

Механическая активация сокристаллизации некоторых нитросоединений

© Попок*⁺ Владимир Николаевич, Бычин Николай Валерьевич,
Попок Николай Иванович и Шеин Николай Васильевич

Открытое акционерное общество «Федеральный научно-производственный центр «Алтай».

Ул. Социалистическая, 1. г. Бийск, 659322. Алтайский край. Россия.

Тел.: (3854) 30-19-37. E-mail: vnpopok@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: сокристаллизат, механическая активация, раствор, расплав, термические методы анализа, ИК-спектроскопия.

Аннотация

В статье представлены результаты исследований физико-химических свойств сокристаллизатов, полученных механической активацией, в сравнении с данными для сокристаллизатов, полученных из растворов и расплавов. Рассмотрена широкая номенклатура нитросоединений – тринитротолуол, тринитробензол, октоген, гексанитрогексаазаизовюрцитан, *N,N*-диметилметилендинитрамин. Показана высокая эффективность механической активации, как метода получения сокристаллизатов, в сравнении с методами получения из раствора и расплава.

Введение

Механическая активация различных физико-химических процессов в индивидуальных и смесевых неорганических и органических материалах, механохимический синтез новых соединений применяются давно и являются бурно прогрессирующими направлениями в прикладных и научных исследованиях [1-7].

Основными составляющими таких исследований являются целенаправленная модификация и оценка сохранности свойств композиций в технологических процессах их переработки с сопутствующими механическими воздействиями (смешивание, диспергирование, прессование, литье под давлением и в расплаве и другие).

Применительно к энергонасыщенным взрывчатым компонентам и смесям в силу ряда объективных и субъективных причин эти методы исследования и модификации свойств используются крайне редко [8], не смотря на широкое распространение перечисленных выше технологических процессов и операций при получении и переработке в изделия взрывчатых материалов (ВМ).

В последнее время расширились исследования, также имеющие длительную историю, по созданию ВМ повышенной безопасности с использованием твердых растворов, молекулярных комплексов, сокристаллизатов, полимерно-солевых композиций, эвтектик компонентов взрывчатых материалов [9-18].

Большинство комплексов и сокристаллизатов, имеющих большой прикладной и научный интерес, получают в среде удаляемых растворителей, содержание которых в растворах в $\sim 10^2$ раз по массе больше содержания целевых компонентов [12, 15]. Кроме этого, ряд эффективных растворителей, например, циклических нитраминов, ароматических нитросоединений [19-21], сами вступают в реакции комплексообразования с растворяемыми веществами, что может блокировать образование комплексов целевых компонентов.

Поэтому, с учетом необходимости расширения способов получения комплексов и сокристаллизатов ВМ, анализа их свойств, оценки влияния технологии получения на свойства смесевых ВМ, выглядит целесообразным провести сравнительный анализ свойств ряда твердых комплексов и сокристаллизатов, получаемых с использованием механической активации (далее механоактивации) процессов образования, и их аналогов, полученных из растворов и расплавов компонентов.

В статье, с целью оценки возможности и эффективности применения методов механоактивации сокристаллизации (далее механоактивированный сокристаллизат), рассматриваются комплексы и сокристаллизаты (далее используется общий термин сокристаллизат [13, 22]) широко используемых и перспективных ВМ, таких как 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ), 1,3,5-тринитробензол (ТНБ), октоген (НМХ), гексанитрогексаазаизовюрцитан (HNIW), с органическими полярными соединениями, а также некоторые сокристаллизаты перечисленных ВМ. Как правило, хотя бы один из компонентов рассматриваемых далее композиций имеет низкую температуру плавления (~100 °С) или является жидким при нормальных условиях, что обеспечивает относительную безопасность проведения операций механоактивации образования сокристаллизатов [23].

Экспериментальная часть

Рассматриваются пары компонентов: ТНТ/антрацен, ТНБ/антрацен, ТНТ/ТНБ, ТНТ/HNIW, дающие сокристаллизаты при равном мольном соотношении компонентов [9-12, 13, 24, 25]. Пара компонентов ТНБ/резорцин образует сокристаллизат (комплекс) при мольном соотношении 2/1 [9]. Перечисленные сокристаллизаты циклических соединений легко получают из растворов в удаляемом растворителе и с высоким выходом в расплаве одного из компонентов [13].

Сокристаллизаты ТНТ/ТНБ и ТНТ/HNIW описаны недавно [12, 13, 24, 25] и в настоящее время ведется интенсивное исследование их свойств. Кроме этого, рассматриваются сокристаллизаты (сольваты) HNIW и НМХ с соединениями, имеющими линейную структуру – триацетином (ТАЦ, температура плавления 3 °С) и нитраминем ДНА (*N,N*-диметилметилендинитрамин или 2,4-динитро-2,4-диазапентан; температура плавления 54-56 °С).

Один из способов получения сокристаллизата НМХ/ДНА из раствора НМХ в тройной смеси линейных нитраминов и результаты кристаллографических исследований приведены в работах [11, 15, 26]. Метод получения и некоторые характеристики комплекса HNIW/ТАЦ описаны в работе [27]. Ниже приводятся также результаты тестовых экспериментов по получению различными способами и оценке свойств нового сокристаллизата HNIW/ДНА.

Базовым методом исследования свойств сокристаллизатов является термоаналитический с использованием дифференциально-термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА), реализованных на термоанализаторах Mettler Toledo [13]. Совмещенный ДТА/ТГА анализ проводился в полностью открытой ячейке, ДСК в частично открытой [13, 14] в среде азота. Масса образцов до 1-2 мг.

Скорость повышения температуры измерительной ячейки 10 °С/мин. Расход азота 40 мл/мин. Для тестирования образцов композиций массой до 100-500 мг на предмет их поведения выше температуры плавления-разрушения использовался термостол с возможностью регулирования температуры от 25 до 300 °С.

Механоактивированные сокристаллизаты готовились сухим истиранием смеси компонентов в агатовой ступке (суммарная масса навески композиции до 2 г, длительность перетирания от нескольких минут до получаса) или в приборе трения в плоском слое между двумя стальными поверхностями (цилиндры из нержавеющей стали диаметром 40 мм) в слое толщиной 1-2 мм (масса навески 1-3 г) при давлении прижатия ~1 МПа, скорости вращения цилиндров 60-100 об/мин с варьированием времени нагружения образцов в интервале от 1 до 60 минут.

Кроме этого, сокристаллизаты готовились из совместных растворов преимущественно в ацетоне, ацетонитриле, этилацетате или спирте (этиловый, метиловый) с последующей отгонкой растворителя. Сплавы готовились на термостолке или в термощкафу после смешения порошков компонентов. Стехиометрическое содержание компонентов в сокристаллизате HNIW/ДНА определялось с использованием методов ДСК, ДТА по изменению тепловых эффектов плавления индивидуальных компонентов и (или) сокристаллизата [13, 28].

Для всех компонентов и сокристаллизатов определялись ИК спектры с применением ИК Фурье-спектрометра *Инфралюм ФТ-02*. Плотность сокристаллизатов определялась на гелиевом пикнометре Ассурус 1340. Взрывчатые характеристики и параметры чувствительности сокристаллизатов и смесей определялись с использованием известных методов [13].

Результаты и их обсуждение

1. Сокристаллизат (комплекс [9]) ТНТ/антрацен

Температура плавления сокристаллизата ТНТ/антрацен 102.5 °С согласно работе [9]. Сокристаллизат ТНТ/антрацен легко получается из раствора в ацетоне или спирте. Сокристаллизат, полученный в расплаве ТНТ [13] при температуре 95-97 °С, содержит небольшое

Полная исследовательская публикация _____ Попок В.Н., Бычин Н.В., Попок Н.И. и Шеин Н.В. количество в виде самостоятельных фаз ТНТ и антрацен. Механоактивация сокристаллизации ТНТ/антрацен перетиранием смеси компонентов (массой до 2 г) в агатовой ступке приводит даже при незначительных усилиях и непродолжительном времени (десятки секунд) воздействия к интенсивному окрашиванию смеси – изменение окраски от начальной белой с желтоватым оттенком до красно-коричневой.

Интенсивность окраски быстро увеличивается и после 5-7 минут перетирания смеси окраска практически не изменяется. Результаты ДТА сокристаллизатов ТНТ/антрацен, полученных из раствора, расплава и механоактивацией приведены на рис. 1а. На кривых ДТА сокристаллизатов из расплава и полученных механической активацией наблюдается небольшой эндоэффект в окрестности $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответствующий плавлению остатков ТНТ, не вступивших в реакцию сокристаллизации с антраценом.

В сокристаллизате, приготовленном из раствора, этот эффект практически отсутствует. Все три сокристаллизата имеют совпадающие температурные интервалы плавления с экстремумом эндоэффекта при температуре $103\text{--}104\text{ }^{\circ}\text{C}$, что хорошо согласуется с литературными данными [9]. Некоторое смещение кривых ТГА относительно друг друга (рис. 1б) возможно связано с присутствием индивидуальных компонентов в сокристаллизате, полученном с использованием механоактивации, или с несколько различными массами навесок.

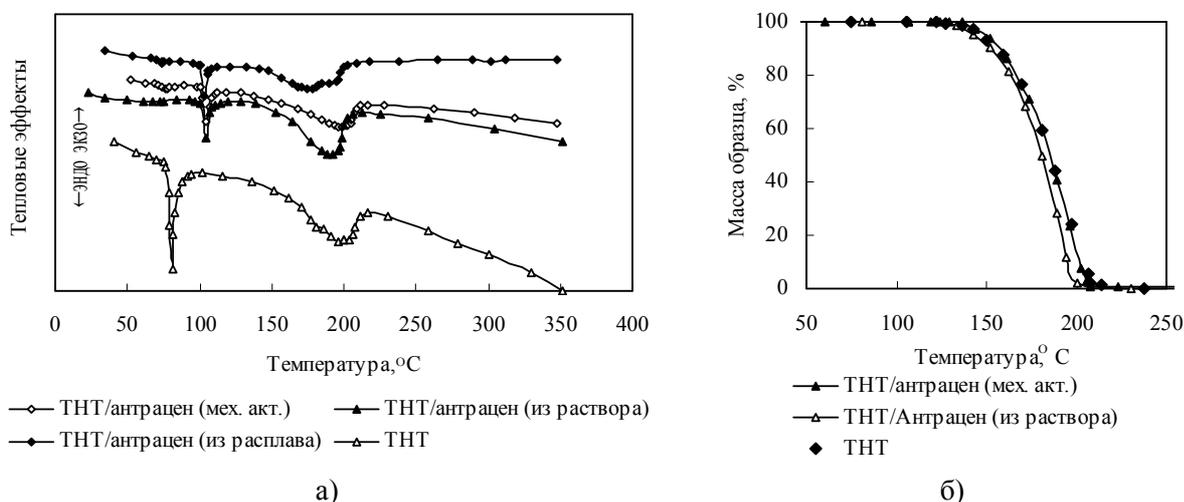


Рис. 1. Результаты термического анализа сокристаллизатов ТНТ/антрацен, полученных различными способами: а – ДТА; б – ТГА

Плавление сокристаллизата ТНТ/антрацен на термостойке (температура $115\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$), сопровождаемое образованием в расплаве кристаллических включений, приводит к его полному или частичному разрушению.

