

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 535.71

О РОЛИ СТРУКТУРНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ
СУПЕРСПИРАЛИЗОВАННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ПОСЛЕ НИТРОВАНИЯ

© 2018 г. С. В. Стовбун^{1*}, С. М. Ломакин², А. И. Щеголихин², А. А. Скоблин¹, В. П. Мельников¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва

*E-mail: s.stovbun@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 18.01.2017

Методом термогравиметрии исследован процесс термической деструкции нитроцеллюлозы (НЦ) при различном содержании азота и разных скоростях нагрева. При высоких степенях нитрования или больших скоростях нагрева образца наблюдается переход реакции во взрывной режим с пороговым характером потери его массы в зависимости от температуры. Для объяснения этих закономерностей выдвинуто предположение, что при нитровании суперспирализованных макромолекул целлюлозы в ней возникают структурные напряжения, приводящие к ослаблению ковалентных связей на величину ~ 37 кДж/моль (при содержании азота $\sim 13\%$). При этом, по-видимому, реализуются два различных механизма потери массы НЦ при нагревании: а) обычная термодеструкция ($k_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $E = 150.2$ кДж/моль, $n = 1$) макромолекул НЦ путем разрыва ковалентных связей – при скоростях нагревания до 10 К/мин и содержании азота в НЦ до 9%; б) термофлуктуационный механизм деструкции Журкова, обеспечивающий деструкцию напряженных макромолекул, для которого характерна резкая ступенчатая, или пороговая, зависимость потери массы от скорости разогрева, – при скоростях разогрева более ~ 4 К/мин и большом ($>13\%$) содержании азота и 20 К/мин и малом (9%) содержании азота. В условиях быстрого, ~ 10 –20 К/мин, нагрева эти напряжения и совершаемая ими работа по преодолению потенциального барьера ковалентной связи ускоряют реакцию деструкции примерно в 2000 раз. Обнаруженный пороговый характер потери массы при термодеструкции НЦ объясняет общеизвестную из векового опыта критическую зависимость качества НЦ, используемой для пороха, от малого изменения содержания азота.

Ключевые слова: нитроцеллюлоза, нитрование, порох, горение, суперспирализация, структурные напряжения, термофлуктуационное разрушение.

DOI: 10.7868/S0207401X17110103

1. ВВЕДЕНИЕ

В 1953 году сотрудник ИХФ АН СССР П.Ф. Похил опубликовал экспериментальную работу “О механизме горения бездымных порохов” [1], в которой впервые были обоснованно описаны механизмы горения и температурные пространственные зоны горящего пироксилинового пороха и фактически сформулирована общая физическая модель горения порохового заряда, актуальная до настоящего времени. Так, было показано, что самовоспламенение пороха происходит при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$ и сопровождается деструкцией нитроцеллюлозы (НЦ), образованием дымогазовой смеси, состоящей в большей части из дисперсной фазы заряда и в значительно меньшей степени – из газообразных продуктов, которые в основном являются окислителями. При этом именно гетерогенно-гомогенное горение дымогазовой фазы определяет основное тепловыделе-

ние, а соответственно, и скорость горения заряда [1]. Этому явлению в работе было дано феноменологическое объяснение, основанное на физико-химической неоднородности пороха. Однако, с нашей точки зрения, феноменологическая модель горения пороха П.Ф. Похила может быть уточнена с учетом современных биофизических представлений о надмолекулярном и микроскопическом строении целлюлозного волокна, которое сохраняется и в НЦ.

Следует отметить, что речь идет именно о биофизических представлениях, так как будут учитываться физические ограничения динамики макромолекул целлюлозы, связанные с ее нативной (биологической) суперспирализованной структурой. Такой микроскопический подход также позволяет объяснить предположение, сделанное П.Ф. Похилом еще в 1955 году, что режимы срыва

горения определяются свойствами пороха (НЦ), а не вариацией теплового баланса [2].

Ранее нами было экспериментально показано, что основная причина структурной неоднородности НЦ (рис. 1а, 1б) связана с сохранением морфологического строения нативного целлюлозного волокна в процессах делигнификации и нитрования [3]. При этом НЦ, несмотря на частичное разрушение фибрилл, в основном вплоть до высоких степеней нитрования, сохраняет суперспирализованный характер иерархических хиральных фаз (макромолекул, элементарных фибрилл или нанофибрилл и микрофибрилл) [3]. Так, согласно современной модели целлюлозного волокна, суперспирализованными (закрученными спирально друг относительно друга) являются не только макромолекулы целлюлозы, но и нанофибриллы, представляющие собой квазиодномерные кристаллы диаметром ~ 4 нм (для хлопковой целлюлозы), а также и микрофибриллы диаметром ~ 40 нм, образованные суперспирализованными элементарными фибриллами (рис. 1в). Понятно, что шаг закрутки у перечисленных элементов разный вследствие разницы в диаметре. Направление закрутки последовательно меняет знак при каждом переходе к следующему уровню организации целлюлозы от макромолекул до микрофибрилл, что ведет к сбросу скручивающих напряжений; поэтому в таком состоянии суперспирализованная иерархическая нативная система не напряжена [3–5].

Последнее обстоятельство, т.е. отсутствие напряжений при знакопеременности последовательной закрутки суперспирализованных фаз, по-видимому, имеет фундаментальный характер для всех хиральных систем [5, 6]. Такая конструкция волокна в силу известной формулы Эйлера для силы трения в спиральном соединении [7], обобщенной в [8] на случай наличия притяжения между спирально сплетенными элементами, принципиально не может быть разобрана без раскручивания. Действительно, сила трения F при выдергивании любого элемента компактной суперспирализованной фазы растет экспоненциально с увеличением числа перехлестов:

$$F = (T + Rf)(e^{\alpha\phi} - 1), \quad (1)$$

где T – внешняя сила, удерживающая конец волокна; f – сила притяжения сплетенных волокон на единицу их длины; α – коэффициент трения волокон друг о друга; ϕ – полный угол их спиральной закрутки; R – радиус суперспирализованного сплетенного волокна. В наших экспериментах средняя длина макромолекулы целлюлозы в исходном сырье составила 6000–11000 мономеров, а после нитрования, по данным гель-проникающей хроматографии, она сократилась до 1500–2000 мономеров. Соответственно, минимальная длина макромолекулы, которую можно исполь-

зовать в качестве оценки снизу для силы трения, составляет ~ 0.8 – 1.0 мкм. При этом шаг спирали, в которую сплетаются макромолекулы при образовании нанофибриллы, составляет порядка 100 нм [3]. Таким образом, макромолекулы сцеплены в нанофибрилле в НЦ не меньше чем 8–10 витками [3].

