

УДК:536.46

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Г.Т. Смагулова¹, В.Е. Зарко², З.А. Мансуров¹¹Институт проблем горения, 050012 г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 172²Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630093 г. Новосибирск, Россия

e-mail: smagulova.gauhar@inbox.ru

Аннотация

Взрывчатые вещества являются источниками, концентрирующие в себе огромный запас энергии. Возможность совершать с их помощью большую механическую работу обуславливает интенсификацию исследований в области теоретической и экспериментальной химии взрывчатых веществ. В данной работе рассмотрены некоторые проблемы исследования современных взрывчатых веществ. Даны характеристики мощных высокоэнергетических конденсированных систем, синтезированных в последние 10 – 15 лет. Рассмотрены возможности создания энергетических композиций на базе полиазотистых высокоэнтальпийных веществ. Теоретически, эти соединения будут обладать мощностью и скоростью детонации, не достижимые для современных взрывчатых веществ. Освещены перспективы создания углерод – азотных каркасных структур, как источников высокой энергии. В работе также рассмотрена взаимосвязь основных характеристик взрывчатых веществ как чувствительность и мощность. Так, максимальная теплота взрыва ($Q_{\max}$) является количественным показателем чувствительности ВВ. В качестве примера рассмотрено влияние строения молекулы триаминотринитробензола на чувствительность. Рассмотрены полупроводниковая модель и модель «горячих точек» ударно – волнового инициирования взрывчатых веществ. Особое внимание уделено перспективному взрывчатому веществу – триаминотринитробензолу, приведены основные физические, химические и взрывчатые характеристики данного соединения, а также приведены параметры зоны химической реакции, состояний пика Неймана и Чепмена-Жуге для состава на основе триаминотринитробензола. Рассмотрены особенности разложения триаминотринитробензола при нагревании. Определены основные тенденции развития исследований в области химии взрывчатых веществ.

Ключевые слова:

взрывчатые вещества, исследование, детонация, мощность, моделирование, чувствительность, триаминотринитробензол

Введение

Интенсификация исследований в области теоретической и экспериментальной химии взрывчатых веществ (ВВ) обуславливается широким применением данного класса веществ в различных областях. Взрывчатые вещества являются источниками, концентрирующие огромный запас энергии. Роль взрывчатых веществ и выбор соответствующих их видов приобретает исключительное значение в связи с возможностью совершать с их помощью большую механическую работу [1,2]. Основным потребителем взрывчатых веществ является горная промышленность [3]. Также ВВ используются при

строительстве [4], при бурении и эксплуатации нефтяных и газовых скважин [5] в сельском хозяйстве. Известны методы резки, штамповки, сварки, упрочнения металлов взрывом и другие области применения ВВ [6]. Обособленной областью является применение взрывчатых веществ в военном деле [7]. Количество новых синтезированных и исследованных взрывчатых веществ неуклонно растет. Применение новых взрывчатых веществ (динитроазофуроксан, ТАТБ, FOX -7 и др.) [8] показало их более высокую эффективность по сравнению с классическими взрывчатыми веществами (тротил, гексоген, октоген). В настоящее время исследования в области химии взрывчатых веществ ориентированы на синтез соединений, превосходящих по скорости детонации известные взрывчатые вещества. Исследователями были выполнены квантово – химические расчеты для ряда высокоэнергетических соединений, в том числе и для

соединений, существование которых обосновано лишь теоретически.

Увеличение мощности в них достигается за счет повышения энергонагруженности молекул эксплозифорными группами, что сопряжено с ослаблением химических связей, уменьшением стабильности и, как следствие, повышением чувствительности, что является важной характеристикой при использовании ВВ [9,10]. Интенсивные исследования проводятся в области моделирования ВВ, в частности, моделирования инициирования ВВ, представляющие большой практический интерес. Разработки, исследования и применение ВВ определяются их фундаментальным значением для вооружения и промышленности.

Взрывчатые вещества – настоящее и будущее

Исследования ученых по получению новых ВВ, превосходящих по мощности октоген, ставшего своего рода эталоном мощности, в последние десятилетия достигли значительных результатов. Были получены мощные ВВ, по скорости детонации и плотности существенно превосходящие октоген. В настоящее время список веществ, используемых для взрывных работ, ежедневно пополняется [11]. Рассмотрим характеристики некоторых современных ВВ.

CL-20 (Гексанитрогексаазаизовюрцитан, 2,4,6,8,10,12-гексанитро- 2,4,6,8,10,12 –гексаазатетрацикло [5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] додекан) – одно из наиболее мощных бризантных ВВ. Впервые был синтезирован в 1986 г. (Nielsen). Первый представитель высокоэнергоемких углерод-азотных каркасных соединений. На данный момент изучено 5 полиморфных модификаций ($\alpha, \beta, \gamma, \epsilon, \zeta$), различающих по плотности и чувствительности. Для практического применения используется ϵ – модификация в виду наибольшей плотности (2,04 г/см³) и наименьшей чувствительности. Максимальная экспериментально измеренная скорость детонации – 9650 м/с. Высокая мощность CL-20 обусловлена особенностями структуры его молекулы. Сильно напряженная каркасная структура молекулы ВВ предопределяет высокую энтальпию его образования [12].