ИК спектры образцов сокристаллизатов, приготовленных тремя разными способами практически идентичны и соответствуют имеющимся литературным данным. Значения волновых чисел (cm^{-1}), соответствующих пикам поглощения ИК спектра сокристаллизата ТНТ/антрацен: 3380, 3104, 3061, 2872, 1943, 1819, 1792, 1730, 1659, 1603, 1534, 1447, 1395, 1380, 1362, 1335, 1312, 1271, 1186, 1165, 1143, 1078, 1030, 1002, 964, 935, 922, 891, 808, 789, 723, 696, 638, 601, 540. Плотность сокристаллизата ТНТ/антрацен 1.45 г/см^3 , скорость детонации 4600 м/с [11].

2. Сокристаллизаты (комплексы [9]) ТНБ с антраценом и резорцином

Температура плавления ТНБ $\sim 122\text{ }^{\circ}\text{C}$, резорцина $\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, значения температур плавления сокристаллизатов ТНБ/антрацен (1/1) и ТНБ/резорцин (2/1) равны соответственно 165 и $103\text{ }^{\circ}\text{C}$. При сокристаллизации ТНБ с антраценом из расплава наблюдаются аналогичные процессы, что и для системы ТНТ/антрацен [13] – после непродолжительного индукционного периода наблюдается массовая кристаллизация в расплаве. Цвет расплава практически сразу приобретает оранжевую (менее темную, чем комплекс ТНТ/антрацен) окраску. В сокристаллизате ТНБ/антрацен, полученном из расплава, наблюдается некоторое количество

не вступивших в реакцию сокристаллизации компонентов, что отслеживается на кривых ДСК/ДТА.

Сокристаллизат ТНБ/резорцин имеет температуру плавления меньше, чем значения температур плавления индивидуальных компонентов. Цвет комплекса желтый с зеленоватым оттенком (лимонный). При меньших временах или значениях температуры предварительной выдержки расплава в нем могут присутствовать кристаллы не растворенных компонентов, что также отслеживается по появлению соответствующих эндоэффектов плавления на кривых ДТА/ДСК.

Для механоактивированных сокристаллизатов ТНБ/антрацен (рис. 2а), полученных истиранием в агатовой ступке смесей компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, наблюдается не полное использование ТНБ в процессе сокристаллизации с антраценом, что контролируется по наличию слабо выраженного пика плавления в окрестности температуры плавления ТНБ.

Эндоэффект плавления (по данным ДТА – открытые ячейки) сокристаллизата наблюдается в области температур от 159 до 166 °С с экстремумом при температуре 163 °С, что соответствует литературным данным [9]. Эндоэффект интенсивного испарения-разложения комплекса находится в области значений температуры от 150 до 215 °С с экстремумом при 210 °С.

Для механоактивированного сокристаллизата ТНБ/резорцин на кривой ДТА (рис. 2 (а)) наблюдается эндоэффект плавления комплекса в области значений температуры от 91 до 106 °С с экстремумом при температуре ~100 °С, что меньше температуры плавления как ТНБ, так и резорцина, и эндоэффект интенсивного испарения-разложения в области значений температуры от 150 до 220 °С с экстремумом при температуре 211 °С.

Тепловых эффектов плавления ТНБ и резорцина при температурах 122 и 110 °С, соответственно, не наблюдается. Это показывает, что сокристаллизат при плавлении не распадается на отдельные компоненты, которые, по-видимому, растворяются в расплаве, что позволяет завершить процесс сокристаллизации в полном объеме, в том числе, и при механоактивации. Сокристаллизаты, приготовленные из растворов компонентов дают полностью идентичные рассмотренным выше результаты по значениям температур плавления и испарения-разложения.

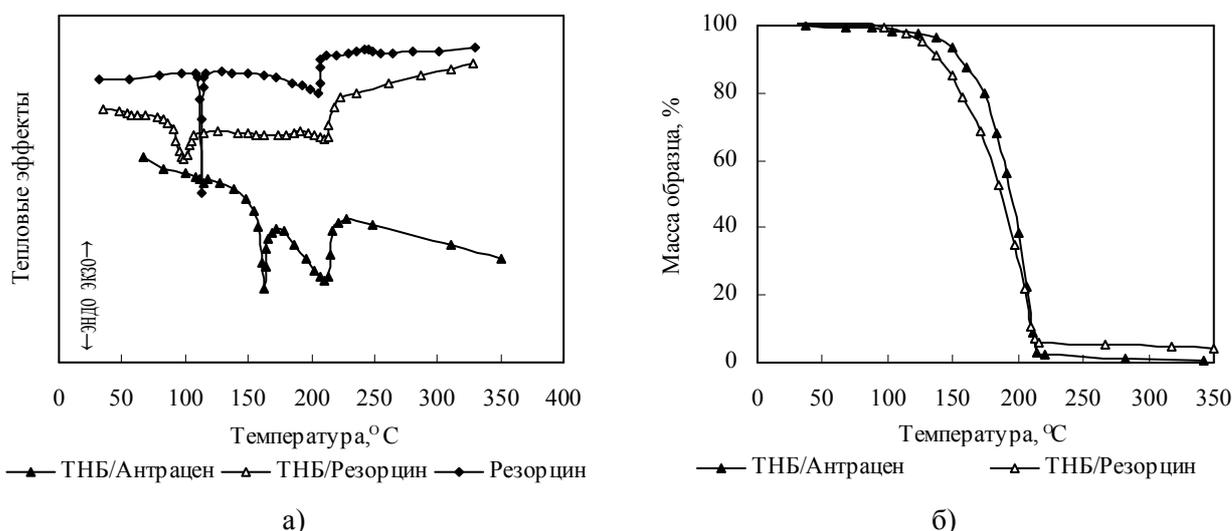


Рис. 2. Результаты термического анализа механоактивированных сокристаллизатов ТНБ/антрацен, ТНБ/резорцин и резорцина: а – ДТА; б – ТГА

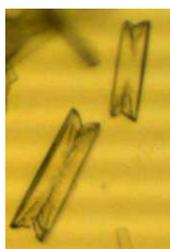
Для сокристаллизатов ТНБ/антрацен и ТНБ/резорцин процесс испарения-разложения образцов одностадийный, что подтверждается данными ТГА (рис. 2б), как и в случае сокристаллизата ТНТ/антрацен (рис. 1б). ИК спектры сокристаллизатов ТНБ/антрацен и ТНБ/резорцин, приготовленных разными способами (из расплавов, растворов и механоактивацией) практически идентичны и соответствуют имеющимся литературным данным [28].

3. Сокристаллизат ТНТ/ТНБ в равном мольном соотношении компонентов

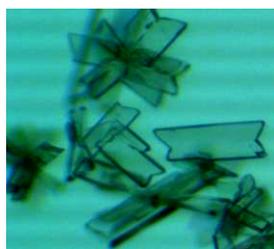
Рассматриваемый сокристаллизат описан в недавней работе [24], хотя из диаграмм плавления композиции ТНБ/ТНТ, приведенных в работе 1993 г [10], сокристаллизат ТНТ/ТНБ с указанным соотношением компонентов идентифицируется однозначно. Температура плавления сокристаллизата 62.5 °С [10, 24], плотность 1.64 г/см³ [11, 24], скорость детонации 7300 м/с [11].

Сокристаллизат ТНТ/ТНБ в равном мольном соотношении компонентов легко получается из раствора или расплава. При этом реализуются идентичные результаты ДСК, в том числе и при проведении сокристаллизации навесок ТНТ и ТНБ в ячейке для проведения ДСК с реализацией предварительного нагрева смеси до 130 °С с последующим охлаждением ячейки до комнатной температуры и повторным нагревом. Контрольные эксперименты по определению особенностей термического поведения сокристаллизатов проводили как в полностью, так и частично открытых ячейках термоанализаторов.

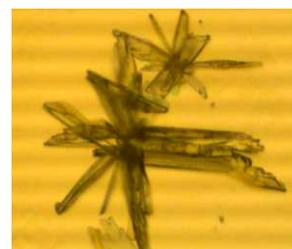
На рис. 3а показаны фотографии кристаллов сокристаллизата ТНТ/ТНБ, полученные быстрой сушкой ацетонового раствора компонентов на препаративном стекле оптического микроскопа. В указанных условиях образуются удлинённые оптически прозрачные кристаллы желтого с коричневатым оттенком цвета толщиной до 0.5 мм. Длина кристаллов достигает 2-3 мм. При медленной сушке толстых слоев ацетонового раствора компонентов образуются подобные приведенным на рис. 3а однородные, оптически прозрачные кристаллы шафранного (согласно работе [24]) цвета с доминированием в осадке сростков кристаллов (рис. 3б,в).



а)



б)



в)

Рис. 3. Снимки (оптический микроскоп) кристаллов ТНТ/ТНБ сокристаллизата из раствора, полученных: а – быстрой сушкой тонкого слоя; б – медленной сушкой толстого слоя

На рис. 4а,б приведена выборка данных ДСК, ДТА и ТГА для сокристаллизата ТНТ/ТНБ, полученного разными методами, в сравнении с индивидуальными компонентами.

Наблюдается полная идентичность кривых ДСК сокристаллизата, полученного из раствора и механоактивацией, с реализацией плавления сокристаллизата при температуре 65 °С (экстремум эндоэффекта плавления).

