемлемые и предсказуемые сроки.^{230, 231} Прямое сравнение результатов расчета с поведением изделия в условиях эксплуатации требует слишком много времени, а расхождение результатов испытаний с расчетным сроком службы может быть связано не только с учетом некоторых факторов эксплуатации, но и с изменением механизма процесса в условиях эксплуатации. Например, если в сетчатых полимерах происходят два параллельных конкурирующих процесса — разрыв и образование сшивок, то зависимость деформационно-прочностных свойств описывается уравнением вида

$$Y = \alpha \exp(-k_1 t) - \beta \exp(-k_2 t) + Y_0,$$

где k_1 и k_2 — константы скорости разрыва и образования сшивок; Y_0 , α , β — постоянные величины. Если в условиях испытаний $k_1 < k_2$, то $Y(t)$ проходит через минимум. Однако в условиях испытаний может оказаться, что $k_1 > k_2$, и тогда $Y(t)$ имеет максимум. Экстраполяция, основанная на характере изменения функции $Y(t)$ лишь в начальные периоды испытаний, может привести к грубым ошибкам.²²⁶ К заметным ошибкам при подобной экстраполяции может привести изменение напряженно-деформированного состояния композита, обусловленное разностью температурных коэффициентов расширения связующего и наполнителя, а также изменение механизма взаимодействия продуктов разложения окислителя со связующим с изменением температуры.

От указанных недостатков в значительной степени свободен комбинированный метод прогнозирования, когда материал или изделие попеременно «помещают» то в условия ускоренных испытаний, то в условия эксплуатации.⁹

В настоящее время развиваются методики ЯМР-томографии, позволяющие получать изображения внутренней структуры материала и проводить мониторинг его состояния непосредственно в условиях эксплуатации.^{87, 232–235} Получаемые при этом изображения по сути являются многомерными спектрами ЯМР. Так, с помощью метода ЯМР-томографии, измеряя пространственное распределение концентраций по любому сечению образца, не разрушая его, можно исследовать динамику физических и химических процессов в реальном времени. Для исследования объектов большого размера используют поверхностные катушки²³³ или устройства, совмещающие радиочастотную катушку и источник магнитного поля.

VI. Заключение

Изучение кинетики и механизма разложения ЭМ, направленное на решение важных практических и теоретических проблем, пока далеко от завершения. В значительной степени это обусловлено тем, что при исследовании разложения ЭМ в недостаточной мере используют научный и методический уровни современной химической физики (и, в частности, химической кинетики), а также физики твердого тела. Оптимальной методологией исследования сложных химических реакций является совместное изучение их кинетики и механизма. Для этого можно использовать ряд эффективных методов изучения состава реакционной смеси и эволюции концентраций реагентов по ходу реакции. Однако механизм реакции разложения ВВ, как правило, изучают в отрыве от исследования кинетики элементарных стадий процесса, а при получении кинетических параметров используют преимущественно формально-кинетические методы. Эти методы малоинформативны и с их помощью нельзя определить

константы скорости элементарных стадий многостадийных процессов.

Компьютерное моделирование процесса разложения ВВ в качестве контроля достоверности механизма только начинает входить в исследовательскую практику и пока проводится на простых модельных соединениях. Особенно слабо изучены кинетика и механизм разложения ВВ в конденсированной фазе, поскольку методы исследования надмолекулярной структуры жидких и твердых ВВ, обладающие достаточным пространственным и временным разрешением, практически не применяются. Сведения о надмолекулярной структуре конденсированной фазы и ее эволюции в ходе реакции разложения не учитываются при изучении кинетики и механизма разложения. До настоящего времени не определены значения истинных констант скорости начальных стадий разложения (не говоря уже о константах всех элементарных стадий процесса) даже штатных ВВ и окислителей ТРТ, не доказана достоверность механизма их разложения. С учетом сказанного выше можно утверждать, что разработанные подходы теоретической химии имеют большие перспективы применения для определения кинетики и механизма термического разложения ЭМ. Наибольшая эффективность в использовании этих методов может быть достигнута при их сочетании с современными экспериментальными методами.

Связующими ТРТ обычно являются сетчатые полимеры, со сложной многоуровневой структурой. Для таких полимеров и композитов на их основе разработаны теоретически обоснованные эффективные методики исследования структуры как на химическом, так и на топологическом и надмолекулярном уровнях. Имеются методики изучения структуры подсистемы свободного объема сетчатого полимера. Это позволяет изучать кинетику разложения сетчатых полимеров и композитов при различных воздействиях, определять наименее стабильные элементы их структуры, находить эффективные способы повышения стабильности. Однако при исследовании деструкции и стабилизации ТРТ подобные методики практически не применяют, а исследование разложения ТРТ проводят формально-кинетическими методами.