FOX-7 (DADNE, 1,1-диамино-2 ,2-динитроэтилен) – высоководородное ВВ, разработанное Шведским агентством оборонных исследо-

ваний, является относительно новым ВВ, с низкой чувствительностью. Известны 3 кристаллические модификации этого вещества. Химически стабилен. Малочувствителен к механическим воздействиям. Расчетная скорость детонации равна 9040 м/с, экспериментальная теплота взрыва 4,86 МДж/кг. Плотность для α -модификации равна 1,89 г/см³. Скорость детонации 8869 м/с [13,14].

Тетранирамин (Sorguyl) – мощное ВВ с плотностью 2,01 г/см³, скорость детонации 9105 м/с (при $\rho = 1,95$ г/см³) [15].

Dingu (брутто – формула C₄H₄N₆O₆) – мощное бризантное ВВ, плотность – 1,94 г/см³, скорость детонации – 7580 (при плотности 1,75 г/см³) [15].

Динитроазофуроксан – аналог динитродифуроксана, но по сравнению с последним его молекула содержит еще одну эксплозифорную группу – азогруппу. Данное ВВ является наиболее мощным среди существующих ВВ. Экспериментальные данные по возбуждению взрыва и детонационной способности свидетельствуют о его высокой чувствительности и взрывоопасности [16].

ТАТБ (1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол) является наиболее перспективным взрывчатым веществом ввиду его рекордно низкой чувствительности к различного рода механическим и тепловым воздействиям (как у тротила) и высокой пожаробезопасности. По своим взрывчатым характеристикам несколько превосходит тротил. Плотность 1,93 г/см³, скорость детонации 7350 м/с (при $\rho = 1,80$ г/см³) [17].

Пентанитрофенилазид (брутто – формула C₆N₈O₁₀) – кристаллическое ВВ, известны α и β – формы. Химически стабилен и мало чувствителен к удару. Скорость детонации 8670 м/с (при плотности 1,76 г/см³) и 9210 м/с (при плотности 1,88 г/см³). По бризантности несколько превосходит октоген [18].

4,4 – Динитро – 3,3 – диазенофуроксан – мощное кристаллическое ВВ. Плотность – 2,002 г/см³, теплота взрыва – 7,48 МДж/кг. Скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соответствует 9700 м/с при плотности 1,94 г/см³. Очень чувствителен к удару, трению, огню. На данный момент практического применения не имеет. Может использоваться в боеприпасах в флегматизированном виде [19].

NNHT (2 – нитроимино – 5 – нитро – гексагидро – 1, 3, 5 – триазин) – теплота взрыва – 3,38 МДж/кг, теплота образования – 16,3 ккал/моль. Расчетная скорость детонации – 8220 м/с при плотности 1,75 г/см³. Химически стабильное ВВ, малочувствительное к трению [20].

К–6 (TNTC, КЕТО – RDX, 2,4,6 – тринитро-2,4,6-триазадиазоксидоксанон) – высокоэнергетическое, мощное ВВ, на 4% более эффективное чем октоген. Предполагается использование его в качестве компонента ракетных порохов и бездымных газогенерирующих композиций. Расчетная скорость детонации 9270 м/с при плотности 1,932 г/см³, 8899 м/с при плотности 1,85 г/см³ [21].

К-56 (TNABN, тетранитротетраазабициклононанон) – мощное малочувствительное ВВ. Расчетная скорость детонации 9,015 м/с при плотности 1,92 г/см³. Малочувствителен к трению. Термически довольно стабилен. Предполагается использование в качестве компонента ракетных топлив [22].

В работах [23, 24] рассмотрены энергетические возможности композиций на базе полиазотистых высокоэнтальпийных веществ. Полиазотистые соединения — типичные представители класса эндотермических соединений, характеризующихся положительной энтальпией образования. Взрывчатые вещества с высоким содержанием азота, безусловно, заслуживают внимания исследователей как высокоэнергетические соединения. Отличительная особенность данного класса соединений состоит в том, что их термическое разложение сопровождается выделением большого количества тепла. Это обусловлено тем, что входящие в их состав атомы азота соединены одинарными или двойными связями, значительно более слабыми, чем тройная связь в молекулярном азоте N₂. Действительно, энергия тройной связи N≡N характеризуется рекордно высоким значением 229 ккал/моль, тогда как для двойной связи N=N она равна 100 ккал/моль, а у одинарной N–N всего лишь 38,4 ккал/моль. Соответственно, сумма энергий трех одинарных связей или полутора двойных оказывается меньше энергии тройной связи [24]. Хотя многие из соединений, состоящие только из атомов азота, являются гипотетическими, а методы их синтеза не ясны, перспектива использования данных веществ в будущем

обуславливается громадной скоростью детонации, не достижимой для современных ВВ. Так, для соединения N₆₀ (азотный аналог фуллерена) прогнозируют совершенно фантастические характеристики: энтальпия образования 546 ккал/моль, скорость детонации 17,3 км/с. В таблице 1 представлены свойства некоторых гипотетических полиазотистых структур (рис.1).