Эндоэффект испарения-разложения комплекса смещен в низкотемпературную область в сравнении с результатами для ТНТ и ТНБ. При проведении экспериментов в условиях ДТА с полностью открытой ячейкой эндоэффект плавления сокристаллизата занимает более широкую температурную область в сравнении с ДСК, однако положение экстремума эндоэффекта плавления при ДТА практически совпадает с данными ДСК.

При этом наблюдается существенное смещение интервала интенсивного испарения-разложения комплекса в низкотемпературную область в сравнении с экспериментами в частично открытой ячейке (ДСК).

Отсутствие эффектов плавления ТНТ и ТНБ в сокристаллизатах свидетельствует о растворимости этих компонентов в расплаве сокристаллизата (подтверждено варьированием содержания компонентов в окрестности стехиометрии) и полном завершении процесса сокристаллизации в рассматриваемых способах его приготовления. Данные ТГА образцов сокристаллизатов, полученных различными методами, и индивидуальных компонентов практически идентичны и свидетельствуют об одностадийном характере испарения-разложения сокристаллизата ТНТ/ТНБ (рис. 4б).

Результаты ИК-спектроскопии сокристаллизата ТНТ/ТНБ, приготовленного из раствора, расплава и механоактивацией практически идентичны. Ввиду отсутствия в работах [11, 24]

ИК спектров рассматриваемого сокристаллизата целесообразно привести результаты определения положения характерных пиков поглощения механоактивированного сокристаллизата ТНТ/ТНБ и полученного из раствора в широкой области значений волновых чисел (см^{-1}): сокристаллизат из раствора – 3407, 3104, 3060, 2975, 2880, 1846, 1626, 1605, 1537, 1464, 1438, 1406, 1346, 1206, 1167, 1077, 1051, 938, 922, 908, 883, 793, 731, 716, 634, 524; механоактивированный сокристаллизат - 3385, 3104, 3060, 2975, 2881, 1846, 1625, 1605, 1537, 1464, 1439, 1406, 1347, 1207, 1170, 1079, 1050, 937, 922, 909, 882, 793, 731, 717, 637, 527.

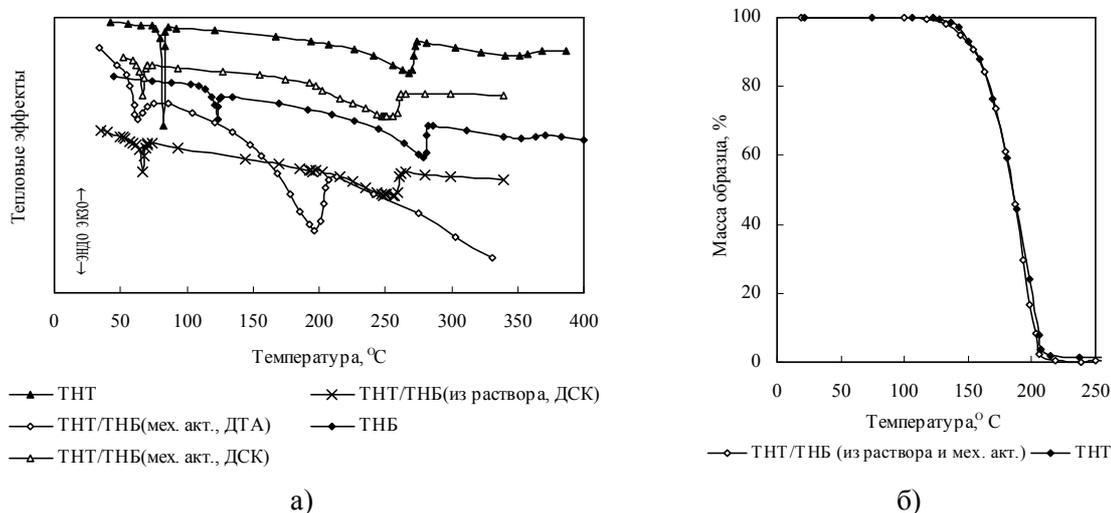


Рис. 4. Результаты термического анализа механоактивированного и полученного из раствора сокристаллизатов ТНТ/ТНБ в сравнении с индивидуальными компонентами: а – ДСК, ДТА; б – ТГА

В целом, представленные результаты показывают как возможность, так и высокую эффективность использования механической активации для приготовления сокристаллизата ТНТ/ТНБ.

4. Сокристаллизат ТНТ/НИВ с соотношением компонентов 1/1 в молях [11-13, 25]

Методика приготовления сокристаллизата, кинетические особенности формирования сокристаллизата из раствора и в расплаве изложены в работе [13], результаты которой хорошо согласуются с данными других работ. Приготовление сокристаллизата из расплава в ТНТ, как показано в [13], не позволяет завершить процесс в расплаве из-за высокой скорости кристаллизации сокристаллизата. Механическая активация проводилась в агатовой ступке с варьированием длительности воздействия.

Далее приведена выборка данных для сокристаллизата ТНТ/НИВ приготовленного из раствора и с использованием механоактивации, а также данные для механической смеси и сплава при соотношении ТНТ/НИВ равном 1/1 по массе (большой избыток ТНТ над стехиометрическим содержанием в сокристаллизате).

Для сокристаллизата ТНТ/НИВ после 5 минут растирания в агатовой ступке на кривых ДСК (рис. 5) наблюдается эндоэффект плавления ТНТ при температуре ~ 80 °C и эндоэффект плавления-разрушения комплекса при температуре 135-140 °C.

Сокристаллизат ТНТ/НИВ после 15 минут механоактивации в агатовой ступке практически не содержит в виде отдельного компонента ТНТ, так как на термограммах практически отсутствует эндоэффект его плавления и характеризуется существенно большим, в сравнении с образцом, полученным механической активацией в течение 5 минут, эндоэффектом плавления-разрушения сокристаллизата. Эти результаты подтверждают кинетический характер процесса и саму возможность получения представляющего большой практический интерес сокристаллизата ТНТ/НИВ механической активацией смеси компонентов.

На этом же рисунке приведены результаты сравнительных испытаний смеси и сплава ТНТ/НИВ (1/1 по массе), которые показывают, что сокристаллизат ТНТ/НИВ не растворяется, судя по наличию эндоэффекта его плавления, в расплаве ТНТ. С другой стороны,

Полная исследовательская публикация _____ Попок В.Н., Бычин Н.В., Попок Н.И. и Шейн Н.В. наличие достаточно большого индукционного периода образования сокристаллизата в расплаве ТНТ [13], не позволяет отследить его образования в условиях эксперимента по нагреву образца смеси в ячейке ДСК.

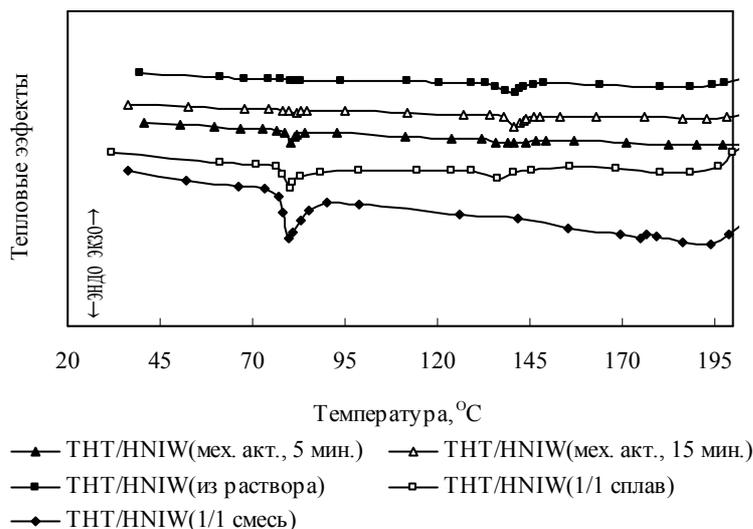


Рис. 5. Результаты ДСК сокристаллизатов ТНТ/ННИВ

Контрольные эксперименты по прессованию этой смеси ТНТ/ННИВ (1/1 по массе) в приборе трения ударного характера К-44-III (диаметр получаемого образца 10 мм, масса 100 мг) при давлении порядка 100 МПа (что в 2-3 раза меньше нижнего предела инициирования образца по давлению в этом приборе [13]) дает аналогичные сплаву ТНТ/ННИВ (1/1 по массе) параметры термического поведения в условиях ДСК.

Нагрев сокристаллизата, полученного из раствора, расплава или механической активацией до температуры выше температуры плавления сокристаллизата приводит к его разрушению с образованием большого количества мелкодисперсной твердой фазы (ННИВ) в расплаве –растворе ТНТ и ННИВ.

Растворенная часть ННИВ, очевидно, присутствует в расплаве, так как быстрое охлаждение образца до комнатной температуры и последующий нагрев показывает наличие сокристаллизата и ТНТ, как отдельных фаз. После 1-3 циклов нагрева-охлаждения (от комнатной температуры до 100 °С) разрушенного при нагревании сокристаллизата в условиях ячейки ДСК не удается восстановить комплекс в полном объеме (присутствует эндоэффект плавления ТНТ), что подтверждает результаты работ [13].

Результаты анализа параметров чувствительности к механическим воздействиям сокристаллизата в сравнении с механической смесью приведены в работах [11, 13], сравнительный анализ параметров теплового взрыва – в работе [13]. Данные по плотности сокристаллизата, результаты рентгеноструктурного анализа, расчетные и экспериментальные данные по детонационным характеристикам описаны в работах [11, 12, 25].

В работах [12, 25] приведены результаты ИК-спектроскопии сокристаллизата ТНТ/ННИВ с выделением волновых чисел, соответствующих характерным для сокристаллизата пикам поглощения.

Поэтому представляет интерес провести сравнение литературных данных с результатами определения ИК спектров для сокристаллизатов, полученных в настоящей работе механической активацией смеси. Характерные значения волновых чисел (см^{-1}): сокристаллизат [25] – 3112, 1594, 1537, 1346, 1259, 1061, 942, 885 (в работе [25] не представлен ИК спектр во всей области волновых чисел); механоактивированный сокристаллизат – 3460, 3112, 3041, 3031, 2877, 1600, 1570, 1539, 1463, 1438, 1349, 1327, 1273, 1259, 1089, 1055, 988, 944, 906, 884, 833, 719, 654, 619, 582. ИК спектры сокристаллизата, полученного в настоящем исследовании из раствора идентичны (в пределах типичной погрешности 1-4 см^{-1} для различных областей спектра) данным ИК-спектроскопии механоактивированного сокристаллизата.