Важнейшая проблема прогнозирования стабильности ЭМ остается пока нерешенной, а предложенный критерий их стабильности в виде ограничения допустимой степени превращения за все время переработки и хранения величиной, равной 0.02%, необоснован. В этой ситуации наиболее перспективно применение комбинированного метода прогнозирования, а также методик ЯМР, позволяющих проводить мониторинг состояния изделия из ЭМ непосредственно в условиях эксплуатации.

Математическое моделирование процесса горения проводится на простых моделях в стационарной постановке с рядом существенных допущений. Такой упрощенный подход к описанию процесса горения можно объяснить отсутствием кинетических параметров, соответствующих реальной сложности процесса разложения ЭМ в широком температурном интервале. Имеющиеся в настоящее время мощные вычислительные средства позволяют разрешать практически любую правильно поставленную задачу в области математического моделирования горения ЭМ.

Литература

1. Г.М.Назин, Г.Б.Манелис. *Успехи химии*, **64**, 327 (1994)
2. Ф.И.Дубовицкий, Б.Л.Корсунский. *Успехи химии*, **50**, 1828 (1981)
3. R.A.Fifer. In *Fundamentals of Solid-Propellant Combustion*. Vol. 90 (Eds K.Kuo, M.Summerfield). AIAA, New York, 1984. P. 177
4. Н.Е.Ермолин, В.Е.Зарко. *Физика горения и взрыва*, **33** (3), 10 (1997)
5. R.Boshan, R.T.Merrow, R.W.Van Dolan. *Chem. Rev.*, **55**, 485 (1955)
6. A.G.Keenan, R.F.Siegmund. *Quart. Rev.*, **23**, 430 (1969)
7. *Механизм термического разложения перхлората аммония*. (Под ред. Г.Б.Манелиса). ОИХФ, Черноголовка, 1981
8. Г.Б.Манелис, Г.М.Назин, Ю.И.Рубцов, В.А.Струнин. *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов*. Наука, Москва, 1996
9. Н.М.Эмануэль, А.Л.Бучаченко. *Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров*. Наука, Москва, 1988
10. Н.А.Платэ, А.В.Литманович, О.В.Ноа. *Макромолекулярные реакции*. Химия, Москва, 1977
11. В.А.Кабанов, В.П.Зубов, Ю.Д.Семчиков. *Комплексно-радикальная полимеризация*. Химия, Москва, 1987
12. А.Л.Вольнский, Н.Ф.Бакеев. *Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров*. Химия, Москва, 1984
13. Ал.Ал.Берлин, С.А.Вольфсон, В.Г.Ошмян, Н.С.Ениколопов. *Принципы создания композиционных полимерных материалов*. Химия, Москва, 1990
14. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. *Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства*. Химия, Москва, 1979
15. А.А.Попов, Н.Я.Рапопорт, Г.Е.Заиков. *Окисление ориентированных и напряженных полимеров*. Химия, Москва, 1987
16. Г.И.Сандаков, В.П.Тарасов, Н.Н.Волкова, Ю.А.Ольхов, Л.П.Смирнов, Л.Н.Ерофеев, А.К.Хитрин. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **31**, 821 (1989)
17. L.N.Erofeev, G.I.Sandakov, L.P.Smirnov, A.I.Sosikov, K.T.Summanen, N.N.Volkova. In *Proceedings of the International Rubber Conference IRC 94. Vol. 2. Moscow*, 1994. P. 628
18. G.I.Sandakov, L.P.Smirnov, A.I.Sosikov, K.T.Summanen, N.N.Volkova. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **32**, 1585 (1994)
19. G.I.Sandakov, L.P.Smirnov, K.T.Summanen, N.N.Volkova. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **90**, 235 (1992)
20. Н.Н.Волкова, Г.И.Сандаков, А.И.Сосиков, Ю.А.Ольхов, Л.П.Смирнов, К.Т.Сумманен. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **34**, 77 (1992)
21. Е.Ш.Нудельман, Г.А.Горбушина, Ю.А.Ольхов, Л.П.Смирнов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **34**, 69 (1992)
22. Б.Э.Крисюк, Г.И.Сандаков. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **37**, 615 (1995)
23. L.P.Smirnov, N.N.Volkova. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **90**, 222 (1992)
24. Л.П.Смирнов. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **42**, 1775 (2000)
25. Н.Н.Волкова, А.И.Сосиков, М.П.Березин, Г.В.Королев, Л.Н.Ерофеев, Л.П.Смирнов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **30**, 2133 (1988)
26. Н.Н.Волкова. Дис. канд. хим. наук. ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1984
27. Е.Ш.Нудельман. Дис. канд. хим. наук. ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1991
28. Н.Н.Волкова, Е.В.Сумманен, Л.П.Смирнов, Э.А.Джавадян, Т.И.Пономарева, Б.А.Розенберг. *Механика композитных материалов*, 391 (1990)
29. Н.Н.Волкова, Л.М.Богданова, Е.В.Сумманен, Б.А.Шумм, Л.Н.Ерофеев, Л.П.Смирнов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **43**, 1773 (2001)
30. Н.Н.Волкова, Е.В.Сумманен, Л.П.Смирнов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **45**, 1659 (2003)
31. L.P.Smirnov. In *Heterophase Network Polymers. Synthesis, Characterization and Properties*. (Eds B.A.Rozenberg, G.M.Sigalov). Taylor and Francis, London; New York, 2002. P. 235
32. E.V.Sokerina, D.E.Lushnikov, T.S.Pivina, A.A.Porollo, V.P.Ivshin. In *The Proceedings of the 21st International Pyrotechnic Seminar*. Moscow, 1995. P. 849
33. M.J.S.Dewar, J.P.Ritchie, J.Alster. *J. Org. Chem.*, **50**, 1031 (1985)
34. A.M.Wodtke, E.J.Hints, Y.T.Lee. *J. Chem. Phys.*, **84**, 1044 (1986)
35. A.M.Wodtke, E.J.Hints, Y.T.Lee. *J. Phys. Chem.*, **90**, 3549 (1986)
36. Б.Л.Корсунский, В.Г.Матвеев, Л.Д.Назина, Г.М.Назин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 259 (1998)