Таблица 1 – Свойства гипотетических полиазотистых структур [25]

№	Вещество	ρ , г/см ³	ΔH_f°		Скорость детонации, км/с
			ккал/моль	ккал/кг	
1	N ₄	1.75	268.7	4800	13.24
2	N ₆	1.97	345.6	4100	14.04
3	N ₈	2.15	406.7	3650	14.86
4	N ₁₀	2.21	473.4	3400	12.08
5	N ₆₀	2.67	546	650	17.31

Однако, получение высокоэнергетических соединений лишь на базе атомов азота, обладающих приемлемой стабильностью, обеспечивающей возможность их применения на практике, в настоящее время представляется маловероятным. Поэтому перспективной областью исследований является получение соединений, в которых помимо большого количества азота присутствуют атомы углерода, водорода, кислорода и фтора. В этом отношении перспективными являются соединения на базе пятичленных (азолов), шестичленных (азинов) циклов и каркасных структур, где атомы углерода замещаются атомами азота, примером такого соединения может быть соединений ФТДО (фуразано-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид) являющийся характерным представителем нового типа стабильных полиазотистых соединений, содержащих уникальную комбинацию из двух непосредственно связанных друг с другом диазеноксидных групп [26,27]. Функциональными группами при атомах углерода могут быть –Н, –NH₂, –N₂H₃, –N₃, –NO₂, –NH–NO₂–NF₂, –C(NO₂)₃ и др. Сочетание в одной молекуле повышенного содержания высокоэнтальпийного азота, групп-окислителей типа NO₂ и атомов углерода значительно стабилизирует соединение, но приводит к резкому снижению величину энтальпии образования (ΔH_f°) и удельного импульса (I_{sp}).

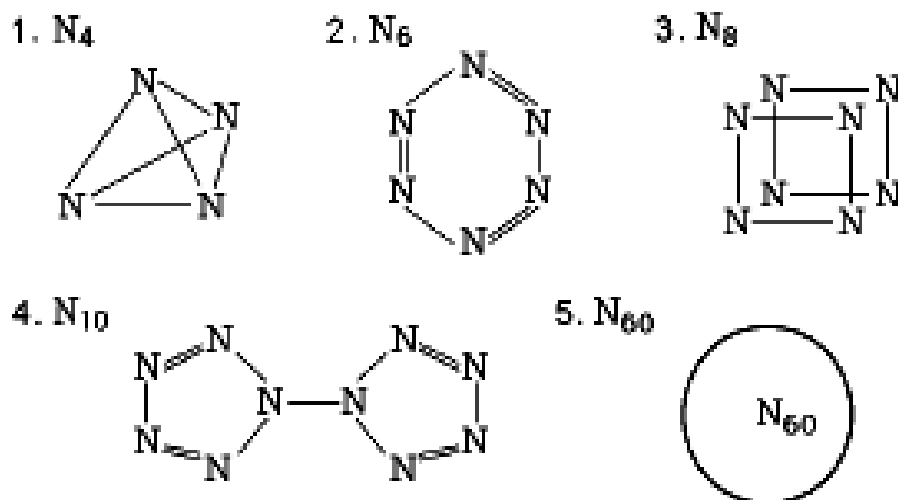


Рис. 1 – Структура молекул гипотетических полиазотистых энергетических структур [23]

На рисунке 2 изображены структуры некоторых N-оксидных полиазотистых энергетических соединений. Такие соединения могут оказаться более доступными, чем исходные струк-

туры, содержащие только атомы азота, поскольку согласно квантово – химическим расчетам N-оксидный кислород стабилизирует молекулу.