Таким образом, механическая активация смеси является эффективным способом сокристаллизации ТНТ и HNIW с характеристиками сокристаллизата идентичными полученному из раствора.

5. Сокристаллизат НМХ/ДНА (1/2 в мольных долях) [11, 15, 26]

НМХ является базовым компонентом высокоэнергетических материалов различного назначения, однако широкие исследования характеристик и природы его взаимодействия с соединениями различных классов, в том числе и в плане образования комплексов и сокристаллизатов, интенсивно ведутся и в настоящее время [9, 11, 12, 15, 17, 19-21, 25, 26].

Это обусловлено способностью НМХ образовывать сокристаллизаты (аддукты, сольваты, твердые растворы, комплексы) с большим количеством соединений различных классов.

Многие комплексы НМХ являются крайне лабильными соединениями, наблюдать которые можно только в маточном растворе и которые быстро разрушаются на воздухе. Ряд комплексов имеют относительно низкие значения температуры плавления-разрушения (менее 100 °С). При этом важным выглядит тот факт, что НМХ обладает относительно низкой растворимостью в большинстве соединений, образующих с ним сокристаллизаты, комплексы, сольваты [11, 12, 15, 17, 19-21, 25, 26].

ДНА является представителем класса линейных нитраминов, синтез и анализ свойств которых осуществлены более 25 лет назад [29]. Проведены достаточно широкие исследования по возможности использования этого соединения в составе смесевых пластификаторов порохов, смесевых ВМ и ракетных топлив [29].

Опубликованы результаты рентгеноструктурных исследований комплекса НМХ/ДНА, полученного из тройной эвтектики линейных нитраминов, содержащей ДНА (пластификатор тройная смесь (ТС)), а также другими методами [11, 15, 26]. Температура плавления комплекса по данным работы [26] равна 91 °С. Плотность сокристаллизата 1.64 г/см³, скорость детонации 8000 м/с [11].

Ниже приводятся результаты термического анализа сокристаллизата НМХ/ДНА (1/2 в молях), приготовленного различными методами, включая механическую активацию и метод работы [26]. Приготовить сокристаллизат НМХ/ДНА путем смешения расплава ДНА с НМХ при температуре от 65 до 100 °С с последующим охлаждением с целью определения характеристик плавления комплекса не удалось, в том числе и при попытке изготовления сокристаллизата в условиях ячейки ДСК.

На рис. 6а,б приведены результаты термического анализа (ДТА и ТГА) механической смеси НМХ/ДНА, полученного из ТС сокристаллизата и ДНА.

На дериватограмме механической смеси в низкотемпературной области наблюдается эндоэффект плавления ДНА, в то время как на дериватограмме сокристаллизата он отсутствует, но появляется эндоэффект плавления сокристаллизата в окрестности температуры 100 °С с экстремумом при температуре 101-103 °С (рис. 6а).

Для сокристаллизата и механической смеси наблюдается некоторое смещение экстремума эндоэффекта испарения-разложения в низкотемпературную область в сравнении с ДНА. В интервале температуры от 190 до 195 °С на термограммах ДТА сокристаллизата и механической смеси НМХ/ДНА наблюдается небольшой эндоэффект, обусловленный полиморфным переходом β-модификации НМХ, применяемой в исходном образце и образующейся, по-видимому, при разрушении сокристаллизата в δ-модификацию [21]. Температурная область разложения смеси и сокристаллизата (с мощным экзоэффектом в окрестности температуры 280 °С) соответствует разложению НМХ.

Процесс разложения сокристаллизата и смеси двухстадийный (рис. 6б). На первой стадии наблюдается испарение-разложение ДНА и с большим температурным сдвигом стадия разложения НМХ.

Кривая, соответствующая потере массы сокристаллизатом, практически накладывается на кривую потери массы механической смеси. При этом участок потери массы образцом сокристаллизата, обусловленный испарением-разложением ДНА, практически совпадает с кривой потери массы образцом ДНА.

Наблюдаемое смещение экстремума эндоэффекта испарения-разложения ДНА (рис. 6а) в сокристаллизате в низкотемпературную область в сравнении с механической смесью, слабо отражается на ходе кривых потери массы. Это качественно подтверждает тот факт, что эти компоненты после распада сокристаллизата представляют собой механическую смесь расплава ДНА (с некоторым количеством растворенного НМХ) и НМХ.

Последнее подтверждается данными ДТА, ТГА и наблюдается при плавлении сокристаллизата на термостолке или в условиях ячейки термоанализатора в цикле нагрев (до 120 °С) – охлаждение до комнатной температуры с выдержкой в течение десятков минут с последующим нагревом до полного разложения.

Во втором цикле нагрева эндоэффект плавления сокристаллизата практически отсутствует, но появляется эндоэффект плавления ДНА. Испытания образцов большей массы (до 2 г.) на термостолке позволяют избежать большого индукционного периода кристаллизации ДНА при охлаждении и визуально наблюдать при плавлении сокристаллизата сопутствующее образование большого количества мелких кристаллов НМХ.

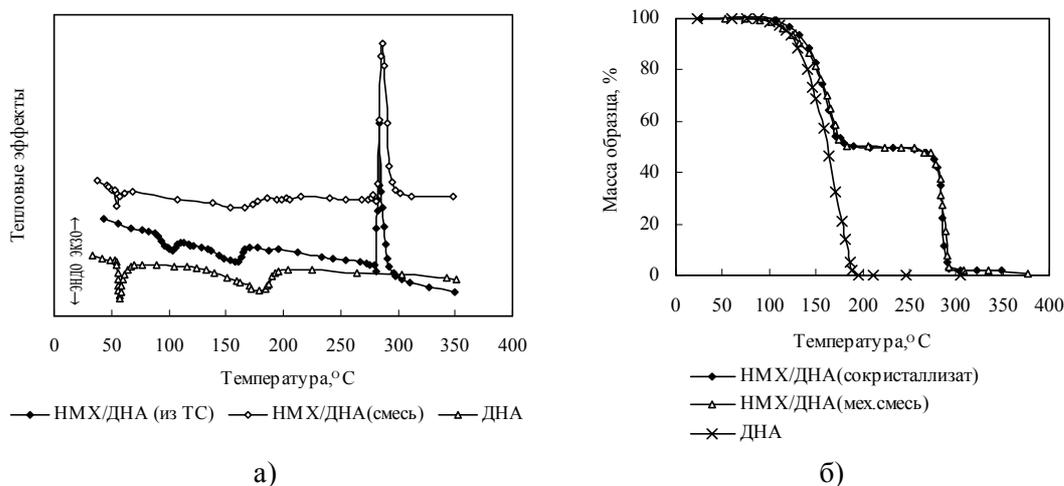


Рис. 6. Результаты термического анализа сокристаллизата из ТС и механической смеси НМХ/ДНА в сравнении с ДНА: а – ДТА; б – ТГА

После охлаждения полученная плавлением сокристаллизата смесь плавится на термостолке при температуре 55-60 °С, что соответствует температуре плавления ДНА.

В рассмотренном методе приготовления сокристаллизата НМХ/ДНА обеспечивается относительная чистота комплекса из-за низкой концентрации НМХ в растворе ТС (не более 5 % масс. при температуре 60 °С) и, как следствие, практически неизменного состава растворителя (ТС) при кристаллизации комплекса, что исключает кристаллизацию компонентов ТС.

При изготовлении механоактивированных сокристаллизатов и из растворов, результаты исследований которых приводятся ниже, использовались образцы смесей НМХ и ДНА с долей компонентов, соответствующих содержанию в сокристаллизате, то есть 1/2 в мольных долях в отношении НМХ/ДНА.

Прежде всего, была предпринята попытка приготовления сокристаллизата из раствора взятых в указанном соотношении компонентов в ацетоне и ацетонитриле. Объем растворителя подбирался исходя из условия полного растворения навески НМХ при нормальных условиях.

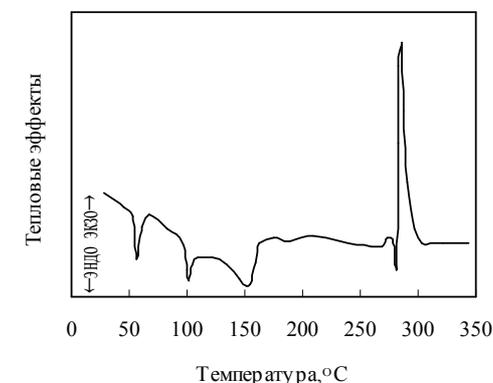


Рис. 7. Результаты ДТА сокристаллизата НМХ/ДНА из раствора в ацетоне

После выдержки раствора в течение суток в герметичных условиях, проводился отгон растворителя медленным испарением в течение от нескольких часов до нескольких суток. Быстрый отгон растворителя после приготовления раствора практически не давал результатов в плане появления эффекта плавления сокристаллизата на кривой ДТА (ДСК).

Предварительная выдержка раствора и медленный отгон растворителя приводят к появлению на кривых ДТА образцов сокристаллизата эндоэффекта плавления, соответствующего плавлению сокристаллизата (рис. 7). Результаты ТГА практически идентичны полученным для механической смеси и сокристаллизата из ТС (рис. 6б).

Наличие пика плавления, соответствующего плавлению ДНА свидетельствует о не полном использовании компонентов и выкристаллизации их в виде отдельных фаз в процессе отгона растворителя. На фотографиях кристаллов сокристаллизата НМХ/ДНА, полученных из раствора в ацетоне (рис. 8а,б) обращает на себя внимание наличие различных по форме достаточно крупных кристаллов различной морфологии с осажденной на их поверхности мелкодисперсной фазой (предположительно ДНА).