37. В.Г.Прокудин, В.С.Поплавский, В.А.Островский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2209 (1996)
38. В.Г.Прокудин, В.С.Поплавский, В.А.Островский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2216 (1996)
39. В.В.Дубихин, В.Г.Матвеев, Г.М.Назин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1977 (1996)
40. *Chemistry and Physics of Energetic Materials*. (Ed. S.N.Bulusu). Kluwer, London, 1990
41. G.F.Adams, R.W.Shaw. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **4**, 311 (1992)
42. П.П.Шорыгин, Н.Б.Лопатина, Б.В.Лопатин, Т.Е.Городилова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 304 (1998)
43. В.В.Дубихин, Г.В.Лагодзинская, А.М.Королев, В.Г.Матвеев, Г.М.Назин. *Хим. физика*, **22** (7), 28 (2003)
44. R.C.Farmer. *J. Chem. Soc.*, **117**, 1603 (1920)
45. C.N.Hinshelwood. *J. Chem. Soc.*, **119**, 721 (1921)
46. Ф.И.Дубовицкий, Г.Б.Манелис, Л.П.Смирнов. *Журн. физ. химии*, **35**, 521 (1961)
47. Б.А.Лурье, В.П.Синдицкий, С.П.Смирнов. *Физика горения и взрыва*, **39** (5), 55 (2003)
48. Г.М.Назин, В.Г.Прокудин, Г.Б.Манелис. *Изв. АН. Сер. хим.*, 231 (2000)
49. В.П.Синдицкий, В.Ю.Егорышев, М.В.Березин. *Хим. физика*, **22** (4), 56 (2003)
50. Z.Jalovy, S.Zeman. In *The Proceedings of the 30th International Annual Conference ICT*. Karlsruhe, 1999. P. 104
51. L.P.Hammet. *Physical Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 1940
52. R.W.Taft. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2729 (1952)
53. R.W.Taft. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3120 (1952)
54. М.И.Кумсков, С.Э.Пешкова, Л.А.Пономарева, К.И.Резчикова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1942 (1996)
55. Т.С.Пивина, Д.В.Сухачев, Л.К.Маслова, В.А.Шляпочников, Н.С.Зефиоров. *Докл. АН*, **330**, 468 (1993)
56. A.R.Bulter, D.L.H.Williams. *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 233 (1993)
57. Y.Fu, Y.Mou, B.-L.Lin, L.Lin, Q.-X.Guo. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 12386 (2002)
58. M.Schütze, N.Herrmann. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 60 (2002)
59. И.В.Коптюг, Р.З.Сагдеев. *Успехи химии*, **72**, 183 (2003)
60. M.Khalil, N.Demirdöven, A.Tokmakoff. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 5258 (2003)
61. R.R.Ernst, G.Bodenhausen, A.Wokaun. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford University Press, Oxford, 1987
62. P.Musto. *Macromolecules*, **36**, 3210 (2003)
63. S.Belusu, R.Behrens. *Def. Sci. J.*, **46**, 347 (1996)
64. Р.С.Степанов, В.Н.Шанько, И.П.Медведевская, Л.А.Кузнецов. В кн. *Физическая химия. Вып. 2*. Изд-во Сибирского технол. ин-та, Красноярск, 1965. С. 3
65. В.В.Дубихин, В.Г.Матвеев, Г.М.Назин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 266 (1995)
66. Ж.-М.Лен. *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы*. Наука, Новосибирск, 1998
67. *Молекулярные взаимодействия*. (Под ред. Г.Ратайчака, У.Орвилла-Томаса). Мир, Москва, 1984
68. Ю.Я.Максимов, Э.Н.Когут. *Журн. физ. химии*, **52**, 1400 (1978)
69. I.F.Falyachov, G.P.Sharnin, N.M.Safin, I.Sh.Saifullin, R.Kh.Fassakhov. In *The Proceedings of the 21st International Pyrotechnic Seminar*. Moscow, 1995. P. 187
70. В.А.Шляпников, Л.С.Хайкин, О.Е.Грикина, Н.О.Черская, Л.Е.Максимова, Н.Ф.Пятаков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2241 (1998)
71. B.Lurie, E.Semkiv. In *The Proceedings of the 21st International Pyrotechnics Seminar*. Moscow, 1995. P. 547
72. P.S.Belton, R.G.Ratcliffe. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **17**, 241 (1985)
73. N.R.Skrzynnikov, F.W.Dahlquist, L.E.Kay. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12352 (2002)
74. D.E.Thompson, K.A.Merchant, M.D.Fayer. *J. Chem. Phys.*, **115**, 317 (2001)