Коэффициент трения между связанными водородными связями макромолекулами целлюлозы заведомо больше обычных величин, характерных для трения целлюлозных поверхностей. Поэтому мы можем оценить рассматриваемые силы трения снизу по порядку величины, используя для коэффициента трения значение ~ 0.5 . В этом случае сила трения, которая будет препятствовать расхождению макромолекул в спирально закрученной нанофибрилле, будет в соответствии с соотношением (1) по крайней мере в $\sim e^{8\pi}$, т.е. в $\sim 10^{11}$ раз больше, чем для параллельных нанофибрилл. Соответственно, извлечение макромолекулы целлюлозы из нанофибриллы без ее раскручивания невозможно [3].

Из дифрактограмм целлюлозы видно, что ее компактными фазами, формирующими плоскости брэгговского отражения, являются элементарные фибриллы и микрофибриллы [3]. Понятно, что при нитровании замещение атома Н на NO_2 -группу, имеющую значительно больший ван-дер-ваальсов объем, должно вызывать возникновение напряженных состояний макромолекул (например, искажение симметрии их упаковки, изменение шага закрутки и т.д.) при их суперспирализации в эти компактные фазы. Также вполне очевидно, что роль структурных напряжений при диссоциации NO_2 -групп на поверхности и в объеме фибрилл весьма различна.

Разумеется, после нитрования в объеме целлюлозы реализуется распределение по величинам возникших структурных напряжений с некоторой дисперсией. Однако, как будет показано ниже, величина этой дисперсии много меньше $k_B T$, так что лимитирующие термодеструкцию НЦ реакции не являются полихронными.

С точки зрения феноменологической теории С.Н. Журкова (термофлуктуационного разрушения) наличие напряжений может приводить к существенному уменьшению времени реакции деструкции полимеров [9]:

$$\tau = \tau_0 \exp\{(E - v\sigma)/k_B T\}, \quad (2)$$

где τ – время разрушения, $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с, E – энергия активации, σ – характерная величина структурных напряжений в образце НЦ, v – коэффициент чувствительности к напряжению, k_B – постоянная Больцмана и T – температура.

Следует отметить, что роль напряженных состояний суперспирализованных макромолекул и, соответственно, микроскопическая модель термодеструкции НЦ при воспламенении и горении

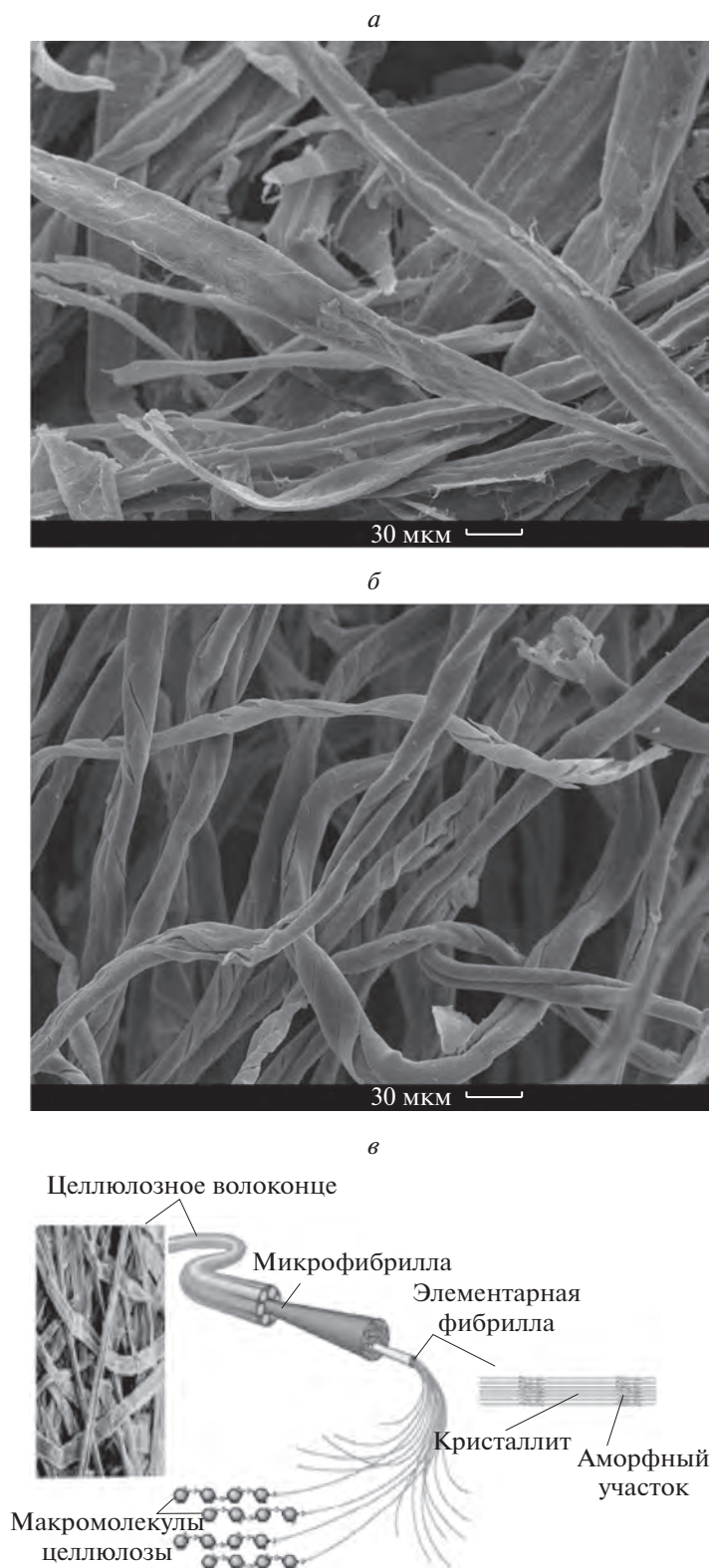


Рис. 1. Структурное строение НЦ: *a* – целлюлозное волокно; *б* – то же после нитрования; *в* – биофизическая модель суперспирализованной фибриллы целлюлозы.