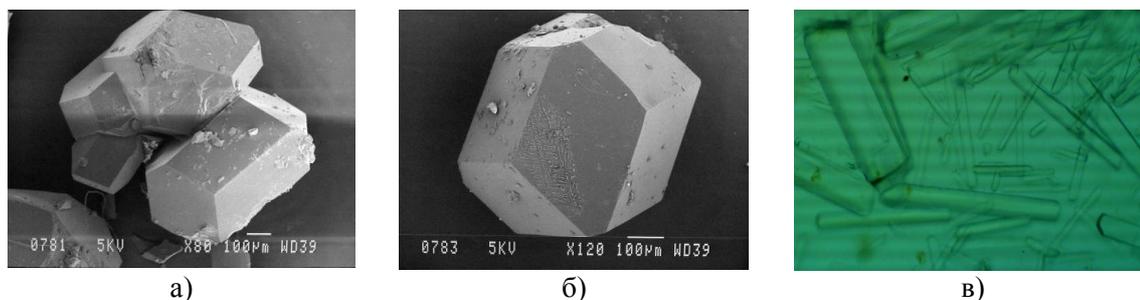


Рис. 8. Снимки кристаллов сокристаллизата НМХ/ДНА:
а, б – сканирующий электронный микроскоп; в – оптический микроскоп

Тестовые эксперименты по испытанию кристаллов разной формы в условиях ДТА позволяют предположить, что сокристаллизату НМХ/ДНА соответствуют кристаллы в виде вытянутых призм.

На рис. 8в приведены фотографии кристаллов сокристаллизата НМХ/ДНА (оптический микроскоп), изготовленного по методике работы [26] с кристаллизацией при комнатной температуре в течение 30 суток. Длина кристаллов варьируется от 1 до 3 мм.

Анализ значений тепловых эффектов плавления ДНА в составе механической смеси и сокристаллизата из ацетона показывает, что в виде отдельной фазы кристаллизуется до 10-30 масс. % ДНА в зависимости от скорости отгона растворителя. Полностью заблокировать кристаллизацию отдельных компонентов увеличением длительности отгона растворителя не удается, что качественно соответствует данным работы [26].

Сокристаллизат НМХ/ДНА, приготовленный из ТС и из ацетона, можно разрушить растворением-экстракцией ДНА из образцов в этиловом спирте с последующим выделением ДНА сушкой. Масса экстрагированного ДНА из образцов сокристаллизатов соответствует массе навески ДНА, взятой для приготовления сокристаллизата с погрешностью не более 0,5 %. Образец ДНА, полученный экстракцией из сокристаллизата воспроизводит параметры плавления и разложения исходного образца ДНА.

Механохимическая активация образования сокристаллизата НМХ/ДНА осуществлялась двумя способами – размолем навески порошков НМХ/ДНА, взятых в соотношении 1/2 в мольных долях в агатовой ступке (при длительности перетирания 5 и 15 мин.) и с организацией нагружения трением навески смеси в приборе трения между торцами цилиндров из нержавеющей стали.

Температура в слое определялась с использованием спая дифференциальной хромель-копелевой термопары, заделанной заподлицо одного из цилиндров (на 3/4 радиуса цилиндра).

Условия испытаний (давление (р, МПа), скорость вращения (n, об/мин)) подбирались таким образом, чтобы максимальные значения температуры разогрева слоя обеспечивали сохранность образующегося комплекса и высокий выход целевого продукта за приемлемое время.

Существенное увеличение давления, скорости и времени нагружения образца приводит к неконтролируемому росту температуры с возможностью инициирования образца с разрушением сборки. Максимальные значения температуры образцов в результате трения в выбранных условиях не превышали 80-85 °С (рис. 9).

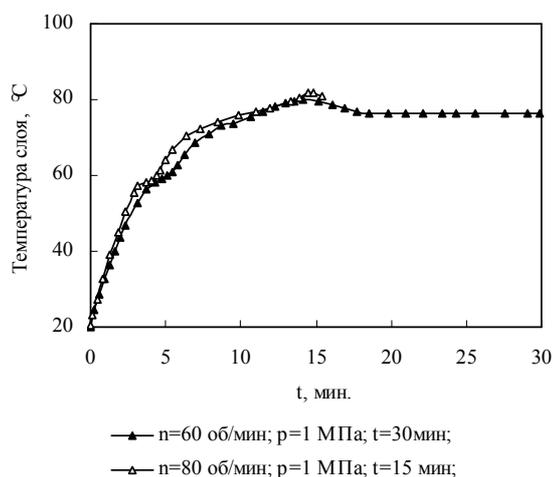


Рис. 9. Диаграммы записи показаний термопары при разных условиях проведения эксперимента

при относительно малой длительности механического воздействия (5 мин) на кривой ДТА наблюдается как эндоэффект плавления ДНА, так и эндоэффект плавления сокристаллизата.

Увеличение длительности механического воздействия в три раза (15 мин.) приводит к полному завершению процесса образования сокристаллизата (отсутствует эндоэффект плавления ДНА, а эндоэффект плавления сокристаллизата существенно увеличивается). Остальные особенности кривых ДТА соответствуют рассмотренным выше для механических смесей и сокристаллизата, полученного из различных растворителей (рис. 6, 7). Температура плавления сокристаллизата равна 101-102 °C.

Следует отметить, что плавление сокристаллизата, полученного механической активацией смеси, происходит в существенно меньшей температурной области, чем плавление сокристаллизатов, полученных из растворителей при близких значениях положения температуры экстремума и значений тепловых эффектов плавления. В качестве особенностей способа получения сокристаллизата путем механоактивации смеси следует отметить появление в ряде случаев небольшого (слабо выраженного) эндоэффекта плавления при температуре 45-48 °C, а также хорошую воспроизводимость результатов опытов.

Разрушение полученного механоактивацией сокристаллизата легко осуществляется извлечением (экстракцией) ДНА этиловым спиртом. Контрольные эксперименты показывают, что с погрешностью не более 0.5%, масса экстрагированного из сокристаллизата ДНА соответствует массе навески ДНА, взятой для его приготовления.

Для оценки возможности получения количественной информации по кинетике процесса сокристаллизации НМХ/ДНА при механоактивации смеси проведены постановочные эксперименты с контролируемыми условиями (варьировалась длительность трения при фиксированных значениях давления и скорости вращения) нагружения плоского слоя смеси НМХ/ДНА в описанных выше условиях трения между стальными поверхностями. Результаты термического анализа механоактивированных образцов смесей НМХ/ДНА приведены на рис. 10б, кривые ДТА сняты для образцов на различных участках кривых повышения температуры (в области плавления ДНА, в окрестности пика максимума температуры и в области плато (рис. 9).

В процессе увеличения длительности воздействия (рис. 10б) наблюдается монотонное увеличение абсолютной величины теплового эффекта плавления сокристаллизата (с ~40 Дж/г при длительности трения 5 мин. до ~80 Дж/г при длительности трения 30 мин.).

Плавления ДНА практически не отслеживается, но на кривых ДСК обнаруживается появление низкотемпературного эффекта плавления смеси при температуре порядка 48 °C, который при увеличении длительности трения нивелируется. Для того, чтобы отследить начальную стадию образования комплекса необходимо, по-видимому, выбирать более мягкие условия (по давлению и скорости воздействия) нагружения.

На зависимости температуры образца от времени трения (рис. 9) явно выделяются три области: первая – начальная ($t \leq 5$ мин.), соответствующая повышению температуры до температуры плавления ДНА и его плавлению, при котором появляется выраженное плато; вторая – область, соответствующая, по-видимому, процессу образования сокристаллизата с расхождением расплава ДНА и сопутствующим тепловыделением с достижением максимума температуры при $t \approx 15$ мин.; третья – область, соответствующая установлению стационарного значения температуры и равновесного состояния образца при $t \geq 20$ мин.

На рис. 10а представлены результаты ДТА для образцов смесей НМХ/ДНА (1/2 в молях) после перетирания в агатовой ступке ~1 г смеси при разной длительности воздействия. Видно, что

Поведение полученных в приборе длительного трения сокристаллизаторов после плавления на термостойке идентично описанному для исходного сокристаллизата. Увеличение длительности нагружения более 60 мин. сопровождается увеличением разогрева образца, что опасно с точки зрения его инициирования.

Для иллюстрации на рис. 10б приведена кривая ДСК образца ДНА, экстрагированного из сокристаллизата, полученного при трении между стальными поверхностями, этиловым спиртом с последующей его отгонкой, в окрестности температуры его плавления.

Температура плавления образца 56.7 °С, однако можно отметить наличие небольшого эндоэффекта плавления при температуре 51 °С.

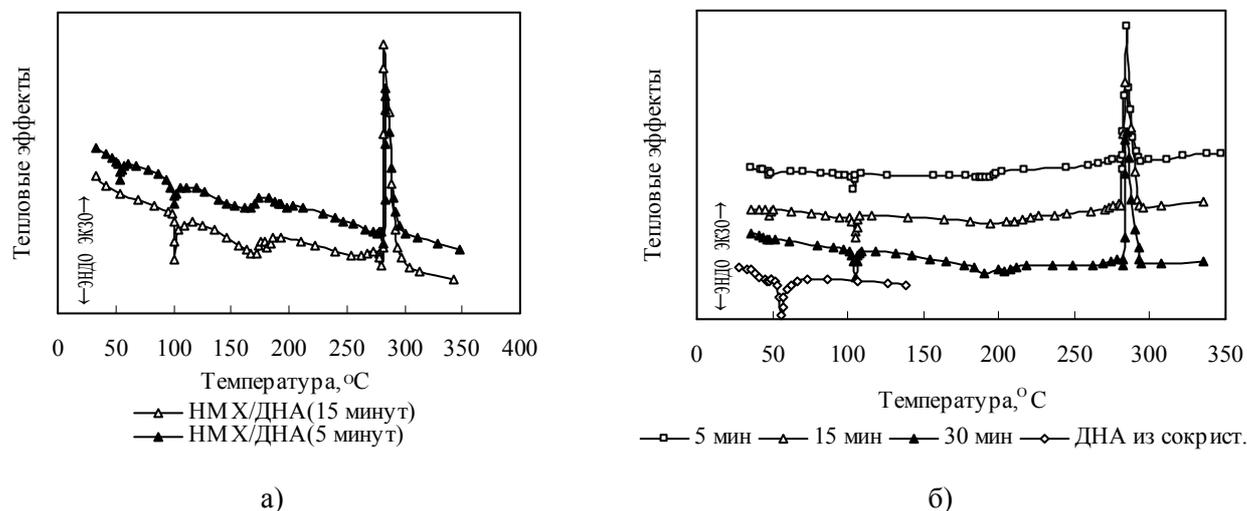


Рис. 10. Термограммы образцов сокристаллизатов, полученных механической активацией в течение различного времени: а – ДТА; б – ДСК

Несмотря на то, что рассматриваемый сокристаллизат НМХ/ДНА известен давно, в публикациях не удалось обнаружить ИК спектры этого соединения.