75. A.T.Krummel, P.Mukherjee, M.T.Zanni. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9165 (2003)
76. P.Gray, S.K.Scott. *Chemical Oscillations and Instabilities. Non-linear Kinetics*. Clarendon Press, Oxford, 1994
77. М.Гольдман. *Спиновая температура и ЯМР в твердых телах*. Мир, Москва, 1972
78. Л.Т.Абрамова, Ю.Н.Рогов, Л.П.Смирнов. В кн. *Тезисы докладов Первого Всесоюзного симпозиума по макроскопической кинетике и химической газодинамике. Т. 2*. Алма-Ата, 1984. С. 80
79. Л.П.Смирнов, Е.В.Деюн, Е.В.Сумманен. В кн. *Химическая физика процессов горения и взрыва. Ч. 3. (Тез. докл. XII Симпозиума по горению и взрыву)*. Черноголовка, 2000. С. 107
80. Л.П.Смирнов, Е.В.Сумманен. *Докл. АН*, **386**, 359 (2002)
81. А.Н.Иванова. *Кинетика и катализ*, **20**, 1019 (1979)
82. M.Feinberg. *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2229 (1987)
83. M.Feinberg. In *Patterns and Dynamics in Reactive Media*. (Eds R.Aris, D.Agarson, H.L.Swinney). Vol. 37. Springer, Berlin, (1991). P. 43
84. M.J.Chedin. *J. Chem. Phys.*, **49**, 109 (1952)
85. Ю.Я.Максимов, Э.Н.Когут. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **20**, 349 (1977)
86. И.В.Коптюг, А.А.Лысова, В.Н.Пармон, Р.З.Сагдеев. *Кинетика и катализ*, **44**, 436 (2003)
87. И.В.Коптюг, Р.З.Сагдеев. *Успехи химии*, **71**, 672 (2002)
88. А.В.Раевский. В кн. *Механизм термического разложения перхлората аммония*. (Под ред. Г.Б.Манелиса). ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1981. С. 30
89. С.М.Рябых. *Хим. физика*, **9**(2), 191 (1990)
90. Ю.М.Буров, Г.Б.Манелис, Г.М.Назин. *Хим. физика*, **4**(7), 956 (1985)
91. Ю.М.Буров, Г.М.Назин, Г.Б.Манелис. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1261 (1999)
92. T.Vladimiroff, B.M.Rise. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 10437 (2002)
93. В.И.Таржанов. *Физика горения и взрыва*, **39** (6), 3 (2003)
94. Ю.А.Захаров, Э.Д.Алукер, Б.П.Адуев. *Предвзрывные явления в азидных тяжелых металлов*. ЦЭИ «Химмаш», Москва, 2002
95. Б.П.Адуев, Э.Д.Алукер, А.Г.Кречетов, А.Ю.Митрофанов. *Физика горения и взрыва*, **39** (6), 104 (2003)
96. J.T.Dickinson, L.C.Jensen, D.L.Doering, R.Yee. *J. Appl. Phys.*, **67**, 3641 (1990)
97. Б.П.Адуев, Э.Д.Алукер, Г.М.Белокуров, А.Г.Кречетов. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **116**, 1676 (1999)
98. Е.Г.Багрянская, Р.З.Сагдеев. *Успехи химии*, **69**, 1009 (2000)
99. В.А.Коробан, Б.С.Светлов, В.П.Гук, Т.И.Смирнова. В кн. *Механизм термического разложения перхлората аммония*. (Под ред. Г.Б.Манелиса). ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1981. С. 5
100. Э.Ф.Хайретдинов, Т.В.Мулина, В.В.Болдырев. В кн. *Механизм термического разложения перхлората аммония*. (Под ред. Г.Б.Манелиса). ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1981. С. 101
101. Ю.И.Рубцов, Г.Б.Манелис. В кн. *Механизм термического разложения перхлората аммония*. (Под ред. Г.Б.Манелиса). ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1981. С. 123
102. Р.В.Гольдштейн, В.М.Ентов, Б.Р.Павловский. *Докл. АН СССР*, **237**, 828 (1977)
103. Y.Ba, D.Chagolla. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5250 (2002)
104. В.П.Шантарович, Ю.А.Новиков, З.К.Азаматова. *Физика тв. тела*, **40**, 164 (1998)
105. T.Giavani, N.Bildsoe, J.Skibsted, H.J.Jakobsen. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3026 (2002)
106. В.П.Синдицкий, В.Ю.Егорышев, М.В.Березин, В.В.Серушкин, Ю.М.Милехин, С.А.Гусев, А.А.Матвеев. *Хим. физика*, **22** (7), 69 (2003)
107. Н.И.Головина, Г.В.Шилов, Л.О.Атовмян, С.М.Алдошин. В кн. *Материалы Всероссийской конференции «Энергетические конденсированные системы»*. Янус-К, Черноголовка; Москва, 2002. С. 22
108. Б.Л.Корсунский, В.В.Неделько, Н.В.Чуканов, Т.С.Ларикина, Ф.Фольк. *Изв. АН. Сер. хим.*, 815 (2000)

