



На правах рукописи

Хоанг Чунг Хыу

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ГОРЕНИЕ
ПОЛИНИТРОПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ**

05.17.07 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре химии и технологии органических соединений азота федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Синдицкий Валерий Петрович
заведующий кафедрой химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Круглякова Людмила Алексеевна
заведующий кафедрой физической и аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»
Кандидат технических наук
Муравьев Никита Вадимович
старший научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита состоится 18 июня 2019г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.08 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте организации по ссылке: <https://diss.muctr.ru/author/1093/>

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2019г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.204.08



С.В. Вержичинская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Процессы термического распада и горения конденсированных энергетических материалов (ЭМ) представляют значительный теоретический и практический интерес. Возможность практического использования взрывчатого материала зависит от его химической стойкости. Процессы горения широко применяются в технике, главным образом, в огнестрельном оружии разных типов, в ракетных двигателях, в пиротехнических изделиях, лежат в основе работы самых различных типов газогенераторов, от пожаротушающих систем до систем аварийного спасения - автомобильных систем безопасности, надувных спасательных плотов, авиационных спасательных трапов и т.п. Многие области техники нельзя плодотворно развивать без глубокого понимания закономерностей и законов горения. Крайне важны фундаментальные исследования механизмов химических процессов, с помощью которых энергетически материалы выделяют запасенную в них энергию.

В настоящее время в синтезе новых энергонасыщенных материалов широко используются гетероциклические системы, обладающие повышенной энтальпией образования. Для повышения энергетических характеристик в такие соединения необходимо вводить группы, содержащие активный окислитель. Источником активного кислорода служат нитрогруппа и группировки ее содержащие, например, тринитрометильная группа, в качестве источника активного фтора может выступать дифтораминальная группа. На основе соединений, содержащих тринитрометильный фрагмент, ранее были предложены высокоэнергетические взрывчатые вещества (ВВ) и пластификаторы для твердых ракетных топлив (ТРТ). На данный момент соединения с тринитрометильной группой активно синтезируются и широко исследуются, поскольку представляют интерес как экологически чистые окислители. Однако тринитрометильная группа, как известно, обладает относительно невысокой термической стабильностью. Это, с одной стороны, требует тщательного исследования стабильности перспективных производных, содержащих три нитрогруппы у одного атома углерода, а с другой стороны, побуждает искать способы увеличения стабильности таких соединений. Действенным способом увеличения термической стабильности является превращение тринитрометильной группы во фтординитрометильную. Конечно, при таком превращении ухудшается кислородный баланс энергоемкого соединения, однако фторсоединения представляют интерес как компоненты ракетных топлив, содержащих алюминий. Реагируя с алюминием в волне горения с образованием относительно летучего фторида алюминия, фторсодержащие вещества способствуют снижению двухфазных потерь при горении алюминий-содержащих топлив. О стабильности дифтораминодинитрометильных соединений очень мало информации, горение их ранее не исследовалось.

В настоящее время в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН синтезирован ряд новых богатых кислородом гетероциклических структур,

содержащих фуразановые, триазольные, пиразольные, имидазольные и тетразольные циклы. Среди них есть низкоплавкие соединения, которые могли бы представлять интерес как дополнительные пластификаторы в ракетных топливах или плавкие ВВ, другие являются высокоэнергетическими соединениями и могут быть использованы как наполнители или перспективные ВВ.

Целью работы было исследование термической стабильности и закономерностей горения новых полинитропроизводных азолов.

В ходе выполнения работы предполагалось решить следующие задачи: а) в неизотермических и изотермических условиях изучить термическую стабильность новых ЭМ; б) в широком интервале давлений исследовать закономерности их горения; в) с помощью тонких вольфрам-рениевых термопар установить распределение температуры в волне горения этих соединений; г) спектрофотометрическим, хроматографическим и масс-спектрометрическим методами анализа определить состав продуктов горения и разложения; д) на основании полученных результатов установить механизм горения и разложения полинитропроизводных азолов.