Поэтому далее приводятся волновые числа характерных пиков поглощения ИК спектров сокристаллизатов НМХ/ДНА, полученных из раствора в пластификаторе ТС и механоактивацией смеси в агатовой ступке при длительности измельчения 15 мин. Волновые числа (см^{-1}): для сокристаллизата из ТС – 3034, 3006, 2958, 1576, 1538, 1506, 1462, 1431, 1395, 1309, 1272, 1248, 1200, 1143, 1084, 968, 939, 872, 849, 835, 760, 670, 653, 625, 595; для механоактивированного сокристаллизата – 3035, 3006, 2959, 1575, 1536, 1462, 1430, 1395, 1344, 1292, 1272, 1248, 1201, 1146, 1085, 1018, 968, 940, 872, 859, 831, 761, 671, 654, 626, 604, 596.

Таким образом, наблюдается хорошее соответствие результатов анализа различных характеристик сокристаллизата НМХ/ДНА, полученного различными методами, включая механическую активацию смеси. С учетом относительной простоты и быстроты получения сокристаллизата НМХ/ДНА механической активацией, сложностей получения его из расплава и из раствора в доступных растворителях, этот метод безусловно выглядит перспективным, прежде всего в плане оценки возможности получения сокристаллизатов НМХ.

6. Сокристаллизация в системе HNIW/ДНА

На качественном уровне, существование сокристаллизата HNIW/ДНА можно предполагать исходя из имеющихся результатов по сокристаллизации НМХ с ДНА и НМХ с HNIW [11, 12, 15, 25, 26], а также на основе данных по высокой растворимости HNIW в ДНА [31]. Для оценки самой возможности получения сокристаллизата и установления примерного соотношения компонентов в нем использован подход, примененный ранее для исследования сокристаллизатов ТНТ/HNIW [13].

С учетом высокой растворимости HNIW в расплаве ДНА [31] изготавливались сплавы HNIW/ДНА при температуре 90-95 °С и сокристаллизаты из раствора компонентов в ацетоне (или ацетонитриле).

Соотношение компонентов варьировалось от 1/5 до 5/1 (по массе в отношении HNIW/ДНА).

Характер поведения смесей HNIW/ДНА при плавении аналогичен наблюдаемому в плаве ТНТ/HNIW [13]. На рис. 11а показано изменение относительного теплового эффекта плавления ДНА с составе сокристаллизатов, приготовленных в расплаве ДНА ($Q_{пл}$) и из раствора в ацетоне ($Q_{раст}$). Как и в случае сокристаллизата ТНТ/HNIW формирование сокристаллизата в расплаве не завершается в полной мере – тепловой эффект плавления ДНА в сокристаллизате по абсолютной величине несколько больше, чем у сокристаллизата, приготовленного из раствора компонентов.

Как видно из представленных данных стехиометрическое соотношение компонентов в сокристаллизате находится в окрестности отношения 1/4 по массе (1 часть ДНА и 4 части HNIW). На рис. 11б приведены результаты ДСК сокристаллизатов при различных соотношениях компонентов, в том числе при стехиометрическом соотношении HNIW/ДНА равном 4/1, приготовленных различными способами.

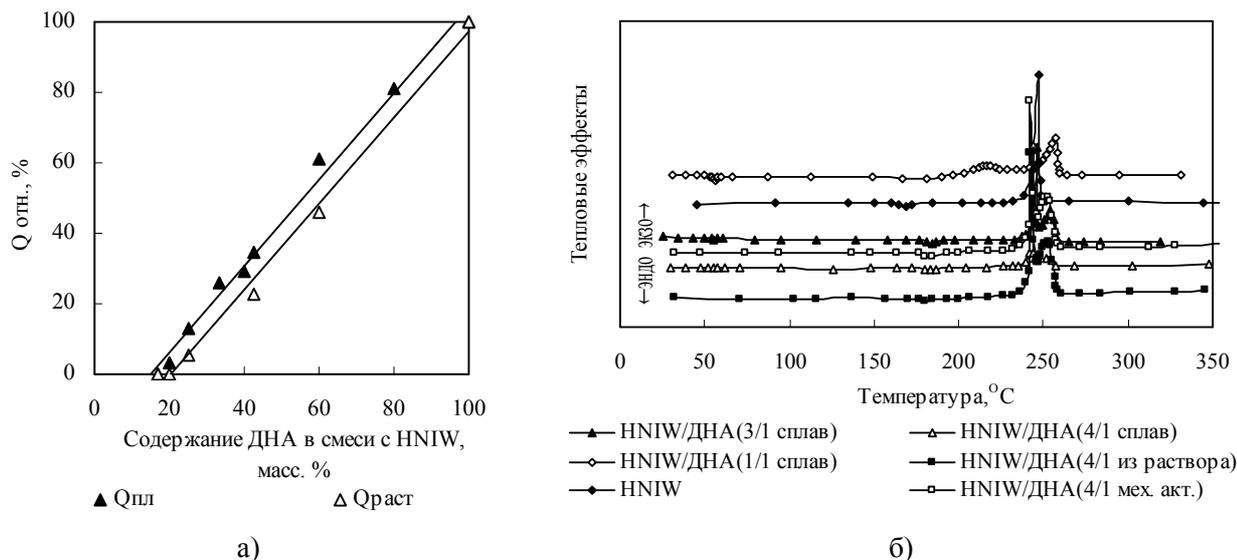


Рис. 11. Относительные тепловые эффекты плавления ДНА в сокристаллизатах HNIW/ДНА (а) и результаты ДТА сокристаллизатов, полученных разными методами (б)

Прежде всего, необходимо отметить, что стехиометрический сокристаллизат из раствора в ацетоне (HNIW/ДНА в соотношении 4/1) имеет температуру плавления в интервале 185-190 °С, что выше температуры полиморфного перехода HNIW равной 160-165 °С (по ДСК), который не наблюдается в сокристаллизате.

Наблюдается двухстадийное разложение сокристаллизата в окрестности температуры разложения HNIW с пиками экзоэффектов при температурах 235 и 250-252 °С. Эндо-эффекта испарения-разложения ДНА на кривых ДСК после разрушения сокристаллизата не наблюдается.

В сокристаллизате, приготовленном из расплава HNIW в ДНА в стехиометрическом соотношении наблюдается присутствие небольшого эндоэффекта плавления ДНА (при температуре 56 °С), эндоэффект плавления сокристаллизата при температуре 185 °С и аналогичное рассмотренному выше двухстадийное разложение композиции с пиками экзоэффектов при температурах 235 и 250-252 °С.

Увеличение содержания в смеси ДНА в случае приготовления сокристаллизата в расплаве ДНА сопровождается естественным увеличением абсолютной величины теплового эффекта плавления ДНА с сопутствующим уменьшением абсолютного значения теплового эффекта плавления сокристаллизата. При соотношении компонентов в смеси 1/1 на кривой ДСК плавления сокристаллизата практически не наблюдается. При этом наблюдается смещение первого пика разложения с экзоэффектом в низкотемпературную область, с температурой максимума пика разложения 215-220 °С.

Стехиометрический сокристаллизат, приготовленный с использованием механической активации смеси в агатовой ступке, по характеристикам термического поведения в условиях ДСК полностью аналогичен сокристаллизату, полученному из раствора в ацетоне.

Температуры плавления сокристаллизата и характерные эффекты термического разложения полностью идентичны (рис. 11б).

Особого внимания заслуживает эффект двухстадийности высокотемпературного разложения композиции с экзоэффектами. Для его анализа целесообразно рассмотреть диаграммы потери массы образцами (рис. 12).

Сокристаллизат HNIW/ДНА практически не изменяет массы до температуры плавления комплекса, затем в достаточно узком температурном интервале наблюдается интенсивная потеря массы образцом до уровня соответствующего содержанию в композиции HNIW.

Однако процесс разложения HNIW носит двухстадийный характер с реализацией максимальных значений скорости потери массы при температурах, соответствующих максимуму пиков разложения по ДСК, в то время как исходный образец HNIW разлагается в одну стадию.

Можно предположить, что при разрушении сокристаллизата образуются минимум две полиморфные модификации HNIW, одна из которых ϵ -модификация.

На рис. 13а-в приведены снимки кристаллов, полученные на сканирующем электронном микроскопе: сокристаллизата HNIW/ДНА из раствора в ацетоне (а, б) и сокристаллизата, полученного механоактивацией смеси в агатовой ступке (в).

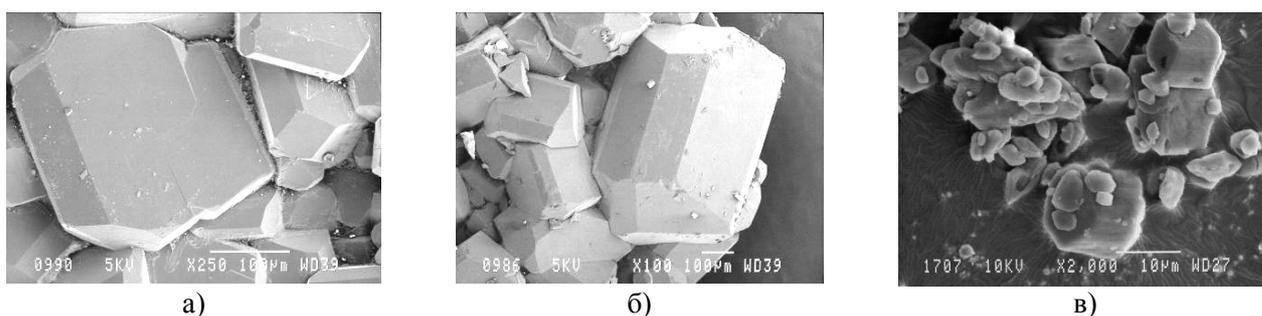


Рис. 13. Снимки (электронный микроскоп) сокристаллизатов HNIW/ДНА, полученных: а,б – из растворителя (ацетон); в – механоактивацией

Следует отметить возможность получения достаточно крупных кристаллов (длиной вплоть до 1 мм) сокристаллизата HNIW/ДНА из раствора в ацетоне. Для сокристаллизата, полученного механоактивацией смеси, характерно образование мелких частиц различной формы с размерами от доли микрона до 5 мкм и относительно крупных частиц в форме куба (с длиной ребра ~10 мкм).

