

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ ЭНЕРГОЕМКИХ ВЕЩЕСТВАХ

Н. В. Чуканов<sup>1</sup>, В. В. Захаров<sup>2</sup>, Б. Л. Корсунский<sup>3</sup>, А. Д. Червонный<sup>4</sup>, С. А. Возчикова<sup>5</sup>

**Аннотация:** Систематизированы и обобщены данные авторов по кинетике полиморфных переходов в энергоемких соединениях в изотермических условиях. Показано, что общие кинетические закономерности этих процессов (ступенчатый и непрерывный режимы) зависят от их топотактической природы (соответственно фронтальной и квазигомогенной). При обратимых фазовых превращениях стадия нуклеации не наблюдается, что объяснено присутствием ядер низкотемпературной фазы в предварительно прогретом образце. Обсуждено влияние механических воздействий на кинетику полиморфных переходов в молекулярных кристаллах.

**Ключевые слова:** полиморфные переходы; энергоемкие соединения; молекулярные кристаллы; калориметрия; ИК-спектроскопия

**DOI:** 10.30826/CE18110216

### Литература

1. Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. — Л.: Химия, 1973. 688 с.
2. Flandrois S. Cinétique de changement de phase à l'état solide // J. Chim. Phys., 1974. Vol. 71. No. 6. P. 979–991.
3. Лифшиц Е. М., Путаевский Л. П. Физическая кинетика // Теоретическая физика. Т. 10 / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М.: Наука, 1979. 528 с.
4. West A. Химия твердого тела. Ч. 1 / Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. 558 с. (West A. R. Solid state chemistry and its applications. — Wiley, 1987. 742 p.)
5. Бернштейн Дж. Полиморфизм молекулярных кристаллов / Пер. с англ. — М.: Наука, 2007. 500 с. (Bernstein J. Polymorphism in molecular crystals. — Oxford: Clarendon Press, 2002. 428 p.)
6. Russell T. P., Miller P. J., Piermarini G. J., Block S. Pressure/temperature phase diagram of hexanitrohexaazaisowurtzitane // J. Phys. Chem., 1993. Vol. 97. No. 9. P. 1993–1997.
7. Головина Н. И., Раевский А. В., Чуканов Н. В., Корсунский Б. Л., Шилов Г. В., Атовмян Л. О., Алдошин С. М. Плотность кристаллов полинитрамин — 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана — потенциального лиганда // Росс. хим. ж., 2004. Т. 48. № 1. С. 41–48.
8. Foltz M., Coon C., Garcia F., Nichols A, III. Thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane. Part I // Propell. Explos. Pyrot., 1994. Vol. 19. No. 1. P. 19–25.
9. Weese R., Maienschein J., Perrino C. Kinetics of  $\beta \rightarrow \delta$  solid–solid phase transition of HMX, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine // Thermochim. Acta, 2003. Vol. 40. No. 1. P. 1–7.
10. Burnham A., Weese R., Wang R., Kwok Q., Jones D. Solid–solid phase transition kinetics of FOX-7 // NATAS Annual Conference Proceedings. — University City, CA, USA, 2005. P. 1–8.
11. Crawford M.-J., Evers J., Gobel M., Klapotke T., Mayer P., Oehlinger G., Welch J.  $\gamma$ -FOX-7: Structure of high energy density material immediately prior to decomposition // Propell. Explos. Pyrot., 2007. Vol. 32. No. 6. P. 478–495.
12. Smilowitz L., Henson B. F., Asay B. W., Dickson P. M. The  $\beta$ – $\delta$  phase transition in the energetic nitramine-octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine: Kinetics // J. Chem. Phys., 2002. Vol. 117. No. 8. P. 3789–3798.
13. Деюн Е. В., Чуканов Н. В., Корсунский Б. Л. Кинетическая модель структурной трансформации молекулярного кристалла, инициируемой выходом подвижных дефектов // Хим. физика, 2011. Т. 30. № 2. С. 19–27.

Поступила в редакцию 16.02.18

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, chukanov@icp.ac.ru

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, vzakh@icp.ac.ru

<sup>3</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Институт проблем химической физики Российской академии наук; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», kors@polymer.chph.ras.ru

<sup>4</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук

<sup>5</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук

# KINETIC FEATURES OF PHASE TRANSFORMATIONS IN ORGANIC HIGH-ENERGY SUBSTANCES

N. V. Chukanov<sup>1</sup>, V. V. Zakharov<sup>1</sup>, B. L. Korsunskiy<sup>1,2,3</sup>, A. D. Chervonniy<sup>1</sup>,  
and S. A. Vozchikova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. Semenov Av., Chernogolovka 142421, Russian Federation

<sup>2</sup>N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

<sup>3</sup>National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physical Institute), 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation

**Abstract:** Data of the authors on phase transformations in organic high-energy substances are systematized and discussed. It is shown that the general kinetic regularities of these processes (stepwise and continuous regimes) depend on their topotactic mode (frontal or quasihomogeneous, respectively). In reverse polymorphous transitions, a nucleation stage is not observed, which is explained by the presence of nuclei of the low-temperature polymorph in the preheated sample. The influence of mechanical effects on the kinetics of polymorphous transitions in molecular crystals is discussed.