Решению указанных вопросов посвящена данная работа, которая выполнялась в период с 2016 по 2019 год и проводилась на кафедре ХТОСА в соответствии с планами фундаментальных и поисковых работ РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Научная новизна. Впервые детально исследован термический распад новых полинитропроизводных азолов с тринитрометильными, фтординитрометильными, (дифторамино)динитрометильным и фтординитроэтильными заместителями в неизотермических и изотермических условиях. Показано, что термическое разложение всех исследованных соединений происходит в несколько стадий. На первой стадии происходит деструкция заместителей без разрушения нитроазольного цикла. Для соединений с тетразольным заместителем первой стадией термического распада является раскрытие тетразольного цикла с выделением одной молекулы азота. Термический распад фтординитроэтилпроизводных диазолов сопровождается необычной автокаталитической реакцией, в которой в качестве катализатора выступает фторангидрид. Проанализировано влияние структуры на термическую стабильность исследованных соединений. Предложен механизм их разложения.

Впервые исследованы закономерности горения замещенных нитроазолов, проведены термопарные исследования и установлено, что ведущая реакция горения в большинстве случаев расположена в конденсированной фазе, причем этой реакцией является деструкция соответствующего полинитро заместителя. Исключением является горение N-фтординитрометил(нитрофуразанил)триазола и N-фтординитрометил-3,5-нитропиразола, повышенная стабильность которых по сравнению с тринитрометильными аналогами переводит ведущую реакцию в газовую фазу. Для фтординитроэтильных производных обнаружен необычный режим к-фазного горения, когда ведущая реакция расположена не в расплаве испаряющегося

исходного вещества, а в каплях менее летучего продукта реакции разложения. Скорость горения N-[1-(фтородинитрометил)-3-нитро-1H-пиразол-4-ил]-1-тетразола, распад которого начинается с разрушения тетразольного цикла, контролируется кинетикой второй более медленной, но зато более энергоемкой стадии разложения.

Практическая значимость. Получены кинетические данные по разложению ряда полинитропроизводных азолов с тринитрометильными, фтординитрометильными, (дифторамино)динитрометильным и фтординитроэтильными заместителями. На основании полученных данных предложены условия использования и хранения новых соединений.

В результате проведенных исследований найдены соединения, скорости горения которых меняются в широком диапазоне. Наряду с медленногорящими ВВ получены быстрогорящие соединения, скорости горения которых превышают скорости таких известных ВВ как НМХ и даже СL-20. Ряд легкоплавких соединений могут найти применение в качестве пластификаторов.

На основании термопарных исследований определены температуропроводность и давление паров исследованных веществ.

В диссертации защищаются: экспериментальные данные по кинетике разложения полинитропроизводных азолов с тринитрометильными, фтординитрометильными, (дифторамино)динитрометильными и фтординитроэтильными заместителями, закономерностям их горения, данным термопарных исследований волны горения этих соединений и трактовка полученных результатов.

Личный вклад автора. Автором была проведена основная часть экспериментальных исследований, выполнен поиск и анализ научной литературы. Диссертант активно участвовал в постановке цели и задач настоящей работы, её планировании, в обработке и анализе полученных данных, обобщении результатов исследования, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме работы.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и обсуждены на VIII Всероссийской конференции “Энергетические конденсированные системы” (8-11 ноября 2016, Черноголовка), 29 международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева (ноябрь 2016), 10-й Научной конференции по горению и взрыву ИХФ им. Семенова, (8-10 февраля 2017), 20th Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials (26-28 апреля 2017, Pardubice, Чехия), 11-й Научной конференции по горению и взрыву ИХФ им. Семенова (7-9 февраля 2018), 21th и 22nd Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials (18-20 апреля 2018 и 10-12 апреля 2019, Pardubice, Чехия).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 3 статьи в высокорейтинговых журналах из списка WOS, 3 статьи в сборниках докладов, представленных на международной конференции.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения,

литературного обзора, методической экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы, включающего 144 источников. Работа изложена на 177 страницах машинописного текста, содержит 82 рисунки и 34 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дается общая характеристика проблем по теме диссертационной работы и обосновывается актуальность темы, излагаются задачи и цель исследования, обосновываются научная новизна и практическая значимость.

Во второй главе приведен обзор и анализ литературы по синтезу и свойствам энергоемких соединений, содержащие заместители богатые активным кислородом, такие как тринитрометильная и α -фтординитрометильная группы. Рассмотрены закономерности их термораспада и горения. В первую очередь, внимание было уделено соединениям на основе пятичленных гетероциклов пиразолов и триазолов.