109. В.В.Неделько, Б.Л.Корсунский, Н.В.Чуканов, Т.С.Ларинова, Э.А.Семендяева. В кн. *Материалы Всероссийской конференции «Энергетические конденсированные системы»*. Янус-К, Черногловка; Москва, 2002. С. 30
110. D.G.Patil, N.B.Brill. *Combust. Flame*, **87**, 145 (1991)
111. S.Löbbecke, M.A.Bohn, A.Pfeil, H.Krause. In *The Proceedings of the 29th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 1998. P. 145
112. J.C.Oxley, A.B.Kooh, R.Szekeres, W.Zheng. *J. Phys. Chem.*, **98**, 7004 (1994)
113. В.И.Коваленко. *Успехи химии*, **64**, 803 (1995)
114. L.G.Browning, G.G.Gelenter, S.R.Harris, C.M.Mason. *J. Phys. Chem.*, **60**, 1260 (1956)
115. Г.Е.Корнилова, Б.А.Лурье, Б.С.Светлов. В кн. *Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева. Вып. 62*. Высшая школа, Москва, 1969. С. 62
116. К.К.Андреев, Б.С.Самсонов. В кн. *Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева. Вып. 53*. Высшая школа, Москва, 1967. С. 7
117. К.К.Андреев, Б.С.Самсонов. В кн. *Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева. Вып. 53*. Высшая школа, Москва, 1967. С. 22
118. В.А.Мальчевский, О.Ф.Поздняков, В.Р.Регель, М.Г.Фальковский. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **13**, 2078 (1971)
119. R.W.Phillips, C.A.Orlick, R.J.Steinberger. *Phys. Chem.*, **59**, 1034 (1955)
120. L.P.Smirnov, L.N.Leksina, Yu.N.Rogov, G.A.Volkov. In *The Proceedings of the 21st Pyrotechnics Seminar*. Moscow, 1995. P. 813
121. В.А.Силаев, Ф.М.Гумеров, В.Ф.Сопин, И.Л.Журавлева, Г.Н.Марченко. *Хим. физика*, **10** (1), 70 (1991)
122. Ю.Н.Рогов, Л.П.Смирнов, Л.Н.Лексина, В.С.Ушакова. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **31**, 352 (1989)
123. Б.А.Лурье, Б.С.Светлов. В кн. *Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева. Вып. 112*. Высшая школа, Москва, 1980. С. 5
124. A.El-ghayoury, H.Hofmeier, B.de Ruiter, U.S.Schubert. *Macromolecules*, **36**, 3955 (2003)
125. Е.Н.Каблов. *Вестн. АН*, **72** (1), 3 (2002)
126. Е.Я.Давыдов, А.П.Воротников, В.П.Пустошный, Г.Б.Парийский. *Успехи химии*, **69**, 981 (2000)
127. В.И.Иржак. *Успехи химии*, **69**, 283 (2000)
128. Ю.Д.Третьяков. *Успехи химии*, **72**, 731 (2003)
129. I.L.Moudrakovski, V.V.Tersikh, Ch.I.Ratcliffe, J.A.Ripmeester, L.-Q.Wang, Y.Shin, G.J.Exarhos. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5938 (2002)
130. J.H.Strang, M.Rahman, E.G.Smith. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3589 (1993)
131. S.G.Allen, P.C.L.Stephenson, J.H.Strange. *J. Chem. Phys.*, **106**, 7802 (1997)
132. Ю.А.Михеев, Г.Е.Заиков. *Хим. физика*, **20**(11), 55 (2001)
133. В.У.Новиков, Г.В.Козлов. *Успехи химии*, **69**, 572 (2000)
134. В.П.Соломко. *Наполненные кристаллизующиеся полимеры*. Наукова думка, Киев, 1980
135. В.М.Литвинов, В.Г.Васильев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **32**, 2329 (1990)
136. J.W.ten Brinke, V.M.Litvinov, J.E.G.J.Wijnhoven, J.W.M.Noordermeer. *Macromolecules*, **35**, 10026 (2002)
137. H.Matsubara, A.Yoshido, Y.Kondo, Sh.Tsuge, H.Ohtani. *Macromolecules*, **36**, 4750 (2003)
138. W.F.Jaeger, A.Lungu, D.Y.Chen, D.C.Neckers. *Macromolecules*, **30**, 780 (1997)
139. A.Lungu, D.C.Neckers. *Macromolecules*, **28**, 8147 (1995)
140. P.E.M.Allen, G.P.Simon, D.R.G.Williams, E.H.Williams. *Macromolecules*, **22**, 809 (1989)
141. Т.Р.Кулагина, В.М.Литвинов, К.Т.Сумманен. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **31**, 241 (1993)
142. Е.В.Деюн, Г.Б.Манелис, Е.В.Полианчик, Л.П.Смирнов. *Успехи химии*, **49**, 1574 (1980)
143. L.Reich, S.S.Stivala. *Elements of Polymer Degradation*. McGraw-Hill, New York, 1972