**Keywords:** polymorphous transitions; high-energetic compounds; molecular crystals; calorimetry, IR spectroscopy

**DOI:** 10.30826/CE18110216

## References

- Orlova, E. Yu. 1973. *Khimiya i tekhnologiya brizantnykh vzruchatnykh veshchestv* [Chemistry and technology of high explosives]. Leningrad: Khimiya. 688 p.
- Flandrois, S. 1974. Cinétique de changement de phase à l'état solide. *J. Chim. Phys.* 71(6):979–991.
- Lifshitz, E. M., and L. P. Pitaevskiy. 1979. *Fizicheskaya kinetika* [Physical kinetics]. In: *Teoreticheskaya fizika* [Theoretical physics]. L. D. Landau and E. M. Lifshitz. Moscow: Nauka. Vol. 10. 528 p.
- West, A. R. 2014. *Solid state chemistry and its applications*. Wiley: 582 p.
- Bernstein, J. 2002. *Polymorphism in molecular crystals*. Oxford: Clarendon Press. 428 p.
- Russell, T. P., P. J. Miller, G. J. Piermarini, and S. Block. 1993. Pressure/temperature phase diagram of hexanitrohexaazaisowurtzitane. *J. Phys. Chem.* 97(9):1993–1997.
- Golovina, N. I., A. V. Raevskiy, N. V. Chukanov, B. L. Korsunskiy, G. V. Shilov, L. O. Atovmyan, and S. M. Aldoshin. 2004. Plotnost' kristallov polinitraminov — 2,4,6,8,10,12-geksanitro-2,4,6,8,10,12-geksaazaisowurtzitana — potentsial'nogo liganda [Density of the crystals of polynitramines: 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane as potential ligand]. *Rossiyskiy khimicheskiy zh.* 48(1):41–48.
- Foltz, M., C. Coon, F. Garcia, and A. Nichols, III. 1994. Thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane. Part I. *Propell. Explos. Pyrot.* 19(1):19–25.
- Weese, R., J. Maienschein, and C. Perrino. 2003. Kinetics of  $\beta \rightarrow \delta$  solid–solid phase transition of HMX, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine. *Thermochem. Acta* 40(1):1–7.
- Burnham, A., R. Weese, R. Wang, Q. Kwok, and D. Jones. 2005. Solid–solid phase transition kinetics of FOX-7. *NATAS Annual Conference Proceedings*. University City, CA. 1–8.
- Crawford, M.-J., J. Evers, M. Gobel, T. Klapotke, P. Mayer, G. Oehlinger, and J. Welch. 2007.  $\gamma$ -FOX-7: Structure of high energy density material immediately prior to decomposition. *Propell. Explos. Pyrot.* 32(6):478–495.
- Smilowitz, L., B. F. Henson, B. W. Asay, P. and M. Dickson. 2002. The  $\beta$ – $\delta$  phase transition in the energetic nitramine-octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine: Kinetics. *J. Chem. Phys.* 117(8):3789–3798.
- Deyun, E. V., N. V. Chukanov, and B. L. Korsunskiy. 2011. A kinetic model of the structural transformation of a molecular crystal initiated by the escape of mobile defects. *Russ. J. Phys. Chem. B* 5(1):33–40.

Received February 16, 2018

## Contributors

**Chukanov Nikita V.** (b. 1953) — Doctor of Science in physics and mathematics, head of laboratory, Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation; chukanov@icp.ac.ru

**Zakharov Victor V.** (b. 1938) — Candidate of Science in chemistry, senior research scientist, Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation; vzakh@icp.ac.ru

**Korsunskiy Boris L.** (b. 1936) — Doctor of Science in chemistry, chief research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; chief research scientist, Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation; professor, National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation, kors@polymer.chph.ras.ru

**Chervonnyy Alexander D.** (1948–2017) — Doctor of Science in chemistry, chief research scientist, Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation

**Vozchikova Svetlana A.** (b. 1957) — Candidate of Science in chemistry, senior researcher, Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation; vozchik@icp.ac.ru