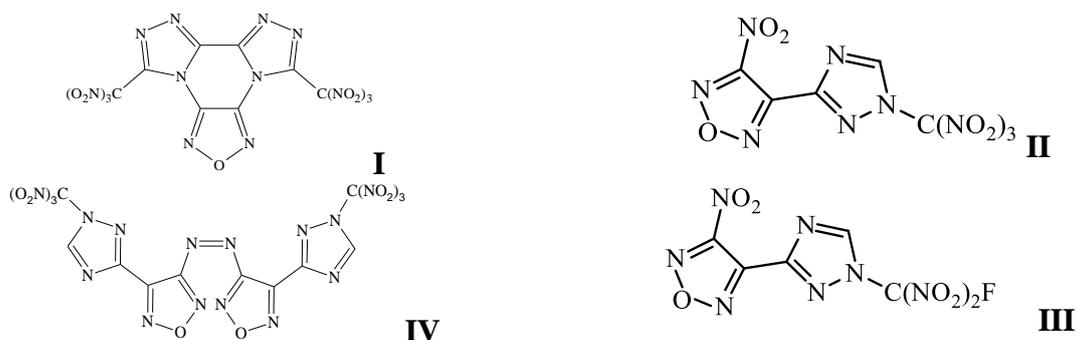
В третьей главе приведены используемые в работе методики. В работе исследовался ряд новых богатых кислородом гетероциклических структур, содержащих фуразановые, триазольные, пиразольные, имидазольные и тетразольные циклы, синтезированные в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

Исследования *термической стабильности* в неизотермических условиях проводились с помощью термического анализатора DSC 822e Mettler Toledo или микрокалориметра DTAS-1300 при различных скоростях нагрева и массе навесок 1-3 мг. Кинетику термического разложения в изотермических условиях определяли манометрическим методом с использованием стеклянного компенсационного манометра типа "Бурдон".

Горение. Эксперименты по определению зависимости скоростей горения от давления проводились в бомбе постоянного давления БПД-400, объемом 1.5, в атмосфере азота. Характер и скорость горения образца фиксировали с помощью видеокамеры Casio Exilim Pro EX-F1. Заряды готовились из мелкодисперсных порошков прессованием при давлении 150 - 250 МПа в полированную трубку из оргстекла с внутренним диаметром 4 мм. В случае перехода горения на конвективный режим применяли другую методику изготовления зарядов в виде прессованных тонких (толщина 0.7-1.0 мм) таблеток диаметром 10 мм, которые разрезали на узкие пластины шириной 1.5 - 2 мм и помещали в трубку (7 мм), залитой прозрачным маслом. *Термопарные исследования* проводились с П-образными ленточными термопарами толщиной 7 мкм, сваренные из проволок 80% W+20%Re и 95% W+5%Re диаметром 25 мкм. Регистрация профилей температуры велась с помощью цифрового осциллографа PICO ADC-216.

Экспериментальные результаты приведены в **четвертой главе**.

Пятая глава посвящена обсуждению результатов. Первоначально в работе были исследованы термическая стабильность и закономерности горения гетероциклических структур, содержащих фуразановый и триазольные циклы:



Соединение **I** было получено ранее Хисамутдиновым Г.К. с соавторами, но его термические свойства и закономерности горения не были исследованы. Высокие энергетические параметры делают это соединение привлекательным в качестве компонента твердого ракетного топлива. Эксперименты по термическому разложению **I** в изотермических условиях проводили в стеклянных манометрах компенсационного типа ($m/V \sim 10^{-3}$ г/см³) в интервале температур 100-120°C (Рис. 1). Полное разложение **I** дает 285 см³/г или 6.4 молей газов с моля исходного соединения. После распада сосуд Бурдона заполнен бурыми газами (NO₂).

Так как скорость выделения газа увеличивается во времени, константы скорости были рассчитаны с использованием модели реакции первого порядка с самоускорением. Экспериментальные точки для **I** описываются уравнениями: $k_1(c^{-1}) = 10^{12.5} \cdot \exp(-15120/T)$, $k_2(c^{-1}) = 10^{16.6} \cdot \exp(-17370/T)$. Константа самоускорения k_2 представлена в размерности первого порядка после умножения на максимальный объем газовой выделения. Кинетические данные, полученные в неизотермических условиях (ДСК, Рис. 3), являются усреднением констант автокаталитического процесса и их следует рассматривать как формальные. Разница в скоростях начальной стадии k_1 и самоускорения k_2 составляет 25-35 раз, самоускорение, скорее всего, обусловлено подплавлением вещества.