Плотность сокристаллизатов, полученных из раствора и механоактивацией смеси, находится в интервале 1.86-1.87 г/см³. Анализ показал, что сокристаллизаты, приготовленные из ацетона и механической активацией смеси имеют идентичные ИК спектры, характеризующиеся пиками поглощения, при следующих значениях волновых чисел (см⁻¹): 3050, 3038, 1615, 1561, 1524, 1447, 1405, 1331, 1263, 1226, 1174, 1115, 1094, 1079, 1029, 983, 949, 911, 880, 826, 752, 716, 665, 596, 561. Для сплава наблюдается незначительные смещения пиков (на 2-5 см⁻¹) в области волновых чисел 561, 596, 664 см⁻¹ и в промежутке между парами пиков при волновых числах 1079 см⁻¹ и 1029 см⁻¹ с появлением нового пика при значении волнового числа 1047 см⁻¹ (плечо трансформируется в пик).

Проведена сравнительная оценка параметров чувствительности сокристаллизата и механической смеси HNIW/ДНА к механическим воздействиям [13].

Чувствительность к удару: механической смеси по нижнему пределу (H_0 , мм – высота сбрасывания груза) инициирования грузом 2 кг равна 200 мм; сокристаллизата – $H_0 = 300$ мм

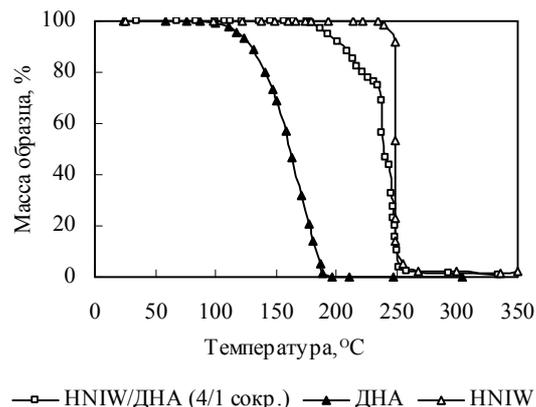


Рис. 12. Результаты ТГА сокристаллизата HNIW/ДНА, ДНА и HNIW

—□— HNIW/ДНА (4/1 сокр.) —▲— ДНА —△— HNIW

Полная исследовательская публикация _____ Попок В.Н., Бычин Н.В., Попок Н.И. и Шеин Н.В. при массе ударяющего груза 10 кг (при массе ударяющего груза 2 кг значение H_0 превышает 500 мм).

Чувствительность к трению ударного характера в приборе К-44-III по нижнему пределу иницирования P_0 (давление подпрессовки): механическая смесь $P_0 = 160$ МПа, сокристаллизат $P_0 = 260$ МПа. Скорость детонации сокристаллизата (диаметр образца 10 мм, плотность подпрессованного образца 1.1-1.2 г/см³) равна 6700 м/с.

В отличие от сокристаллизата ТНТ/HNIW, плавящегося и разрушающегося при температуре ~135-140 °С [13], что приводит к резкому снижению критических температур теплового взрыва [32] композиции в сравнении с HNIW, сокристаллизат HNIW/ДНА разрушается при температуре более 180 °С, что выше, чем критическая температура теплового взрыва HNIW.

Следствием является то, что индукционный период до взрыва сокристаллизата HNIW/ДНА даже несколько выше, чем HNIW при испытаниях при температуре 180 °С при диаметре образцов 20 мм (примерно в два раза [13]).

7. Сокристаллизат (сольват [27]) HNIW/ТАЦ

В литературе рассматриваемый сокристаллизат представлен достаточно подробно в плане данных о кристаллической структуре и формировании новой полиморфной модификации HNIW. Проведен анализ возможности его получения в среде различных удаляемых и неудаляемых растворителей [27]. Приведены достаточно обширные результаты исследований ИК спектров сокристаллизата [27]. Однако данных по термическому поведению образцов сокристаллизата, его устойчивости нет. Поэтому проведены более детальные исследования этого сокристаллизата.

Прежде всего, сокристаллизат получали из раствора HNIW в ТАЦ с использованием или без использования вспомогательных растворителей (ацетон, этилацетат). В последнем случае соотношение HNIW и ТАЦ в растворе соответствовало стехиометрическому для сокристаллизата (1/1 в молях). Кристаллизацию осуществляли в течение от нескольких суток до месяца.

На рис. 14 показаны кристаллические образования сокристаллизата HNIW/ТАЦ, полученные из раствора компонентов в ацетоне или этилацетате. Варьированием длительности отгона растворителя можно существенно увеличить размер (длину) одиночных кристаллов (рис. 14а,б) вплоть до 4-5 мм, а конгломератов (рис. 14в) до 10 мм.

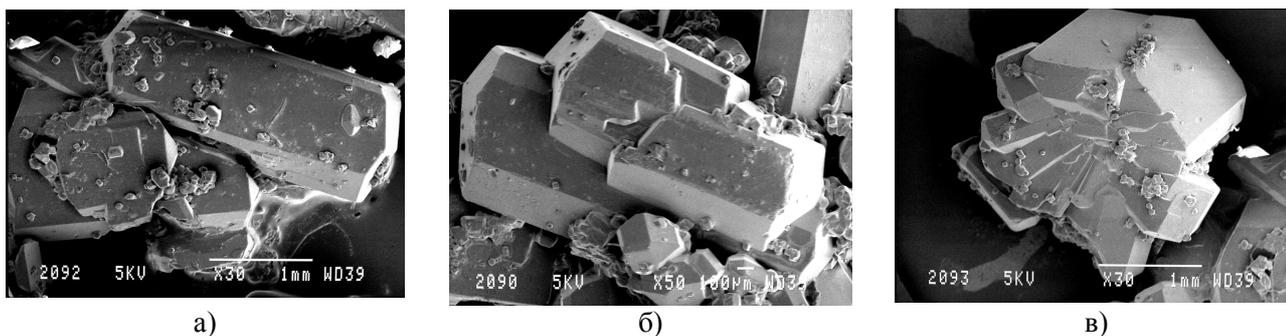


Рис. 14. Кристаллические образования сокристаллизата HNIW/ТАЦ, полученные из раствора компонентов в ацетоне: а, б – одиночные кристаллы; в – конгломераты

Испытания полученных сокристаллизатов на термостойкости (масса образцов до 1 г) показало, что сокристаллизат плавится с разрушением (образованием большого количества мелкокристаллического наполнителя в жидкой фазе) при температуре около 90 °С. После охлаждения полученная смесь долго (десятки минут) сохраняет текучесть, но затем кристаллизуется.

Смесь компонентов, взятых в стехиометрическом для сокристаллизата HNIW/ТАЦ соотношении, имеет относительно низкую вязкость (порядка 20-30 Па·с). Однако перетираание ее в агатовой ступке (образец массой 1-2 г.) через 10-15 минут приводит к быстрому повышению вязкости и переходу связной вязкой смеси в сухой порошок.

Плавление полученного порошка на термостойке показывает примерно такую же температуру плавления, что и сокристаллизат из раствора (85-90 °С). В агатовой ступке были приготовлены порошкообразные композиции с разным, но меньшим, чем стехиометрическое, содержанием ТАЦ в смеси, с целью определения характеристик фазовых переходов, особенностей разложения сокристаллизатов с использованием термоаналитических методов, а также их взрывчатых характеристик. На рис. 15 показаны результаты ДСК и ТГА образцов сокристаллизатов.

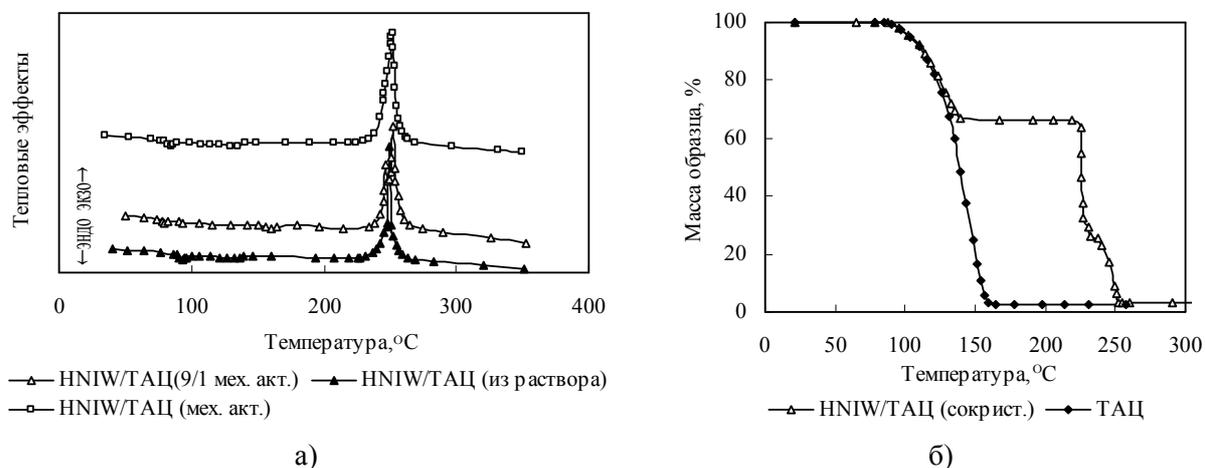


Рис. 15. Результаты исследования сокристаллизатов HNIW/ТАЦ, полученных разными методами: а – ДСК; б – ТГА

Из данных ДСК видно, что сокристаллизат, приготовленный из раствора в ТАЦ и полученный механоактивацией смеси имеют близкие значения температуры плавления, одинаковый по положению и форме слабовыраженный эндоэффект испарения ТАЦ с экстремумом при температуре 130 °С и пик разложения с мощным экзоэффектом в области температур от 220 до 270 °С.

В окрестности температуры 230 °С на кривой ДСК для сокристаллизатов наблюдается слабовыраженный «излом», обусловленный, по-видимому, двухстадийностью разложения композиции в этой температурной области.

На этом же рисунке приведены данные (с целью уточнения особенностей разложения композиции в области температур 220-270 °С) по механоактивированной композиции HNIW/ТАЦ с соотношением компонентов 9/1 по массе.