пороха, учитывающая надмолекулярное строение НЦ и напряжения, возникающие в ней в процессе нитрования целлюлозы, ранее не рассматривались. Первым шагом к такому микроскопическому рассмотрению могут стать детальное изучение характера потери массы НЦ при различных скоростях нагрева и различном содержании азота и, соответственно, решение самосогласованной задачи построения физической модели и оценки кинетических параметров, позволяющее адекватно охарактеризовать процесс ее термодеструкции и диспергирования.

Для этого в настоящей работе, используя лабораторные образцы НЦ весом не более 0.5 мг, характеризующиеся относительным содержанием азота от 7 до 13.4%, методом термогравиметрического анализа (ТГА) исследовали кинетику изменения веса образцов в зависимости от температуры или времени нагревания. Так же как и в работах П.Ф. Похила с сотр. [1, 2], в которых была построена физическая модель горения пороха, все измерения проводили в инертной атмосфере. Кинетические константы оценивались при параметризации кинетики мономолекулярной деструкции эффективной температурой T_{ef} или эффективной энергией активации E_{ef} . Введение T_{ef} использовалось для учета слабого саморазогрева НЦ при денитрации, а E_{ef} — для учета роли структурных напряжений (1) в режиме ускоренного разрушения полимерной матрицы.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы НЦ получали нитрованием хлопковой целлюлозы нитрующей смесью ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$) по известной методике [3]. Относительное содержание азота (в вес. %) для разных образцов НЦ определяли методом элементного анализа на СНN-анализаторе SE-1106 (фирмы “Carlo-Erba”, Италия) в независимой лаборатории.

Для термогравиметрического анализа образцов НЦ использовали анализатор TGA-7 (фирмы “Perkin-Elmer”, США). Данный прибор имеет чувствительность 0.1 мкг (10^{-4} мг), точность в определении веса образца выше 0.1% и разрешающую способность весов до 10 частей/млн частей. Прибор позволяет регистрировать изменение веса образца (кривую ТГА) в интервале температур 30–1000°C в координатах “весовые проценты — температура”, т.е. в динамическом режиме при некоторой заданной скорости нагревания, произвольно выбираемой в пределах от 0.1 до 200 К/мин, либо в координатах “весовые проценты — время”, т.е. в изотермическом режиме с ускоренным программируемым выходом на заданную постоянную температуру. Перед проведением измерений при разных скоростях нагревания прибор калибровали в соответствии со штат-

ной процедурой калибровки TGA-7 по точкам Кюри стандартных магнетиков (никель, алюминий, пермаллой, железо). В данной работе образцы НЦ весом 0.1–0.5 мг подвергали динамическому ТГА в инертной атмосфере (газ—аргон) при различных скоростях нагревания в разных экспериментах в интервале температур от комнатной до 300°C (или до температуры полного разложения образца). Величины относительного содержания азота (в вес. %) в конкретных образцах НЦ и конкретные скорости нагревания (К/мин), использованные в данной работе в разных ТГА-экспериментах, указаны в тексте статьи.

Модельный кинетический анализ термодеструкции НЦ по данным ТГА проводился с использованием программного пакета NETZSCH Thermokinetics [10]. Методика расчетов была описана ранее [10–12].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2, 3 представлены семейства экспериментальных кривых зависимости потери веса микроскопических образцов целлюлозы от скорости нагрева при различном содержании азота. Как видно, при увеличении этих параметров относительно плавный изгиб кривых, характеризующий уменьшение массы в области температур ~180–220°C, сменяется резким, ступенчато-образным. Причем в отдельных случаях резкая потеря массы сопровождалась взрывом, т.е. отчетливым звуком, “реактивным” разлетом вещества и, как следствие, “мгновенным” увеличением эффективной массы навески, а также появлением дыма или дисперсной фазы. Вполне очевидно (рис. 2, 3), что это пороговый эффект, который наблюдается при температуре ~200°C и связан с изменением характера протекающих при деструкции физико-химических процессов. Следует отметить, что 200°C — это температура инициирования горения таблетки пороха [1]. В свою очередь, это означает, что для описания двух указанных типов потери массы за счет термодеструкции вероятно потребуются различные физические модели, хотя уравнение формальной кинетики, отвечающей реакции первого порядка, будет одинаковым (см. ниже).

Укажем также, что как при низкой, так и при высокой концентрации азота температура, при которой скорость деструкции достигала максимума (чему отвечает точка перегиба на графиках рис. 2, 3), росла с увеличением скорости нагрева образцов. Этот факт подтверждает наблюдение, сделанное при исследовании термодеструкции НЦ в работе [12].

Приступая к анализу результатов, в первую очередь отметим, что для всех исследуемых образцов и температурных режимов диффузия и

теплопередача являются очень быстрыми процессами по сравнению со временем установления теплового равновесия с термостатом. Так, молекулярная диффузия на масштабе образца лимитируется диффузией в кристаллической нанофибрилле диаметром менее 10 нм или в состоящей из компактизированных элементарных фибрилл микрофибрилле диаметром $\sim 10\text{--}100$ нм. Соответственно, время τ_d , требуемое для протекания молекулярной диффузии, может быть оценено сверху как

$$\tau_d = L^2/6D \sim 10^{-3}\text{--}10^0 \text{ с}, \quad (3)$$

где $L = 10\text{--}100$ нм – диаметр фибриллы, $D \sim 10^{-14}\text{--}10^{-15}$ м²/с – коэффициент диффузии непосредственно в материале микрофибриллы или кристаллической элементарной фибриллы. Соответственно, теплопередача требует времени не более чем

$$\tau_\lambda = c\rho L^2/6\lambda \sim 10^{-9}\text{--}10^{-7} \text{ с}, \quad (4)$$

где $c \approx 1.4$ кДж/кг · К – теплоемкость нитроцеллюлозы, $\lambda \approx 4 \cdot 10^{-2}$ Вт/м · К – ее теплопроводность, $\rho \approx 10^3$ кг/м³ – ее плотность. Следовательно, к исследуемым частицам НЦ применима простая гомогенная модель. Это означает, что по всему объему частицы устанавливается одинаковая температура и газообразные продукты деструкции одинаково быстро покидают ее объем, так что частица характеризуется единой температурой и текущей массой. Таким образом, все кинетические уравнения для потери массы далее будут сформулированы относительно только одной переменной – времени наблюдения t .