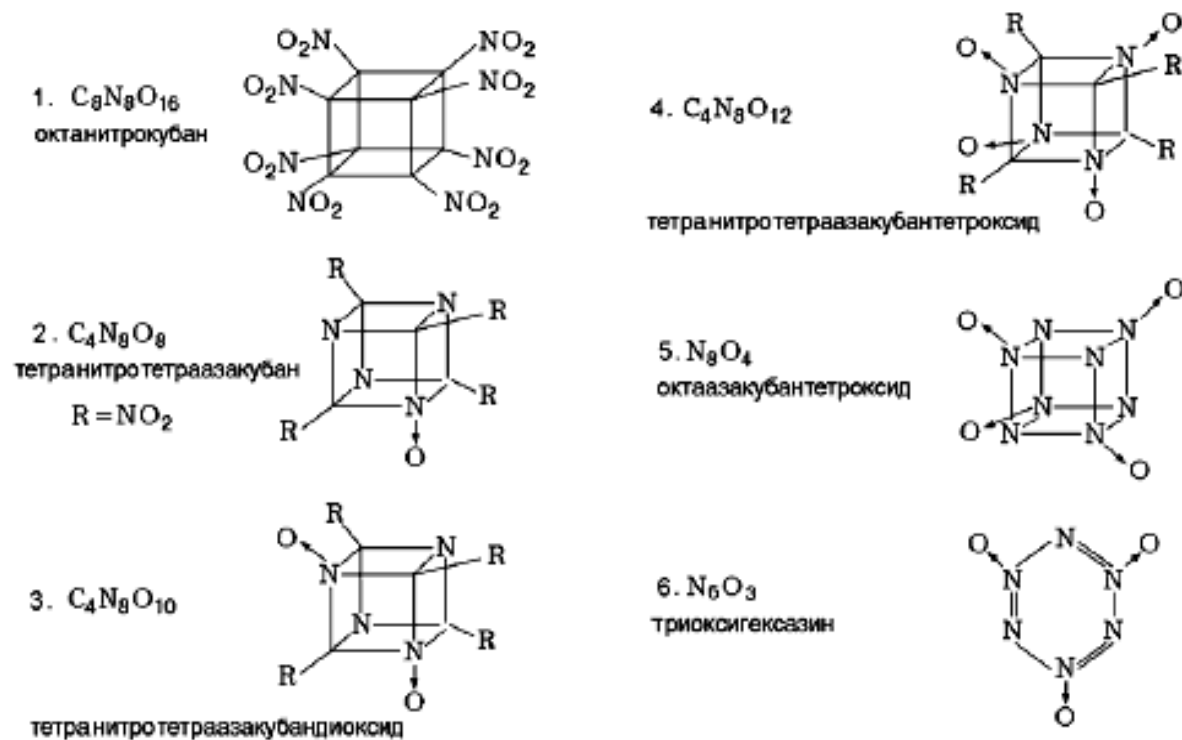


Рис. 2 – Структуры некоторых N-оксидных полиазотистых энергетических соединений [23]

Мощность или чувствительность?

Чувствительность ВВ – одна из основных характеристик ВВ [28]. Она служит критерием, определяющим возможность применения ВВ на практике. Чувствительность ВВ к механическому воздействию обусловлена взаимодействием ряда явлений, включающих механическое воздействие, неупругую деформацию (трение), локальный разогрев, возникновение очагов точечного возбуждения (зажигание), детонацию. Чувствительность – характеристика взрывчатого вещества, интегрирующая взаимодействие названных явлений. Существует множество методов испытаний, позволяющих количественно описать способность ВВ к несанкционированной детонации при определенных условиях.

В работе [29] показано, что максимальная теплота взрыва ($Q_{\max}$) является количественным показателем чувствительности ВВ. Так, критическое давление возбуждения взрыва является линейной функцией максимальной теплоты взрыва, и описывается уравнением

$$P_{кр} = 26,2 - 6,4 \cdot 10^{-3} \rho_0, Q_{\max} (r=0.962)$$

В таблице 2 приведен ряд некоторых перспективных ВВ по возрастанию чувствительности и энергии.

Таблица 2 – Ряд ВВ по возрастанию чувствительности и энергии [29]

Взрывчатое вещество	Брутто-формула	ΔH°_f ккал/моль	$Q_{\max}$, ккал/кг
ТАТБ	$C_6H_6N_6O_6$	-39.4	1190
FOX-7	$C_2H_4N_4O_4$	-31.0	1345
тротил	$C_7H_5N_3O_6$	-17,8	1400
октоген	$C_4H_8N_8O_8$	17,9	1619
CL-20	$C_6H_6N_{12}O_{12}$	98.5	1659
динитразофуроксан	$C_4N_8O_8$	159,6	1860

Из таблицы 2 видно, что энергия ($Q_{\max}$) является количественным критерием эксплуатационной безопасности ВВ и может быть использована для классификации ВВ по степени опасности. Соединения с $Q_{\max}$ меньше чем у тротила (1400 ккал/кг), являющийся своего рода эталоном безопасности, малочувствительны с точки

зрения технологической и эксплуатационной безопасности.

Соединения с $Q_{\max}$ равным 1400-1700 ккал/кг, обладают приемлемой чувствительностью.

Соединения с $Q_{\max}$ больше 1700 ккал/кг не перспективны вследствие высокой чувствительности.

Таким образом, сформулируем общие принципы, которым должны отвечать ВВ с низкой чувствительностью и высокой мощностью.

1. Эти вещества должны иметь теплоту взрыва менее 1700 ккал/кг.

2. Иметь высокую плотность, которая даже при небольшом значении энтальпии образования позволит обеспечить достаточно высокую мощность.

3. По возможности, состав ВВ должен быть, таким чтобы в результате детонации образовывались более «легкие» продукты детонации, что снижает среднюю молекулярную массу продуктов детонации и, следовательно, повышает их мощность.

Моделирование - метод исследования взрывчатых веществ

Познание сути любого процесса, в том числе детонационного разложения ВВ осуществляется путем моделирования, которое включает в себя на первом этапе определенную идеализацию физико – химических превращений, а затем математическое описание составленной картины явления системой дифференциальных уравнений с последующей разработкой алгоритмов решения математической задачи.

Моделирование или математическое описание явления призвано дать средства для прогнозирования характеристик разрабатываемых высокоэнергетических систем, сократить объемы проводимых экспериментальных исследований и испытаний.

Моделирование помогает сформулировать направления поиска новых эффективных составов [30].

Взрывчатое превращение состоит из двух стадий: возбуждения (инициирования) и последующего распространения волны реакции на всю массу ВВ.

Среди различных методов особое значение имеет ударно-волновое инициирование детонационной волны в гетерогенных ВВ. Современные экспериментальные методы исследования процессов взрыва являются сложными и дорогостоящими процедурами, не позволяющими изучить данный процесс в полной мере, поэтому термодинамическое моделирование инициирования ВВ представляет значительный научный и практический интерес [31].

Но несмотря на интенсивные исследования кинетики инициирования детонации в конденсированных ВВ, до настоящего времени нет единой микроскопической модели этого явления, не выяснен до конца фундаментальный вопрос о том, какие элементарные процессы играют определяющую роль при возбуждении детонации.

Детальному теоретическому моделированию процесса ударно – волнового инициирования пористых ВВ препятствуют два обстоятельства: отсутствие данных о кинетике разложения ВВ в ударных волнах и трудность описания множества термодинамических состояний вещества, реализующихся в процессе возбуждения детонации. Рассмотрим некоторые существующие модели ударно – волнового инициирования гетерогенных ВВ.