144. Н.А.Лавров, А.Г.Писарев. *Пластические массы*, (1), 28 (2002)
145. S.-J.Rark, H.-C.Kim, H.-I.Lee, D.-H.Suh. *Macromolecules*, **34**, 7573 (2001)
146. E.Dyer, G.E.Newborn. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5495 (1958)
147. E.Dyer, G.C.Wright. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2138 (1959)
148. M.P.Thorne. *Can. J. Chem.*, **45**, 2537 (1967)
149. N.Grassie, M.Zulfiqar. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1563 (1978)
150. N.Grassie, M.Zulfiqar, M.I.Guy. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 265 (1980)
151. S.Poti, P.Maravigna, G.Mantando. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1679 (1981)
152. Н.Н.Волкова, Ю.И.Ольхов, С.М.Батурин, Л.П.Смирнов. *Исследование термического разложения шитых полуретанов*. Препринт ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1983
153. Л.П.Смирнов, Е.Ш.Нудельман. *Расчет конфигурации уретановых групп в зависимости от их положения в полимерной сетке*. Препринт ИХФЧ АН СССР, Черногловка, 1991
154. Г.Кауш. *Разрушение полимеров*. Мир, Москва, 1981
155. Г.М.Бартенев. *Прочность и механизм разрушения полимеров*. Химия, Москва, 1984
156. Л.М.Богданова, Н.Н.Волкова, А.В.Ланкин, Л.П.Смирнов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **40**, 297 (1998)
157. М.Т.Брык. *Деструкция наполненных полимерных систем*. Химия, Москва, 1989
158. V.P.Tarasov, L.N.Erofeev, E.A.Dzhavadyan, Yu.N.Smirnov, B.A.Rozenberg. In *Heterophase Network Polymers. Synthesis, Characterization and Properties*. (Eds B.A.Rozenberg, G.M.Sigalov). Taylor and Francis, London; New York, 2002. P. 301
159. K.T.Gillen, M.Celina, R.L.Clough, J.Wise. *Trends Polym. Sci.*, **5**, 250 (1997)
160. E.Földes, J.Lohmeijer. *Polym. Degrad. Stab.*, **66**, 31 (1999)
161. G.Ahlblad, T.Reitberger, B.Terselius, P.Stenberg. *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 185 (1999)
162. D.J.Harris, R.A.Assink, M.Celina. *Macromolecules*, **34**, 6695 (2001)
163. M.Celina, A.C.Graham, K.T.Gillen, R.A.Assink, L.M.Minier. *Rubber Chem. Technol.*, **73**, 678 (2000)
164. E.D.Hughes, C.K.Ingold, R.I.Reed. *J. Chem. Soc.*, 2400 (1950)
165. А.В.Топчиев. *Нитрование углеводов и других органических соединений*. Изд-во АН СССР, Москва, 1956
166. С.С.Новиков, Г.А.Швейхгеймер, В.В.Севостьянова, В.А.Шляпочников. *Химия алифатических алициклических нитросоединений*. Химия, Москва, 1974
167. В.А.Рафеев, Ю.И.Рубцов, Т.В.Сорокина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 343 (1996)
168. E.Farmer. *J. Soc. Chem. Ind.*, **50**, 75 (1931)
169. Ю.И.Рубцов, А.И.Казаков, Е.Ю.Рубцова, Л.П.Андренко, Е.П.Кирпичев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1986 (1996)
170. J.H.Thomas. *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 630 (1953)
171. Г.Б.Парийский, И.С.Гапонова, Е.Я.Давыдов. *Успехи химии*, **69**, 1071 (2000)
172. О.П.Коробейничев, К.К.Коваленко, А.И.Лесникович. *Физика горения и взрыва*, **13**, 550 (1977)
173. Е.П.Гончаров, А.Г.Мержанов, А.С.Штейнберг. В кн. *Горение и взрывы. Материалы 3-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву*. Наука, Москва, 1972. С. 765
174. А.П.Дьяков, Л.И.Николаева, В.А.Струнин, Г.Б.Манелис. *Хим. физика*, **22** (5), 70 (2003)
175. А.И.Приступа, В.А.Шарпатый. *Докл. АН*, **387**, 643 (2002)
176. B.M.Rice, J.Hare, S.V.Pai, W.Mattson, G.Krasko, S.F.Trevino, D.C.Sorescu, D.L.Thompson. *Хим. физика*, **20** (10), 9 (2001)
177. Л.С.Хайкин, О.Е.Грикина, Л.В.Вилков, М.А.Палафокс, Дж.Е.Боггс. *Журн. структ. химии*, **34**, 4 (1993)
178. Л.С.Хайкин, О.Е.Грикина, В.А.Шляпочников, Л.В.Вилков, Ч.В.Бок. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2135 (1995)