Согласно экспериментальным данным П.Ф. Похила [1], потеря массы при нагревании поверхности пороха происходит при постоянной температуре ~ 300 °С. Это означает, что значительный саморазогрев НЦ (например, в режиме теплового взрыва) отсутствует при термодеструкции и в интервале более низких, $\sim 180\text{--}220$ °С, температур, исследованном в настоящей работе.

Как показала оптическая микроскопия, микрочастички НЦ в основном представлены изотропным (исходящим из единого центра) пучком однородных фибрилл, а, значит, скорость потери массы будет пропорциональна не площади поверхности фибрилл, а их длине или массе. Следовательно, потерю массы НЦ при ТГА за счет образования газообразных продуктов можно формально описывать уравнением кинетики первого порядка ($n = 1$):

$$dm(t)/dt = -k[T(t)]m(t), \quad (5)$$

где $m(t)$ – текущая масса НЦ, $T(t)$ – текущая температура образца, $k[T(t)]$ – константа скорости реакции, зависящая от текущей температуры. Очевидно, что аналогичное (5) выражение для потери массы будет справедливо и для формирования дисперсной фазы (дыма). Таким образом,

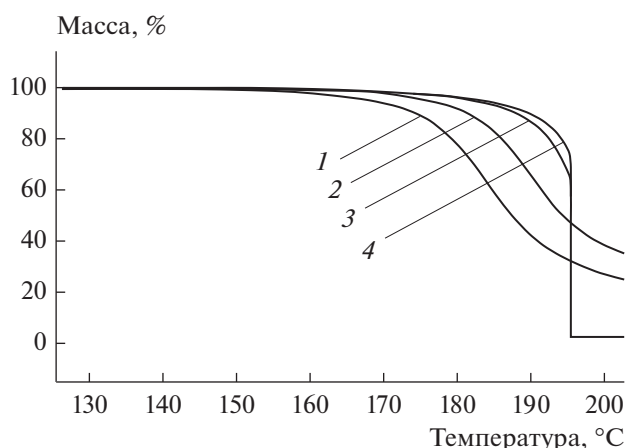


Рис. 2. Кривые ТГА для образцов НЦ с содержанием азота 13.1%, снятые при различных скоростях нагревания. При скоростях нагревания 1 и 2 К/мин (1, 2) кривые плавные, при скоростях 4 и 5 К/мин (3, 4) они имеют пороговый характер.

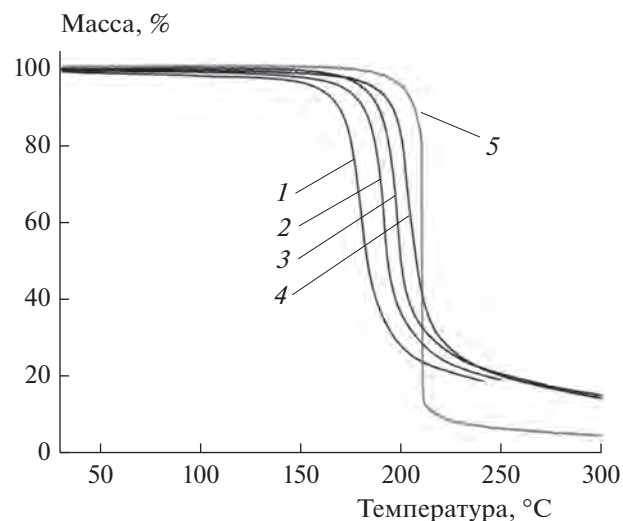


Рис. 3. Кривые ТГА для образцов НЦ с содержанием азота $\sim 9\%$ при различных скоростях нагревания: 1–5 – 1.25, 2.5, 5, 10 и 20 К/мин соответственно. При скорости 20 К/мин кривая ТГА имеет выраженный пороговый характер.

результатирующая потеря массы также, очевидно, будет описываться выражением (5), но с эффективной константой скорости реакции k , равной сумме констант молекулярного и дисперсного распада.

Далее в работе был выполнен модельно-кинетический анализ различных характерных кривых процесса термодеструкции НЦ с целью определения эффективных кинетических параметров, входящих в соотношение (5). Для начала рассмотрим кинетическую зависимость, соответствующую семейству плавных кривых потери веса, полученную методом ТГА (рис. 2, 3).

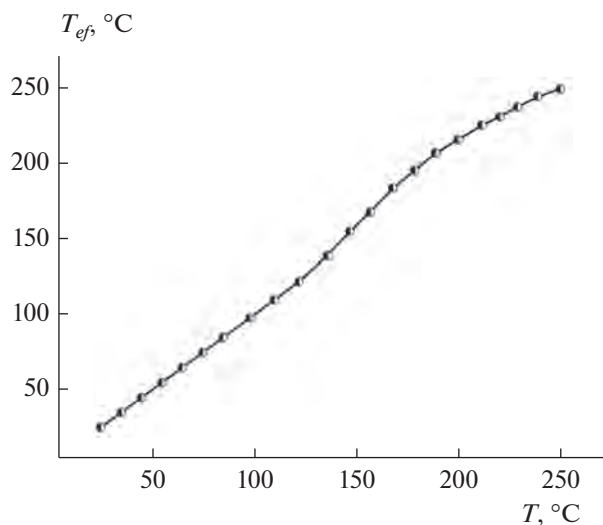


Рис. 4. Полуэмпирическая зависимость эффективной температуры образца T_{ef} от температуры T , описываемая уравнением $T_{ef} = 3.9 + 0.68T + 0.004T^2 - 10^{-5} T^3$.

Такой вид кривых ТГА характерен для относительно низких скоростей нагрева (до 4 К/мин) и высокого содержания азота ~13% или для относительно высоких скоростей нагрева до 20 К/мин при низком содержании азота ~9%. Кинетический анализ термодеструкции НЦ проводился по данным ТГА, полученным при скоростях нагрева 2.5, 5 и 10 К/мин. В условиях мономолекулярного характера терморазложения НЦ в соответствии с уравнением (5) с константой скорости реакции k , зависящей от температуры T по закону Аррениуса:

$$k = k_0 \exp(-E/k_B T), \quad (6)$$

нелинейная аппроксимация расчетных кривых потери массы к экспериментальным значениям ТГА (рис. 3) приводит к существенно завышенным и нефизическим значениям параметров кинетического процесса: $k_0 \sim 10^{30} \text{ с}^{-1}$ и более, энергия активации $E \geq 400 \text{ кДж/моль}$.