Соединение **I** сгорает при атмосферном давлении, образуя обильные белые пары. Светящаяся пламя появляется при 0.3 МПа. Скорость горения в интервале 0.3-10.1 МПа растет с давлением как u (мм/с) = $6.7P^{0.85}$ (Рис. 2). Видно, что соединение **I** превосходит по скорости горения НМХ и даже CL-20.

Температуры поверхности, полученные при различных давлениях, в координатах P от T_s^{-1} ($\ln P = 14.13 - 7915/T$) позволяют оценить энтальпию испарения (L_v) в 65.8 кДж/моль. На профиле при 0.1 МПа между поверхностью и газовым пламенем наблюдается участок, на котором температура растет очень слабо, и, следовательно, теплоприход из газовой фазы отсутствует. Это указывает на ведущую роль реакций в конденсированной фазе в формировании скорости горения **I**. Константы скорости ведущей реакции при горении **I** можно получить, используя k -фазную модель горения Я.Б. Зельдовича и экспериментальные скорости горения и температуры поверхности. Как видно из Рис.3, кинетические параметры, полученные из модели горения k_{fb} , находятся в хорошем согласии с константами скорости реакции самоускорения (k_2), характеризующими распад **I** в жидком состоянии.

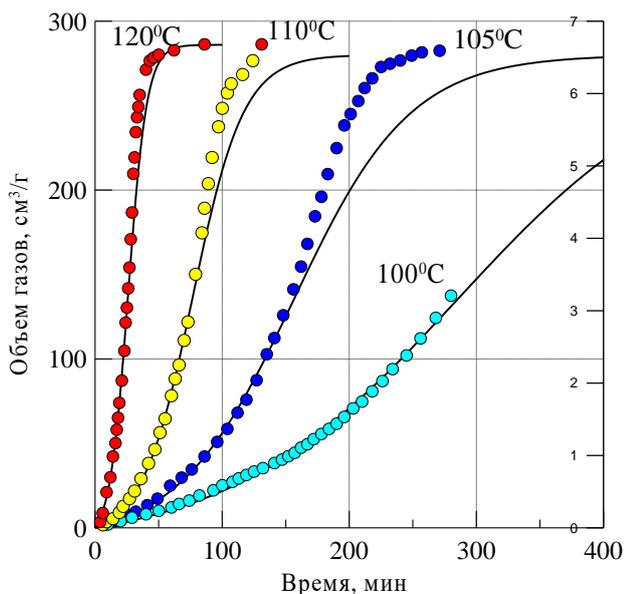


Рис. 1. Выделение газообразных продуктов разложения **I** при различных температурах. Точки - экспериментальные данные, линии - описание по модели автокатализа первого порядка.

В ИК-спектре остатка после разложения **I** есть широкие полосы поглощения в области валентных колебаний ОН-связей ($3000-3600\text{ см}^{-1}$), сильная полоса поглощения при 1750 см^{-1} , характерная для валентных колебаний С=О и полосы поглощения, которые характеризуют триазольные и фуразановые циклы. В масс-спектре остатка наблюдается молекулярный 1,2,4-триазоло[3,4-d]-1,2,4-триазоло[3,4-e]фуразано[3,4-b]пиразина ($m/z = 202$).

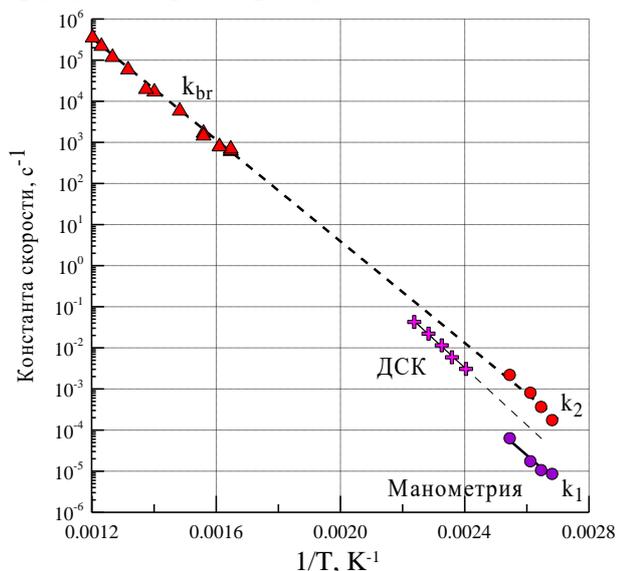


Рис. 3. Сравнение констант скорости ведущей реакции горения (k_{br} , точки и пунктирная линия) и констант скорости разложения **I** в изотермических (k_1 и k_2) и неизотермических (ДСК) условиях.