Модель «горячих точек»

Многие модели макрокинетики детонации, хорошо воспроизводящие результаты экспериментов по ударному инициированию гетерогенных ВВ (модели Лобанова, Тарвера, Еськова) основаны на предположении о сферической форме очагов горения («горячих точек»), равномерно расположенных в объеме заряда ВВ. Горячими точками называют небольшие дефекты, маленькие пустоты или трещины, являющиеся зонами высокой температуры. Согласно этой модели [32,33] «горячие точки» дают начало химическому инициированию во взрывчатых веществах. Горячие точки могут сформироваться либо за счет нарушений кристаллической структуры, либо трением плоскостей скольжения внутри кристалла. В любом случае процесс в горячей точке развивается, если скорость тепловыделения за счет реакции оказывается выше скорости, с которой тепло рассеивается в окружающую кристаллическую среду.

Горячие точки играют большую роль в теории взрыва ВВ. Существует несколько возможных механизмов возникновения «горячих точек». Наиболее вероятный механизм – микрокумуляция и схлопывание пор. В работе [32] представлены результаты расчета скорости распространения волны горения из микроочагов для ТАТБ с применением модели «горячих точек».

Расчеты авторов по предложенной модели дают значения скорости порядка 10÷100 м/с, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Была установлена зависимость скорости детонационной волны ТАТБ от его начальной температуры. В работе [34] описано поведение пористого гексанитростильбена в ударных волнах. На основе модели «горячих точек» была рассчитана зависимость чувствительности от размеров частиц для гексанитростильбена (ГНС). Найдено, что зависимость критического давления инициирования детонации от действия ударного импульса в случае грубодисперсного ГНС сильнее, чем в случае тонкодисперсного ГНС.

Полупроводниковая модель ударно-волнового инициирования

В работах [35,36] предложена физическая модель процесса ударно – волнового инициирования ТАТБ, в основу которой положена гипотеза о том, что кристаллические ВВ являются полупроводниками и температурная зависимость их теплопроводности и, следовательно, скорость реагирования и кинетика инициирования детонации определяются шириной запрещенной зоны кристалла ВВ ε_g . Согласно этой модели скорость распространения волны горения (D) можно представить в виде:

$$D = D_0 \exp(-\varepsilon_g/4RT)$$

где D_0 – константа.

В названной работе была установлена связь между ударно – волновой чувствительностью и зонной структурой молекулярных кристаллов взрывчатых веществ. Сделан вывод, что высокая ударно – волновая чувствительность ТАТБ является следствием низкого значения ширины запрещенной зоны, вдвое большей, чем у октогена и гексогена. Кроме того, данная мо-

дель объясняет экспериментальную зависимость ударно-волновой чувствительности прессованных мелкокристаллических ВВ от начальной плотности и температуры ВВ.

Триаминотринитробензол – современное перспективное взрывчатое вещество

Как было сказано выше ТАТБ является мощным взрывчатым веществом, являющееся перспективным ввиду своей низкой чувствительности. В настоящее время в США ТАТБ

принят как стандартное малочувствительное взрывчатое вещество (класс IHE), а его смеси с Kel-F – в качестве стандартного малочувствительного состава.

В работе [37] детально рассматриваются физические, химические и взрывчатые свойства ТАТБ. Обобщенно, данные характеристики приведены в таблице 3.

Краткие сведения о детонационных характеристиках ТАТБ представлены в таблице 4.

Таблица 3 – Основные свойства ТАТБ [37]

Характеристика	Величина
Плотность, г/см ³	1,93; 1,937
Теплоемкость, кал/ (г · °С)	0,25
Теплопроводность кал/(см · с · °С)	11,2·10 ⁻⁴ при плотности 1,8410 г/см ³
Коэффициент объемный термического расширения, К ⁻¹	30,4·10 ⁻⁵
Коэффициенты термического расширения по осям	а – 8,3·10 ⁻⁶ в – 20,9·10 ⁻⁶ с – 248·10 ⁻⁶
Энтальпия образования, ккал/моль; кДж/ моль; ккал/моль	- 39,4±0,6; - 165; - 152,7
Теплота сгорания, ккал/моль, ккал/ кг	735,9 2850
Теплота сублимации, кал/ г; ккал/моль	155,7 402
Энергия активации термического разложения, ккал/моль	59,9 41,8
Вакуумная проба, см ³ /(г·ч), при температуре, °С	0,5/200 0,7-1,5/260 2-2,25/280
Температура самовоспламенения, °С	320-325
Температура вспышки с 5 с задержкой, °С	520
Теплота взрыва при 1,87 г/см ³ , ккал/кг	1018±25
Чувствительность к удару (50% взрывов при падении груза 2,5 кг с высоты), см; Дж	800 200
Чувствительность к трению при 440 кг·см	10/10
Иницирующий заряд азида свинца, г	0,3
Бризантность по песчаной пробе, г	42,9
Электростатическая чувствительность (50%), Дж	1,83 – 6,3
Диаметр отказа, см	1,3

В работе [38] были определены параметры зоны химической реакции, состояний пика Неймана и Чепмена-Жуге для состава на основе ТАТБ (таблица 5). Р_ж, U_ж, Р_н – давление и массовая скорость в состоянии Ч-Ж и давление в

пике Неймана, δt_{зхр}, Δx_{зхр} – длительность и ширина зоны химической реакции, n – показатель политропы. Для сравнения приведены аналогичные значения для тротила.