Оценки баланса тепловых потоков в квазиравновесном состоянии для использовавшихся в наших экспериментах плоских образцов нитроцеллюлозы толщиной $H \approx 300 \text{ мкм}$ с теплотой сгорания $\omega \approx 3 \text{ МДж/кг}$, теплопроводностью $\lambda \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, плотностью $\rho \approx 10^3 \text{ кг/м}^3$, теплоемкостью $c \approx 1.4 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$ при относительной массовой скорости термодеструкции образцов (на этапе интенсивной термодеструкции) $\varepsilon \approx 10\%/мин$ показывает следующее:

а) в отсутствие отвода тепла саморазогрев образцов происходил бы со скоростью $\Theta = \varepsilon\omega/c \approx 200 \text{ К/мин}$;

б) при эффективном теплоотводе (что фактически реализовалось в экспериментах) тепло, вы-

деляемое в образце вследствие термодеструкции нитроцеллюлозы с объемной скоростью $q = \varepsilon\omega \approx 5 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3 \cdot \text{с}$, отводилось за счет перегрева ΔT образца в сравнении с окружающей средой на величину

$$\Delta T \approx \varepsilon\omega H^2 / 2\lambda^* \sim 10 \text{ К}. \quad (7)$$

Это, в свою очередь, означает, что вместо температуры термостата T в области температур, отвечающих наибольшей конверсии (и тепловыделению), в выражениях (5), (6) надо использовать эффективную температуру $T_{ef} = T + \Delta T$, примерно на 10 К превышающую температуру термостата (рис. 4). Исходя из этого, необходимо учитывать коррекцию кривой ТГ по температуре (рис. 5).

Экстраполированные кривые ТГА, приведенные на рис. 5, 6, демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными данными. Соответствующий расчет, в котором учитывался профиль эффективной температуры (рис. 4), привел к следующим физически адекватным кинетическим параметрам: $k_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $E = 150.2 \text{ кДж/моль}$, $n = 1$.

Следует отметить, что приведенные выше значения энергии активации E и предэкспоненциального множителя k_0 находятся в хорошем соответствии с аналогичными величинами, измеренными ранее для термодеструкции целлюлозы и отвечающими разрыву ковалентных связей [13]. Последнее обстоятельство подтверждает, что используемая нами физическая модель процесса (5) в общем является верной для потери массы НЦ при относительно малых скоростях нагрева и малом содержании азота, а сам процесс, вероятно, также сводится к разрыву ненапряженных ковалентных связей. В свою очередь, это означает, что при таких медленных режимах нагрева эффективная релаксация напряженных состояний макромолекул НЦ происходит до начала термодеструкции [13].

Теперь перейдем к анализу ступенчатых, или пороговых, кривых ТГА, отвечающих быстрой потере массы образцов, сопровождающейся образованием дисперсной фазы или дыма. Как было сказано выше, такой резкий пороговый характер проявляется как с увеличением содержания азота в НЦ, так и с увеличением скорости разогрева (рис. 2, 3). При этом, например, экспериментально установлено, что пороговый переход от медленной потери массы к быстрой при содержании азота ~13.1% наступает при скорости прогрева больше ~4 К/мин (рис. 2), а при содержании азота ~9% – при скорости нагрева ~10–20 К/мин (рис. 3). Эти результаты не могут быть объяснены перегревом образцов. Действительно, необходимый для удовлетворительной аппроксимации перегрев составляет величину вплоть до $\Delta T \sim 100 \text{ К}$, что значительно превышает оценку (7), и поэтому приводит к нефизическим значениям эффектив-

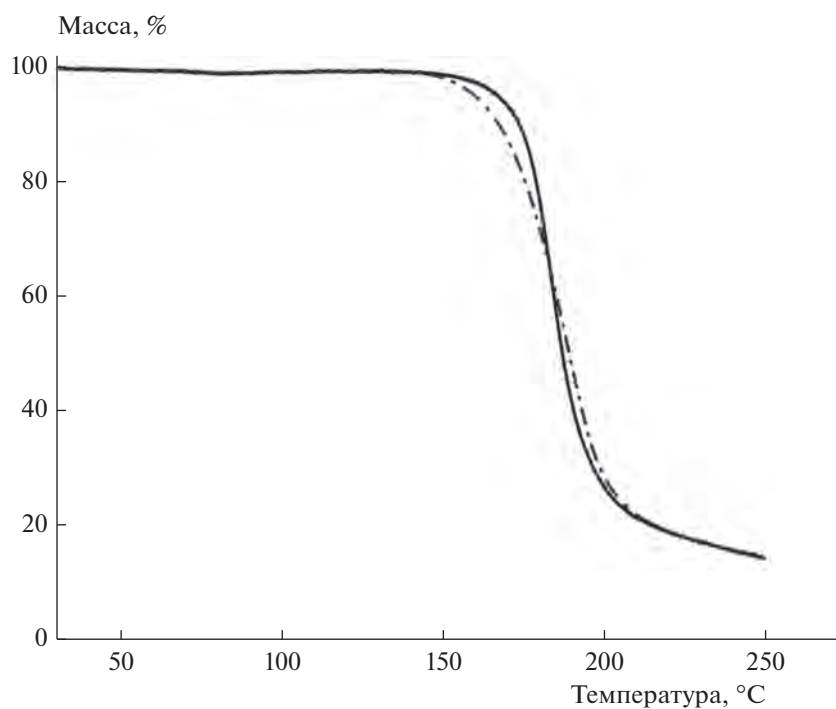


Рис. 5. Температурная коррекция кривой ТГА: сплошная линия – экспериментальная кривая ТГА при скорости нагрева 1 К/мин, штриховая линия – кривая ТГА с учетом коррекции по температуре.