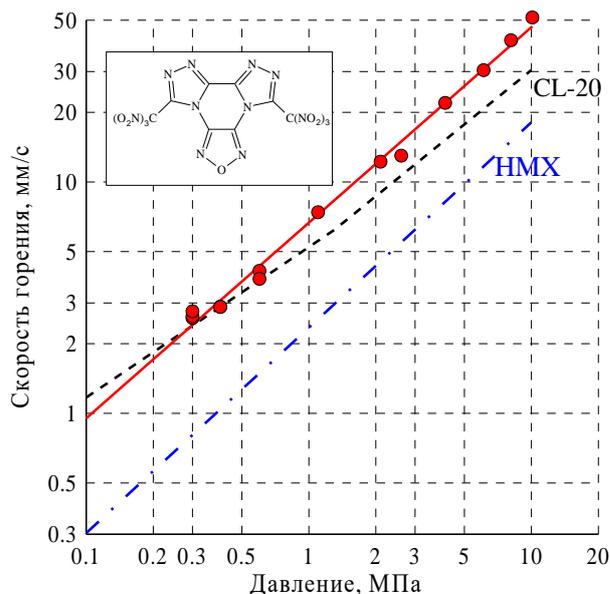


Рис. 2. Сравнение скоростей горения **I**, HMX и CL-20.

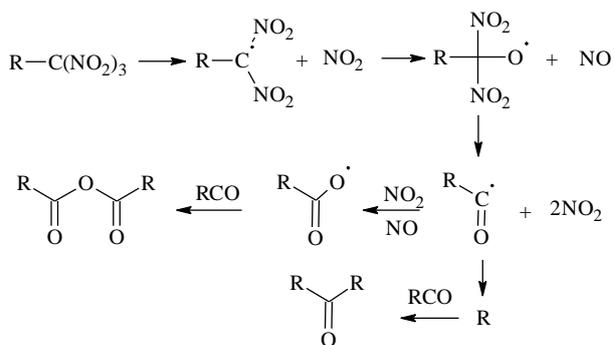


Схема 1. Стадии разложения соединения **I** и **II**.

Ранее предполагалась, что распад тринитрометильной группы приводит к

образованию соответствующего нитропроизводного. Однако, наши исследования позволяют предположить, что механизм термического разложения тринитрометильного азола можно описать схемой 1.

N-Тринитрометилтриазол **II** и его фтординитроаналог **III** имеют высокие энергетические параметры и низкие температуры плавления (60-61°C у **II** и 62-63°C у **III**), что позволяет рассматривать их как возможные пластификаторы твердых ракетных топлив.

Распад **II** и **III** в изотермических условиях подчиняется первому порядку до больших глубин разложения, полное разложение **II** дает 236 см³/г (3.5 моль/моль), а распад **III** дает 356 см³/г (4.8 моль/моль). Константы скорости разложения **II**, полученные как в изотермических условиях, так и в неизотермических условиях, хорошо ложатся на одну прямую, описываемую уравнением $k(c^{-1}) = 10^{13.5} \cdot \exp(-30960/T)$. Как видно из Рис. 4 стабильность N-тринитрометильного производного **II** выше, чем стабильность С-тринитрометильного производного **I**, однако ниже стабильности нитроглицерина. Константы скорости разложения соединения **III**, полученные в изотермических условиях, $k(c^{-1}) = 10^{13.4} \cdot \exp(-36600/T)$ несколько отличаются от данных, полученных в неизотермических условиях (Рис. 4).