Таблица 4 – Детонационные характеристики ТАТБ

Плотность, г/см ³	Скорость детонации, м/сек	Давление детонации, ГПа	Изоэнтропический экспонент	Примечание
1,857	7606	25,94	3,07	-
1,800	7658	17,46	2,71	-
1,880	Отказ	-	-	D=0,64 см
1,880	7600-7700	-	-	D=1,27см

Таблица 5 – Параметры в точке Чепмена-Жуге для состава на основе ТАТБ

ВВ	P _ж , ГПа	U _ж , мм/мкс	P _н , ГПа	δt _{зхр} , нс	Δx _{зхр} , мм	n
Тротил	19,1	1,7	24,9	305	1,6	3,08
ТАТБ 90/10	25,9	1,80	33,8	620	3,6	3,22

Термостойкость и особенности разложения ТАТБ при нагревании

В работе [39] авторами описаны результаты исследований процессов взрывчатого разложения ТАТБ при нагревании и определения термостойкости этого взрывчатого вещества. Для определения термостойкости ТАТБ авторы применили дифференциальный термический и термогравиметрический анализы (ДТА и ТГА). Для сравнительного анализа термостойкости были использованы следующие параметры, определяемые по кривым ТГА и ДТА:

- температура начала разложения (T_{нр}, °C)
- температура, при которой на кривой ТГА регистрируют 1% разложения взрывчатого (относительно исходной массы образца);
- температура начала интенсивного разложения ВВ (T_{нир}, °C).

Для ТАТБ эти значения равны соответственно T_{нр} = 283-293°C (ТГА), T_{нир} = 346-356 °C (ДТА).

Для ТАТБ было обнаружено два пика экзотермического разложения на кривых ДТА. Регистрация двух экзотермических пиков на кривых ДТА (при медленном нагреве) образцов ТАТБ с различным содержанием примесей свидетельствует в пользу гипотезы о возможном двух стадийном характере процесса взрывчатого разложения ТАТБ при нагревании

ТАТБ находит применение в боевых зарядах высокоскоростных управляемых снарядов, включая ядерные боеголовки. ТАТБ по максимальной теплоте взрыва (энергии молекул) ус-

тупает тротилу, вследствие большого количества водорода в данном соединении. Относительно высокая мощность для ТАТБ (~80–90% от мощности октогена) обеспечивается высокой плотностью. Снижение мощности компенсируется повышенным уровнем безопасности, так как заряд остается инертным при высокоскоростном ударе или при действии луча огня. Рассматривая строение ТАТБ, можно отметить, что для молекулы ТАТБ характерны очень длинные С – С – связи бензольного кольца и очень короткие С – N – (амино) связи. Эффект стабилизации проявляет сама ароматическая система (электронное сопряжение в бензольном кольце). Кроме того, каждая молекула образует 6 зафиксированных водородных связей с атомами кислорода нитрогрупп, окружающих ее молекул, в результате чего повышается стабильность молекулы и увеличивается плотность. Электроотрицательные нитрогруппы, входящие в состав молекулы ТАТБ несут эффективный отрицательный заряд, а электроположительные аминогруппы – положительный. В кристаллах этих соединений возникают электростатические взаимодействия, обуславливающие высокую плотность. При этом, чем выше величина отрицательного заряда на нитрогруппе в молекуле, тем менее чувствительно взрывчатое вещество.

Тенденции развития исследований взрывчатых веществ

Как было сказано выше, основным направлением развития в области химии ВВ является синтез новых конденсированных энергетических систем, по своим характеристикам превосходящие современные ВВ. Одновременно актуальна проблема совершенствования технологии и производства ВВ с целью снижения опасности их изготовления и повышения производительности труда, а следовательно, и снижения себестоимости продукта. За прошедшие го-

ды произошли коренные изменения во взглядах на вооружение и использование в них бризантных ВВ, в процессах производства энергоемких материалов. Появился ряд новых энергоемких соединений, с которыми связывают дальнейшее развитие отрасли. В настоящее время синтезированы и исследованы сотни органических ВВ, выбор веществ для практического применения огромен. Основными препятствиями использования некоторых мощных ВВ является низкая термостабильность и чувствительность. Увеличение мощности за счет повышения энергонагруженности молекул исчерпало свои возможности, так как приводит к ослаблению химических связей и, следовательно, повышением чувствительности, что делает невозможным применение данных ВВ на практике.

Другим важным направлением развития химии ВВ является моделирование процессов детонационного разложения. Термодинамические расчеты детонации позволяют определить детонационные характеристики на базе основных физико – химических свойств ВВ: элементного состава, энтальпии образования и плотности заряда. В ходе расчета определяются не только скорость детонации, но и все термодинамические параметры, а также химический состав продуктов детонации, что является важным для практических целей и важным для более глубокого и детального понимания картины изучаемого процесса.