179. Л.С.Хайкин, О.Е.Грикина, В.И.Перевозчиков, С.С.Крамаренко, В.А.Шляпочников, Дж.Е.Боггс. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1557 (1998)
180. Е.К.Долгов, В.А.Батаев, И.А.Годунов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 35 (2003)
181. А.М.Мebel, М.С.Lin, К.Морокума, С.Ф.Мелиус. *J. Phys. Chem.*, **99**, 6842 (1995)
182. G.F.Valardez, S.Alavi, D.L.Thompson. *J. Chem. Phys.*, **119**, 6698 (2003)
183. В.И.Минкин, Б.Я.Симкин, Р.М.Миняев. *Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций*. Наука, Москва, 1986
184. Ю.Ю.Никишев, И.Ш.Сайфуллин, О.Р.Ключников. *Кинетика и катализ*, **34**, 969 (1993)
185. В.М.Промыслов, П.П.Шорыгин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1835 (2000)
186. E.L.Mehler. *J. Chem. Phys.*, **74**, 6298 (1981)
187. K.J.Leidler. *Chemical Kinetics*. Harper and Row, New York, 1987
188. Е.Т.Денисов. *Успехи химии*, **66**, 953 (1997)
189. Т.Г.Денисова, Н.С.Емельянова. *Кинетика и катализ*, **44**, 485 (2003)
190. М.В.Базилевский, В.И.Фаустов. *Успехи химии*, **61**, 1185 (1992)
191. Б.Я.Симкин, И.И.Шейхет. *Квантово-химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение*. Химия, Москва, 1989
192. P.Haggi, P.Talkner, M.Borkovec. *Rev. Modern Phys.*, **62**, 251 (1990)
193. Н.В.Чуканов, Б.Л.Корсунский, Ф.И.Дубовицкий, О.В.Ананьина. *Докл. АН СССР*, **265**, 1445 (1982)
194. Н.В.Чуканов, Б.Л.Корсунский, Ф.И.Дубовицкий, О.В.Ананьина. *Докл. АН СССР*, **277**, 1181 (1984)
195. Y.Kohno, O.Takahashi, K.Saito. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2724 (2001)
196. Y.Kohno, O.Takahashi, R.I.Hiyoshi, J.Nakamura, K.Saito. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 6444 (2003)
197. P.Politzer, H.E.Alper. In *Computational Chemistry, Reviews of Current Trends. Ch. 6*. (Ed. J.Leszczynski). World Scientific, Singapore, 1999. P. 4
198. А.И.Олемской, И.В.Каплык. *Успехи физ. наук*, **165**, 1105 (1995)
199. Л.А.Максимов, А.И.Рязанов. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **79**, 2311 (1980)
200. Я.Б.Зельдович. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **12**, 525 (1942)
201. Г.Б.Манелис, В.А.Струнин. *Журн. физ. химии*, **46**, 1987 (1972)
202. G.B.Manelis, E.V.Polianchik. *Sov. Sci. Rev., Chem. Rev.*, **B, 15**, 61 (1991)
203. *Деформационное упрочнение и разрушение кристаллических материалов*. (Под ред. В.И.Трефилова). Наукова думка, Киев, 1987
204. В.Е.Панин, В.А.Лихачев, Ю.В.Гриняев. *Структурные уровни деформации твердых тел*. Наука, Новосибирск, 1985
205. Н.С.Ениколопов. *Успехи химии*, **60**, 586 (1991)
206. J.J.Gilman. *Mechanochemistry*, **274**, 65 (1996)
207. M.M.Kuklja, E.V.Stefanovich, A.B.Kunz. *J. Chem. Phys.*, **112**, 3417 (2000)
208. F.E.Walker. *J. Appl. Phys.*, **63**, 5548 (1988)
209. Ф.Е.Уокер. *Хим. физика*, **14** (12), 47 (1995)