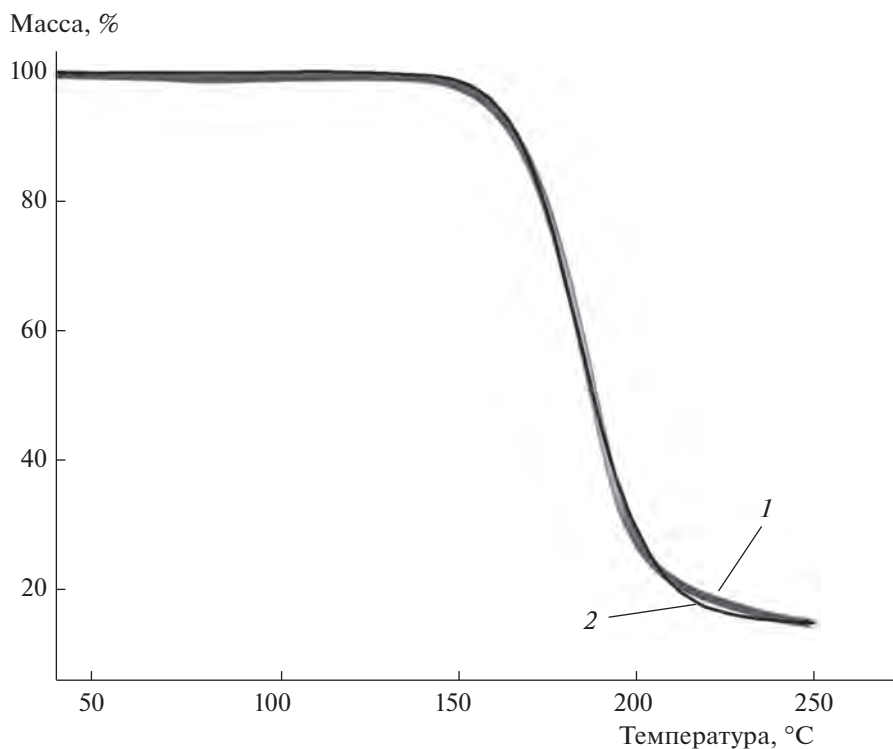


Рис. 6. Моделирование термодеструкции НЦ по данным ТГА при скорости нагрева 1 К/мин с использованием нелинейного регрессионного анализа по методу, приведенному в работах [11, 12],: 1 – экспериментальная кривая ТГА с учетом коррекции по температуре (рис. 5); 2 – кривая ТГА, полученная с помощью модельного кинетического анализа.

ной температуры образцов T_{ef} , либо, без учета возможного перегрева, приводит к физически нереальным значениям кинетических констант: $k_0 \approx 10^{30} \text{ с}^{-1}$ и $E \approx 400 \text{ кДж/моль}$. Это означает, что даже с учетом эффективной температуры реакции, только за счет термоактивированного процесса диссоциации, описываемого соотношениями (5), (6), наблюдаемый пороговый эффект в используемом нами физически обоснованном соотношении (3), (4) гомогенным приближением не может быть объяснен. Мы предлагаем следующую модель, объясняющую характер исследованных процессов:

а) при высоком содержании азота в НЦ накоплены механические напряжения, формирующиеся при замещении атомов Н группами $-\text{NO}_2$, имеющими существенно больший ван-дер-ваальсов объем; при комнатной температуре эти напряжения практически не релаксируют в течение лабораторного времени;

б) при относительно небольшом нагреве (когда температура не превышает некоторое критическое значение T^*) указанные напряжения релаксируют без деструкции фибрилл; в результате при медленном нагреве к тому времени, когда температура становится достаточно высокой (т.е. выше T^*), практически все напряжения успевают срелаксировать, так что ковалентные связи в НЦ становятся ненапряженными; поэтому деструкция насыщенной азотом НЦ при медленном нагреве протекает по тому же сценарию, что и деструкция НЦ, слабо насыщенной азотом, как это описано выше;

в) при быстром нагреве до температуры выше T^* , накопленные и не успевшие срелаксировать (из-за малого времени нагрева) механические напряжения начинают вносить вклад в процесс деструкции НЦ, совершая при деструкции некоторую работу A , направленную на разрыв ковалентных связей; в результате энергия активации разрыва ковалентных связей понизится от величины $E \approx 150 \text{ кДж/моль}$ до величины $E - A$, так что константа скорости реакции k , фигурирующая в уравнении (5), будет при низкой температуре (при $T < T^*$) иметь вид (6), а при более высокой температуре (при $T > T^*$) – следующий вид:

$$k = k_0 \exp\{-(E - A)/k_B T\}. \quad (8)$$

Заметим, что сопоставление формул (8) и (2) позволяет раскрыть физический смысл члена $(-v\sigma)$ в соотношении (2) как работы, совершаемой силами структурных напряжений.

При этом, по-видимому, существование критической температуры T^* , выше которой наличие механических напряжений в НЦ обеспечивает понижение активационного барьера, связано с резким повышением локальной подвижности НЦ при повышении температуры до критическо-

го значения. Действительно, локальная подвижность может обеспечивать совершение структурными напряжениями работы по разрыву ковалентных связей, что формально увеличивает коэффициент чувствительности v в формуле (2). Так, в работе [14] наблюдалось пластическое течение НЦ при температуре 200°C , которое обеспечивает ее локальную подвижность под воздействием механических напряжений, что подтверждает правильность предлагаемого нами механизма понижения активационного барьера и порогового ускорения термодеструкции НЦ. По-видимому, локальная подвижность, или смещения, обеспечивающие совершение работы локальными напряжениями в ходе термически активированного разрыва связей в НЦ, связаны с динамикой коллективных степеней свободы – возможно, с раскручиванием макромолекул.

Интерполяционная формула, описывающая зависимость фактической энергии активации от температуры, объединяющая соотношения (6) и (8) и наилучшим образом согласующаяся с экспериментальными данными, имеет вид

$$E(T) = E_0 - A_0 \exp\{-(T - T_c)^2/2w^2\}, \quad (9)$$

где $T_c = 185^\circ\text{C}$, $E_0 = 150 \text{ кДж/моль}$, $A_0 = 36.7 \text{ кДж/моль}$, $w = 21^\circ\text{C}$ (см. рис. 7). Температуре $T_c = 185^\circ\text{C}$, при которой реализуется максимальное понижение барьера деструкции, отвечает энергия $E_c = k_B T_c = 3.8 \text{ кДж/моль}$, составляющая примерно $1/2 - 1/3$ от величины барьера в модели жидкости Френкеля [15]. Среднеквадратичному отклонению (на температурной шкале) процесса возникновения пластического течения в НЦ, $w = 21^\circ\text{C}$, отвечает относительная флуктуация $w/T_c \approx 0.04 \ll 1$. В рамках формальной кинетики это означает, что реакция, лимитирующая термодеструкцию, идет с одной эффективной константой скорости. Физически же это указывает на многочастичный или кооперативный характер процесса и отражает тот факт, что масштаб усреднения структурной неоднородности поля локальных напряжений в НЦ, на котором происходит релаксация, много больше молекулярного.