Литература

1. Митрофанов В. В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем.- Новосибирск: Изд-во Ин-та гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, 2003. – 200 с.
2. Храмов Г.Н. Горение и взрыв. Монография. – СПб.: СПбГПУ - 2007. - 278 с.
3. Магойченков М. А., Галаджий Ф.М., Росинский Н.Л. Мастер – Взрывник. - М.: Недра, 1975.-288 с.
4. Кушнарев Д.М. Использование энергии взрыва в строительстве. - М.: Стойиздат, 1973.- 289 с.
5. Орлова Е.Ю., Орлова Н.А., Жилин В.Ф. и др. Октоген – термостойкое взрывчатое вещество.- М.: Недра, 1975.-128 с.
6. Ловля С.А., Каплан Б.Л., Майоров В.В. и др. Взрывное дело. - М.: Недра, 1976.- 272 с.
7. Яблоков В.А. Теория горения и взрывов.- Н.Новгород, 2007. – 61 с.
8. Ernst - Christian Koch, Pierre - François Péron. Synoptic review on insensitive explosive molecules. // ICT 41th, Karlsruhe.- 29 June – 02 July 2010. V5.
9. Lauderdale W.J., Stanton J.F., Bartlett R.J. Stability and energetic of metastable molecules: tetraazatetrahedrane (N₄), hexaazabenzene (N₆) and octaazacubane (N₈) // J.Phys. Chem. – 1992. – V.96, № 3 – P. 1173 – 1178.
10. Талавар М.Б., Савабалам Р., Астана С.Н., Сингх Х. // Физика горения и взрыва. - 2005. -№ 2 (41). - С. 29.
11. Жуков Б. П. (ред.) Изд. 2-е исп. Энергетические конденсированные системы.- М.: Янус-К, 2000.- 596 с.
12. Teipel U. Energetic materials. Particle Processing and Characterization. Wiley-VCH 2005 p.12.
13. Ian J. Löchert FOX-7 - A New Insensitive Explosive. Technical report DSTO-TR-1238 AR-012-065/ Australia Nov. 2001.
14. Anthony J. Bellamy. FOX-7(1-Diamino-2,2-dinitroethene). High energy density materials – Structure and bonding. Vol 125. Editor – T.M. Klaptok. Springer. 2007. P 1-33.
15. Meyer R., Köhler J., Homburg A. Explosives. Sixth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.- 2007.- 421 p.
16. Акимова Л.Н., Афанасьев Г.Т., Щетинин В.Г., Пепекин В.И. // Хим. физика. 2002. - Т. 21. - С. 93.
17. Anthony J. Bellamy, Simon J. Ward, Peter Golding. A new synthetic route to 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene. //Propellants, Explosives, Pyrotechnics.-2002.-№ 27.- P. 49-58.
18. Патент US 4600536
19. Овчинников И. В. и др. Динитродиазенофуроксан – новое сверхмощное взрывчатое вещество// Док. академии наук. – 1998. - №4 (359).- С.499-502.
20. Alexander M. Astachov and oth. 2-Nitrimino-5-Nitrohexahydro-1,3,5-Triazine: Structure And Properties – Proc. Of 8th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice.2005.

21. Sikder N., Bulakh N.R., Sikder A.K., Sarwade D.B. Synthesis, characterization and thermal studies of 2-oxo-1/3/5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane(Keto-RDX or K-6) // Journal of Hazardous Materials.-2003.- A96.- P.109-119.
22. Sikder A.K., Bhokare G. M., Sarwade D.B. and Agrawal J. P. Synthesis, Characterization and thermal behavior of 2,4,6,8-Tetranitro-2,4,6,8-Tetraazabicyclo[3.3.1]Nonane-3,7-Dione (TNPDU) and one of its Methylene Analogues. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics.-2001.-№ 26.-P. 63-68.
23. Ламперт Д. Б., Нечипоренко Г.Н., Согласнова С. И. Энергетические возможности композиций на базе полиазотистых высокоэнтальпийных веществ. // Физика горения и взрыва.- 2009. - № 2 (45). - С. 58-67.
24. Зарко В.Е. Поиск путей создания высокоэнергетических материалов на основе полиазотистых соединений (обзор) // Физика горения и взрыва. – 2010. - №2 (46). – С.3–16.
25. Талавар М.Б., Сивабалан Р., Астана С. Н., Сингх Х. Новые сверхмощные энергетические материалы. // Физика горения и взрыва. – 2005. – № 3 (41).- С.29-45.
26. Зарко В.Е., Симоненко В.Н., Калмыков П.И., Квасов А.А., Чесноков Е.Н., Купер К.Э. Лазерное инициирование кристаллизованных смесей фуразанотетразиндиоксида и динитродиазепентана. // Физика горения и взрыва. – 2009. - № 6 (45). С. 131-134.
27. Киселев В.Г., Грицан Н.П., Зарко В.Е., Калмыков П.И., Шандаков В.А. Расчет энтальпии образования [1,2,5]оксадиазоло[3,4-е][1,2,3,4]-тетразин-4,6-ди-N-диоксида с использованием современных многоуровневых квантово-химических методик. // Физика горения и взрыва. – 2007. - № 5 (43). С. 77-81.
28. Юхансон К., Персон П. Детонация взрывчатых веществ.- М.: Мир.- 1973.- 353 с.
29. Пепекин В. И. Тенденции в развитии исследований взрывчатых веществ. // Химическая Физика. -2010.- № 12 (29).- С. 8–17.
30. Гусаченко Л.К., Зарко В.Е., Зырянов В.Я., Бобрышев В.П. Моделирование процессов горения твердых топлив. Новосибирск: Наука СО. - 1985. - 182 с.
31. Орленко Л. П. Физика взрыва и удара: Учебное пособие для вузов. — М.: ФИЗМАТЛИТ.- 2006. - 304 с.
32. Гребенкин К.Ф., Горшков М.М., Жеребцов А.Л., Попова В.В., Тараник М.В. Оценки скорости распространения волны горения из «горячих точек» при ударноволновом инициировании ТАТБ// Труды VII Забабахинских Научных чтений, Снежинск, 8-12 сентября 2003 г.
33. Бахрах С.М., Володина Н.А., Гушанов А.Р. Численное моделирование инициирования взрывчатых превращений в твердом взрывчатом веществе при низкоскоростных воздействиях.// Химическая физика.-2008.-№8(27).- С. 70-76.
34. Борисов А.А. Детонация и взрывчатые вещества.- М.: Мир.- 1981. -393 с.
35. Гребенкин К.Ф. Физическая модель ударно – волнового инициирования детонации в прессованных мелкокристаллических взрывчатых веществах. // Письма в ЖТФ.- 1998.-№ 20 (24).
36. Гребенкин К.Ф., Жеребцов А.Л. Расчетное моделирование температуры ударно-сжатого ТАТБ и продуктов его взрыва. // Труды V Забабахинских Научных Чтений. - 20-25 сентября 1998 г.
37. Жилин В.Ф., Збарский В.Л., Юдин Н.В. Малочувствительные взрывчатые вещества. Москва 2008.
38. Федоров А.В., Михайлов А.Л., Антонюк Л.К. Назаров Д.В., Финюшин С.А. Определение параметров зоны химической реакции, состояний пика Неймана и Чепмена-Жуге в гомогенных и гетерогенных взрывчатых веществах// Физика горения и взрыва.-2012.-№3.-С. 62-68.
39. Гармашева Н.В., Филин В.П., Чемагина И.В., Тайбинов Н.П., Тимофеев В.Т., Филиппова Н.Ю., Казакова М.Б., Баталова И.А., Шахторин Ю.А., Лобойко Б.Г. Некоторые особенности разложения ТАТБ при нагревании// Труды VII Забабахинских Научных чтений, Снежинск, 8-12 сентября 2003 г.