210. B.M.Rice, W.Mattson, J.Grosh, S.F.Trevino. *Phys. Rev., E*, **53**, 611 (1996)
211. М.Р.Вагг. *Хим. физика*, **20** (10), 21 (2001)
212. В.А.Струнин. *Журн. физ. химии*, **39**, 433 (1965)
213. Э.И.Максимов, А.Г.Мержанов. *Докл. АН СССР*, **157**, 412 (1964)
214. G.B.Manelis, V.A.Strunin. *Combust. Flame*, **17**, 69 (1971)
215. В.А.Струнин, Г.Б.Манелис. *Физика горения и взрыва*, **19** (2), 89 (1983)
216. Б.И.Хайкин, А.К.Филоненко, С.И.Худяев. *Физика горения и взрыва*, **4**, 591 (1968)
217. В.А.Струнин, А.Н.Фирсов, К.Г.Шкадинский, Г.Б.Манелис. *Физика горения и взрыва*, **22** (1), 3 (1986)
218. В.А.Струнин, А.Н.Фирсов, К.Г.Шкадинский, Г.Б.Манелис. *Физика горения и взрыва*, **22** (1), 40 (1986)
219. В.А.Струнин, Г.Б.Манелис. *Физика горения и взрыва*, **15** (5), 24 (1979)
220. Ф.И.Дубовицкий. *Хим. физика*, **1** (1), 127 (1982)
221. А.А.Коптелов, С.В.Карязов. *Докл. АН*, **389**, 643 (2003)
222. Г.Б.Манелис, Л.П.Смирнов. *Физика горения и взрыва*, **12**, 665 (1976)
223. А.Г.Мержанов, Б.И.Хайкин. *Теория волн горения в гомогенных средах*. ИСМ АН СССР, Черноголовка, 1992
224. А.В.Колесниченко. *Математическое моделирование*, **14** (7), 81 (2002)
225. E.S.Kim, V.Yang, Y.-C.Liau. *Combust. Flame*, **131**, 227 (2002)
226. Б.Д.Гойхман, Т.П.Смехунова. *Успехи химии*, **49**, 1554 (1980)
227. W.N.Huang, J.J.Aklonis. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **16**, 88 (1975)
228. J.Moacanin, J.J.Aklonis, R.F.Landel. *J. Macromol. Sci., B*, **11**, 41 (1975)
229. Ch.Lin, S.B.Chun, P.T.Mather, L.Zheng, E.H.Haley, E.B.Coughlin. *Macromolecules*, **35**, 9868 (2002)
230. G.J.Svob, K.W.Bills. *J. Spacecraft Rockets*, **21**, 162 (1984)
231. K.Kishore, V.R.P.Verneker, V.Gayathri, K.R.Shubha, K.Sridhara. *J. Spacecr. Rockets*, **20**, 345 (1983)
232. P.T.Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Clarendon Press, Oxford, 1991
233. И.В.Коптюг, Л.Ю.Ильина, В.Б.Фенелонов, А.Ю.Деревянкин, Р.З.Сагдеев, В.Н.Пармон. *Докл. АН*, **376**, 777 (2001)
234. G.Eidmann, R.Savelsberg, P.Blümler, B. B.Bülmich. *J. Magn. Res., A*, **122**, 104 (1996)
235. J.J.Ackerman. *Concepts Magn. Res.*, **2**, 33 (1990)

CHEMICAL PHYSICS OF DECOMPOSITION OF ENERGETIC MATERIALS. PROBLEMS AND PROSPECTS

L.P.Smirnov

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515–5420

The results of studies of the kinetics and mechanisms of decomposition of energetic materials, *i.e.*, explosives, powders and solid propellants are analysed. It is shown that the level of the kinetic and mechanistic studies of decomposition of these materials is inadequate to the potential of the modern chemical kinetics and chemical physics. The unsolved problems are defined and ways for their solution are proposed.

Bibliography — 235 references.

Received 12th January 2004