На рис. 8 представлен модельный кинетический анализ пороговых кривых потери массы НЦ с учетом соотношения (9), формально описанный двухстадийным последовательным процессом. При этом получены следующие расчетные значения кинетических параметров: $E_1 = 150.6 \text{ кДж/моль}$, $k_{01} = 10^{13.7} \text{ с}^{-1}$, $n_1 = 1$, $E_2 = 113.1 \text{ кДж/моль}$, $k_{02} = 10^{12.1} \text{ с}^{-1}$, $n_2 = 1$, хорошо согласующиеся с параметрами в эмпирическом выражении (9).

Вполне очевидно, что величина $A = E_1 - E_2 \sim 37 \text{ кДж/моль}$ и есть средняя энергия, отвечающая напряжению ковалентных связей НЦ, так как при быстром нагреве эти напряжения не успевают релаксировать. В результате процесс деструкции характеризуется существенно меньшей

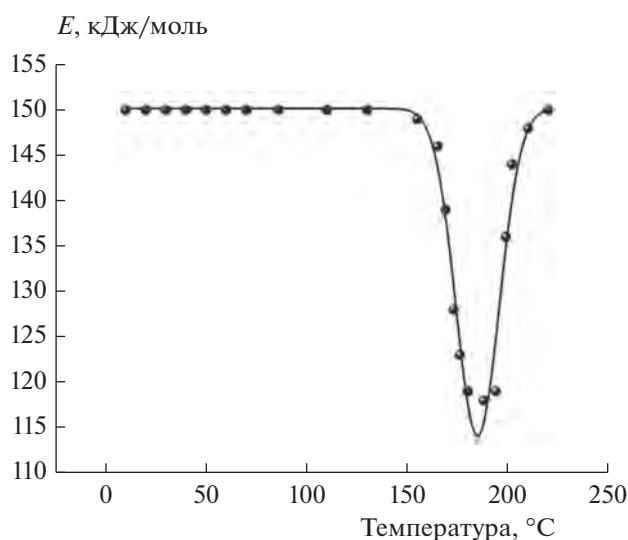


Рис. 7. Модельная полуэмпирическая зависимость энергии активации E реакции термодеструкции НЦ от температуры T при наличии порогового эффекта разложения НЦ, выражаемая соотношением (9).

энергией активации. При температуре ниже величины $T^* \sim T_c - 2w = 143^\circ\text{C}$ второй член в соотношении (9) становится малым и им можно пренебречь. Поэтому именно величина $T^* \sim 143^\circ\text{C}$ соответствует критической температуре, описанной выше в пунктах б), в) модели. При $T < T^*$ реакция деструкции (5) с хорошей точностью описывается константой скорости $k_1 = k_{01} \exp\{-E_1/k_B T\}$, практи-

чески совпавшей с константой, вычисленной выше при анализе деструкции целлюлозы, слабо насыщенной азотом, или деструкции, протекающей при медленном нагреве, что подтверждает внутреннюю согласованность предложенной модели.

Для того чтобы иметь более полное представление о релаксационных процессах, оценим характеристическое время релаксации напряжений. Как было показано выше, при спрямлении кривых ТГА с малыми скоростями нагрева (например, 2 К/мин) энергия активации термодеструкции в точности равна аналогичной величине для ненапряженной целлюлозы. Это означает, что релаксация напряженного состояния НЦ произошла до окончания прямолинейного участка кривой ТГА, а это время составляет ~ 50 мин. Заметим, что время, при котором потеря массы становится существенной, составляет примерно 100 мин. Отсюда следует, что уже при скорости нагрева ~ 20 К/мин релаксация напряженных состояний ковалентных связей начнется при глубоких степенях конверсии, а основная часть ковалентных связей будет разорвана в напряженном состоянии. Обозначим константы скорости деструкции в условиях напряженных связей через k_n , а в условиях равновесных связей — через k_p . Несложно оценить, насколько могут отличаться потоки продуктов горения с поверхности заряда, J_n и J_p , при деструкции соответственно напряженных и ненапряженных (равновесных) макромолекул НЦ:

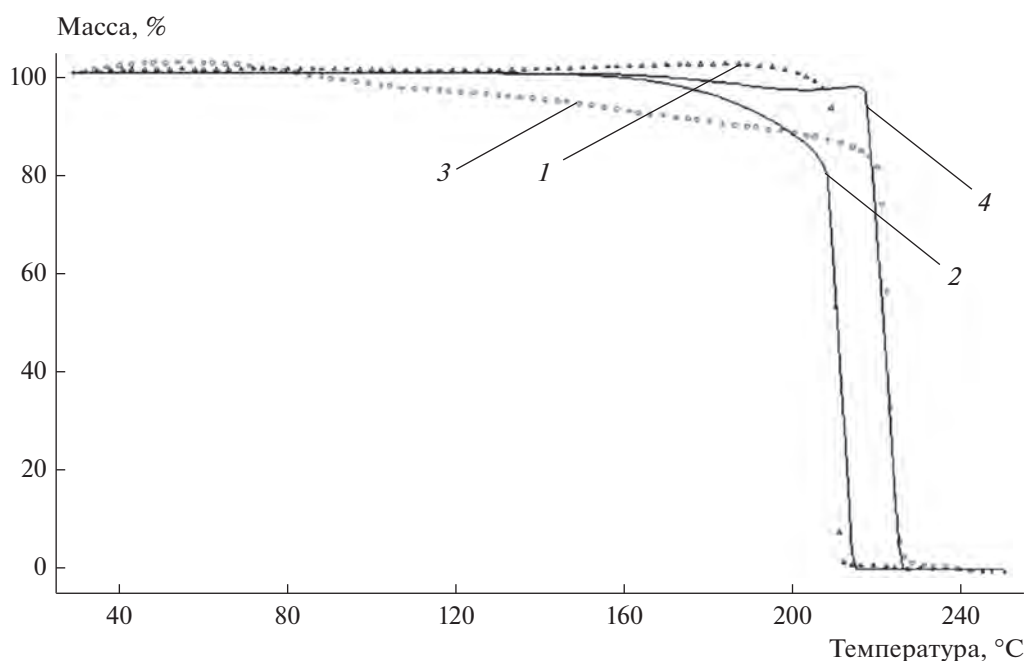


Рис. 8. Моделирование термодеструкции НЦ с содержанием азота 13.1% по двум скоростям: 25 (1, 2) и 50 К/мин (3, 4). Экспериментальные значения ТГА — кружки и треугольники, сплошные линии — результаты регрессионного анализа.

$$J_n/J_p \sim k_n/k_p \sim \exp\{A/k_B T\} \sim 2000, \quad (10)$$

где $A = 37$ кДж/моль, а температура поверхности заряда, согласно [1, 2], равна $T = 300^\circ\text{C}$.