SOME PROBLEMS OF RESEARCH OF EXPLOSIVES

G.T. Smagulova¹, V.E. Zarko², Z.A. Mansurov¹¹ Institute of Combustion Problems, Almaty, 050012, Bogenbay batyr st., 172² Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Novosibirsk, Russia
e-mail: smagulova.gauhar@inbox.ru

Abstract

Explosives are sources that concentrate a huge amount of energy. Possibility to use them to greater mechanical work contributes to the intensification of research in theoretical and experimental chemistry of explosives. This paper discusses some problems of research of modern explosives. Are given characteristics of powerful high-condensed systems, synthesized in the last 10 - 15 years. The possibilities of creating energy compositions based on high enthalpy polinitrogen substances. Theoretically, these compounds will have the power and speed of detonation not attainable in modern explosives. Highlight the prospect of creating carbon - nitrogen timber frame structures such as high-energy sources. The paper also examined the relationship the main characteristics of explosives as sensitivity and power. Thus, the maximum heat of explosion ($Q_{\max}$) is a quantitative measure of the sensitivity of explosives. As an example, analyzed the impact of the molecular structure triaminotrinitrobenzene on the sensitivity. Examined the semiconductor model and the "hot spots" of shock - wave initiation of explosives. Special attention was paid to the prospective explosive - triaminotrinitrobenzene were given the basic physical, chemical and explosive characteristics of this compound and also shows the parameters of the chemical reaction zone, the states of the peak Neumann and Chapman-Jouguet for composition based on triaminotrinitrobenzene. Were considered features triaminotrinitrobenzene decomposition when heated. Identified the main trends of research in the field of chemistry of explosives.

ЖАРЫЛҒЫШ ЗАТТАРДЫ ЗЕРТТЕУДІҢ КЕЙБІР МӘСЕЛЕЛЕРІ

Г.Т. Смагулова¹, В.Е. Зарко², З.А. Мансуров¹¹Жану проблемалары институты, Алматы, 050012, ул. Бөгенбай батыр 172² Химиялық кинетика және жану институты, Новосибирск 630093, Ресей

Аннотация

Жарылғыш заттар энергия үлкен мөлшерде шоғырланған көздері болып табылады. Үлкен механикалық жұмысқа оларды пайдалану мүмкіндігі жарылғыш теориялық және эксперименттік химия саласындағы ғылыми зерттеулер жанданғанын туғызады. Осы мерзімді жұмыста қазіргі заманғы жарылғыш зерттеуде кейбір мәселелерді талқылайды. 15 жыл - соңғы 10 синтезделген жоғары қуатты жоғары қояландырылған жүйелерінің сипаттамалары. Жоғары-энтальпия полиазоттық субстанцияларға негізделген энергетикалық композициялар жасау мүмкіндігі. Теориялық, бұл қосылыстар дүмпу қуаты мен жылдамдығы, қазіргі заманғы жарылғыш үшін қол жеткізуге емес, болады. Осылайша, жарылыс максималды жылу ($Q_{\max}$) жарылғыш сезімталдық сандық шарасы болып табылады. Мысал ретінде, молекулалық құрылымы триаминотринитробензолды сезімталдық әсерін қарастыру.