На кривой ДСК в данном случае наблюдается эндоэффект плавления сокристаллизата в области температур порядка 85 °С, эндоэффект в области 160 °С, соответствующий полиморфному переходу ϵ -модификации HNIW и двухстадийное разложение смеси, сопровождаемое двумя пиками с экзоэффектом с максимумами при температуре 235 и 250-252 °С.

Второй пик соответствует разложению ϵ -модификации HNIW, первый пик обусловлен, по-видимому, менее термически стойкой модификацией HNIW [13, 27]. С увеличением содержания ТАЦ в механоактивированной композиции вплоть до стехиометрического (для сокристаллизата) содержания наблюдается монотонное уменьшение первого экзоэффекта разложения с вырождением двух пиков в один «широкий». Двухстадийный характер разложения сокристаллизата в области температур от 220 до 270 °С хорошо отслеживается на кривых ТГА (рис. 15б).

Прежде всего, ТГА свидетельствует о том, что в области температур от 100 до 130 °С после разрушения-плавления сокристаллизата наблюдается интенсивная потеря массы образцов, связанная с испарением ТАЦ. Затем в области температур 130-220 °С масса образца остается практически неизменной, а при более высоких температурах наблюдается два выраженных участка потери массы с температурами максимальной скорости потери массы ~235 и ~250 °С.

ИК спектр сокристаллизата (сольвата) HNIW/ТАЦ, приготовленного из растворов в ТАЦ или с использованием вспомогательного растворителя, изучен достаточно подробно [27].

Полная исследовательская публикация _____ Попок В.Н., Бычин Н.В., Попок Н.И. и Шеин Н.В.

Механическая активация смеси для образования сокристаллизата HNIW/ТАЦ приводит к следующим характерным волновым числам, соответствующим максимумам поглощения (см^{-1}): 3067, 3050, 1748, 1733, 1607, 1490, 1450, 1374, 1335 (плечо), 1328, 1285, 1259, 1237, 1161, 1104, 1092, 1035, 954, 908, 880, 830, 752, 716, 683, 608, 594, 567, 521. Представленный спектр значений волновых чисел практически совпадает с данными работы [27] для сокристаллизата HNIW/ТАЦ, включая полосу поглощения, соответствующую валентным колебаниям функциональных групп ТАЦ (максимумы при 1748 см^{-1} и 1733 см^{-1} – карбонильная группа), плечо при волновом числе 1335 см^{-1} .

Сокристаллизат HNIW/ТАЦ имеет относительно низкую чувствительность к удару – нижний предел инициирования ударом груза массой 10 кг равен 300 мм [13], и трению – нижний предел инициирования в приборе трения ударного характера К-44-III [13] равен 280-300 МПа, что близко к результатам для сокристаллизата HNIW/ДНА.

Параметры теплового взрыва сокристаллизата HNIW/ТАЦ аналогичны сокристаллизату ТНТ/HNIW [13], что, по-видимому, связано с низкой температурой плавления-разрушения сокристаллизата и относительно высокой растворимостью HNIW в ТАЦ [27]. Плотность сокристаллизата HNIW/ТАЦ равна 1.51 г/см^3 . Скорость детонации образца диаметром 25 мм при плотности $\sim 1.45 \text{ г/см}^3$ равна 5240 м/с .

Выводы

1. С использованием широкой номенклатуры нитросоединений (тринитротолуол, тринитробензол, октоген, гексанитрогексаазаизовюрцитан, *N,N*-диметилметиленидинитрамин) показана высокая эффективность механической активации сокристаллизации, в сравнении с методами получения сокристаллизатов из растворов и расплавов. Методами термического анализа и ИК-спектроскопии подтверждено образование сокристаллизатов при механической активации и исследованы их свойства (плотность, скорость детонации, параметры чувствительности).
2. С использованием различных методов механической активации с исследованием кинетики образования сокристаллизата показана высокая эффективность механической активации сокристаллизации октоген/*N,N*-диметилметиленидинитрамин, получение которого проблематично из растворов и расплавов.
3. Исследован новый сокристаллизат гексанитрогексаазаизовюрцитан/*N,N*-диметилметиленидинитрамин. Определены его физико-химические характеристики, показана идентичность свойств сокристаллизатов полученных различными способами (из раствора, расплава, механической активацией).
4. Изучен сокристаллизат гексанитрогексаазаизовюрцитан/триацетин (с жидким при нормальных условиях триацетином). Механической активацией получен сокристаллизат гексанитрогексаазаизовюрцитан/триацетин. Определены температура плавления сокристаллизата, особенности его термического разложения и взрывчатые характеристики.

Литература

- [1] L.M. Takacs. Carey Lea – The Father of Mechanochemistry. *Bull. Hist. Chem.* **2003**. Vol.28. No.1. P.26-34.
- [2] S.L. James, C.J. Adams, C. Bolm et al. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2012**. Vol.41. P.413-447.
- [3] V. Šepelák, K.D. Becker. Mechanochemistry: from Mechanical Degradation to Novel Materials Properties. *Journal of the Korean Ceramic Society.* **2012**. Vol.49. No.1. P.19-28.
- [4] Дубинская А.М. Превращения органических веществ под действием механических напряжений. *Успехи химии.* **1999**. Т.68. №8. С.707-724.
- [5] Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ. *Успехи химии.* **2006**. Т.75. №3. С.203-216.
- [6] Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф., Баринаева А.П., Ворсина И.А. Механохимический синтез органических соединений и композитов с их участием. *Успехи химии.* **2010**. Т.79. №3. С.218-233.

- [7] Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. М.: Наука. **1986**. 305с.
- [8] Боуден Ф., Иоффе А. Быстрые реакции в твердых веществах. М.: Издательство иностранной литературы. **1962**. 243с.
- [9] T. Urbanski. Chemistry and Technology of Explosives. *Warszawa*. **1964**. 645p.
- [10] J. Sangster. Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Binary and Ternary Systems on Nitroaromatic Compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **1997**. Vol.26. No.2. P.351-502.
- [11] C. Zhang, Y. Cao, H. Li et al. Toward Low-sensitive and High-energetic Cocrystal 1: Evaluation of the Power and the Safety of Observed Energetic Cocrystals. *Cryst. Eng. Com.* **2013**.
<http://pubs.rsc.org/En/content/articlepdf/2013/ce/c3ce40112j>
- [12] O. Bolton, A.J. Matzger. Improved Stability and Smart-Material Functionality Realized in an Energetic Cocrystal. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**. Vol.50. P.8960-8963.
- [13] Попок В.Н., Бычин Н.В., Попок Н.И. Исследование сокристаллизатов на основе гексанитрогексаазаизовюрцитана и тринитротолуола, полученных различными методами. *Бутлеровские сообщения*. **2012**. Т.30. №4. С.84-92.
- [14] Попок В.Н. Исследование свойств сокристаллизатов гексанитрогексаазаизовюрцитан/полимер. *Бутлеровские сообщения*. **2012**. Т.30. №6. С.132-143.
- [15] K.V. Landenberger, A.J. Matzger. Cocrystals of 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane (HMX). *Cryst. Growth Des.* **2012**. No.12(7). P.3603-3609.
- [16] Стид Дж. В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия (том 1). М.: Академкнига. **2007**. 480с.
- [17] W. Steed, J.L. Atwood. Supramolecular Chemistry (2nd edition). *John Wiley & Sons*. **2009**. 998p.
- [18] Попок В.Н., Аверин А.А., Бычин Н.В. Исследование горения, зажигания и микроструктуры сокристаллизатов на основе нитрата аммония. *Бутлеровские сообщения*. **2012**. Т.31. №8. С.141-151.
- [19] J. Xu, Y. Tian, Y. Liu et al. Polymorphism in hexanitrohexaazaisowurtzitane crystallized from solution. *Journal of Crystal Growth*. **2012**. Vol.354. No.1. P.13-19.
- [20] W. Selig. New Adducts of Octahydro-1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetrazocine (HMX). *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. **1982**. Vol.7. No.3. P.70-77.
- [21] Орлова Е.Ю., Орлова Н.А., Жилин В.Ф. Октоген – термостойкое взрывчатое вещество. М.: Недра. **1975**. 128с.
- [22] F. Lara-Ochoa, G. Espinosa-Perez. Cocrystals Definitions. *Supramolecular Chemistry*. **2007**. Vol.19. No.8. P.553-557.
- [23] Холево Н.А. Чувствительность взрывчатых веществ к удару. М.: Машиностроение. **1974**. 118с.
- [24] C. Guo, H. Zhang, X. Wang et al. Study on a novel energetic cocrystal of TNT/TNB. *Journal of Materials Science*. **2013**. Vol.48. No.3. P.1351-1357.
- [25] A. Matzger, O. Bolton. Crystalline Explosive Material. *US Patent 20120305150*. **2012**.
- [26] Левакова И.В., Коробко А.П., Крашенинников С.В., Заводник В.Е. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразациклооктана с 2,4-динитро-2,4-диазапентаном. *Кристаллография*. **1996**. Т.41. №6. С.1015-1017.
- [27] Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К., Корчагин Д.В., Милехин Ю.М., Шишов Н.И. Новый конформер 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20). Кристаллическая и молекулярная структура сольвата CL-20 с триацетатом глицерина. *Изв. АН. Сер. хим.* **2011**. №7. С.1372-1378.
- [28] M. Radomska, R. Radomski. Calorimetric studies of binary systems of 1,3,5-trinitrobenzene with naphthalene, anthracene and carbazole. I. Phase transitions and heat capacities of the pure components and charge-transfer complexes. *Thermochimica Acta*. **1980**. Vol.40. No.3. P.405-414.
- [29] R.C. Gill, W. Plains, G.V. Naufflett. Process for the Preparation of 2,4-dinitro-2,4-diazapentane. *US Patent 4469888*. **1984**.
- [30] Пятаков Н.Ф., Вьюнова И.Б., Новиков С.С. Синтез и закономерности горения ацетоксиметилнитраминол, чувствительность к удару вторичных алкилнитраминол. *Химическая физика*. **2008**. Т.27. №12. С.46-51.
- [31] Фундаментальные и прикладные проблемы технической химии: сборник научных трудов ИПХЭТ СО РАН. *Новосибирск: Наука*. **2011**. 376с.
- [32] Попок В.Н., Ильных К.Ф. Тепловой взрыв смесевых энергетических материалов на основе различных горючих-связующих и окислителей. *Бутлеровские сообщения*. **2013**. Т.33. №3. С.42-48.