Как известно, процесс приготовления пороха сводится к физическому смешению НЦ и пластифицирующих (иногда с добавкой энергетических компонент). Фактически это означает, что в составе пороха полностью сохраняется иерархия морфологических суперспирализованных структур НЦ (макромолекул, элементарных фибрилл и т.д.). В свою очередь, это тривиально означает справедливость всех приведенных выше рассуждений и для пороха. Понятно, что описываемая соотношением (10) колоссальная разница в потоках газодисперсной фазы с поверхности заряда при различных скоростях нагрева приведет к значительной разнице температур при горении массы этих фаз, что может принципиально менять режим горения, приводя к неустойчивостям или вообще прекращению горения. Отметим, что такое рассмотрение зависимости неустойчивости горения от микроскопических свойств пороха полностью подтверждает феноменологическое предположение В.Ф. Похила.

Соотношение (10), т.е. экспоненциальная зависимость выхода продуктов горения от величины структурных напряжений, позволяет впервые объяснить резкое или даже пороговое изменение качества пороха при малом изменении содержания азота, но значительном изменении структурных напряжений в НЦ. Таким образом, впервые предложено теоретическое обоснование общепринятой, сформулированной в ходе почти двухвековых эмпирических наблюдений (считая от момента первого синтеза пироксилина А. Браконно в 1832 году) классификации НЦ по содержанию азота: колаксиллин – 11.5–12.0%, пироксилин № 2 – до 12.4%, пироколлодий – 12.5–12.7%, пироксилин № 1 – от 13.0–13.5%.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что существуют два различных механизма потери массы НЦ при нагреве. Первый механизм соответствует обычной термической деструкции макромолекул НЦ путем разрыва ковалентных связей с небольшим, ~ 10 К, перегревом, характерным для диапазона температур ~ 180 – 200°C . Ему отвечают относительно небольшие значения скорости нагрева и малые содержания азота в НЦ (рис. 2, 3). Полученные при этом экспериментально значения кинетических констант ($k_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $E = 150.2$ кДж/моль, $n = 1$) хорошо согласуются с аналогичными результатами, полученными для других полимерных материалов, в том числе целлюлозы [13]. Аналогичная ситуация экспериментально наблюдается и в слу-

чае достаточно большого содержания азота при малых скоростях нагрева (рис. 2).

Напротив, термофлуктуационный механизм С.Н. Журкова деструкции НЦ наблюдается при высоких скоростях разогрева или большем ($> 13\%$) содержании азота. Для него характерна резкая ступенчатая, или пороговая, зависимость потери массы от скорости разогрева, которая описана полуэмпирической зависимостью (9).

По нашему мнению, образование дисперсных продуктов (дыма) при горении пороха, и особенно пироксилина (при содержании азота $> 13.1\%$), также связано с экспериментально обнаруженным нами пороговым характером термодеструкции НЦ с содержанием азота 13.1%, который обусловлен работой $A = 37$ кДж/моль структурных напряжений по снижению потенциального барьера, определяемого ковалентными связями с энергией активации $E \sim 150.6$ кДж/моль при скорости нагрева ~ 4 К/мин и больше. При этом процесс релаксации напряженных связей является кооперативным, на что указывает малая, меньше $k_B T$, дисперсия величины A .

В условиях порогового характера потери массы эти напряжения и совершаемая ими работа по преодолению потенциального барьера ковалентных связей ускоряют реакцию термодеструкции примерно в 2000 раз. В свою очередь, это означает, что такая экспоненциальная зависимость выхода продуктов реакции от энергии ковалентных связей является причиной неустойчивости горения. Именно предположение о том, что неустойчивость горения связана со свойствами пороха, и было сделано П.Ф. Похилом на основе его феноменологической модели в работе [2].

Эта же экспоненциальная зависимость выхода продуктов горения от величины структурных напряжений позволила впервые объяснить резкое или даже пороговое изменение качества пороха при относительно небольшом изменении структурных напряжений в НЦ, т.е. при малом изменении содержания азота. Таким образом, впервые сформулировано теоретическое обоснование общепринятой классификации НЦ по содержанию азота: колаксиллин – 11.5–12.0%, пироксилин № 2 – до 12.4%, пироколлодий – 12.5–12.7%, пироксилин № 1 – от 13.0–13.5%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Похил П.Ф. // Теория горения порохов и взрывчатых веществ / Под ред. Лейпунского О.И. М: Наука, 1982. С. 117.
2. Похил П.Ф., Ромаданова Л.Д., Белов М.М. // Физика взрыва. М.: Изд-во АН СССР, 1955. № 3. С. 93.
3. Стоббун С.В., Никольский С.Н., Мельников В.П. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 4. С. 20.

4. *Стовбун С.В., Скоблин А.А., Занин А.М. и др.* // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 2012. Т. 154. № 7. С. 41.
5. *Стовбун С.В., Скоблин А.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия. 2012. № 4. С. 3.
6. *Стовбун С.В., Скоблин А.А., Твердислов В.А.* // Биофизика. 2014. Т. 59. Вып. 6. С. 1079.
7. *Артоболевский И.И.* Теория механизмов и машин. М.: Наука, 1988.
8. *Стовбун С.В., Скоблин А.А., Литвин Я.А., Михалева М.Г., Твердислов В.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия. 2015. № 1. С. 45.
9. *Журков С.Н., Назруллаев Б.Н.* // ЖТФ. 1983. Т. 23. № 10. С. 1677.
10. *Opfermann J.* // Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 60. Issue 2. P. 641.
11. *Opfermann J.* // Rechentechnik/Datenverarbeitung. 1985. V. 22. № 1. P. 26.
12. *Sovizi M.R., Hajimirsadeghi S.S., Naderizadeh B.* // J. Hazardous Mater. 2009. V. 168. P. 1134.
13. *Lomakin S.M., Rogovina S.Z., Grachev A.V., Prut E.V., Alexanyan Ch.V.* // Thermochim. Acta. 2011. V. 521. Issue 1–2. P. 66.
14. *Binke N., Rong L., Xianqi C. et al.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 1999. V. 58. № 2. P. 249–256.
15. *Френкель Я.И.* // Кинетическая теория жидкости. Л.: Наука, 1975.