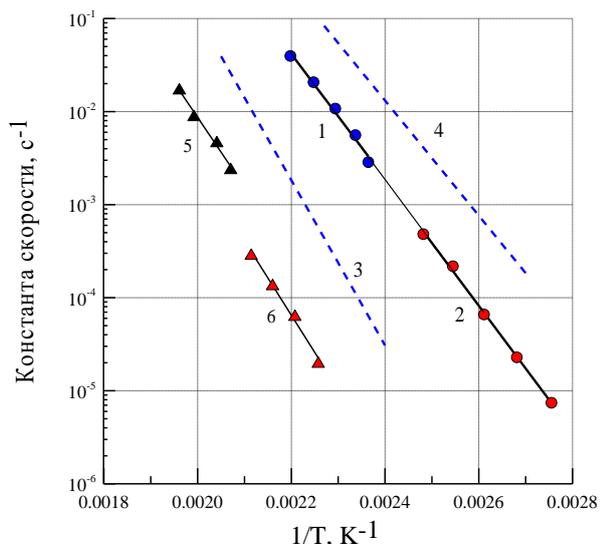


Рис. 4. Константы скорости разложения соединений **II**(1,2), **III** (5,6) в неизотермических (1,5) и изотермических (2,6) условиях, нитроглицерина (3) и соединения **I** (4).

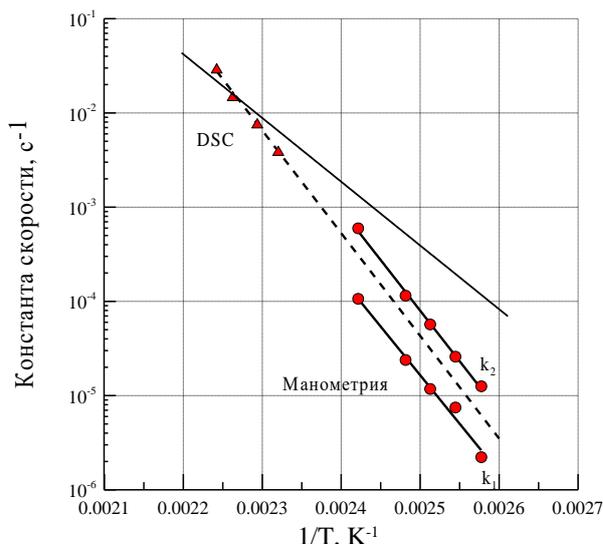


Рис. 5. Сравнение констант скорости разложения соединения **IV** в неизотермических (ДСК) и изотермических (манометрия) условиях. Линия- константы разложения **II**.

Замена одной нитрогруппы в тринитрометильном заместителе на фтор приводит к заметному увеличению термостабильности, при этом возрастает и энергия активации до $E_a = 143$ кДж/моль.

Разложение азосоединения **IV**, содержащего две N-тринитрометильные группы, приводит к образованию двойного количества газов (7 моль/моль или 270 см³/г) по сравнению с **II**. Разложение **IV** подчиняется реакции первого порядка с самоускорением до половины степени конверсии: $k_1 (c^{-1}) = 9.8 \cdot 10^{20} \cdot \exp(-23741/T)$, k_2

$(c^{-1}) = 5.5 \cdot 10^{22} \cdot \exp(-24719/T)$. Разница в скоростях начальной стадии k_1 и самоускорения k_2 составляет всего 5-8 раз, самоускорение обусловлено подплавлением вещества.

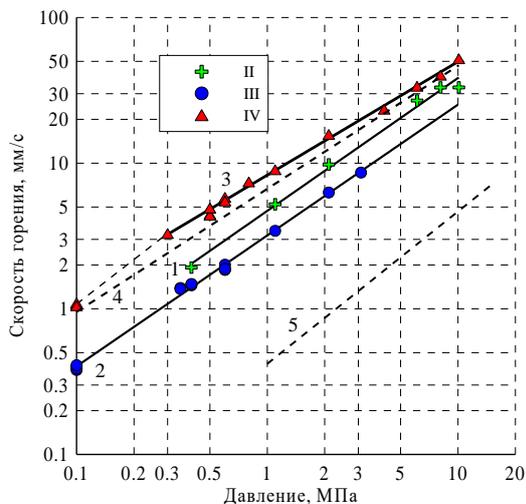


Рис. 6. Сравнение зависимости скорости горения от давления для соединений **II** (1), **III** (2), **IV** (3) и **II** (4). (5)- расчетная (2), **IV** (3), нитроглицерина (4) и 3,3'-диамино-4,4'-азафуразана (DAAzF) (5).

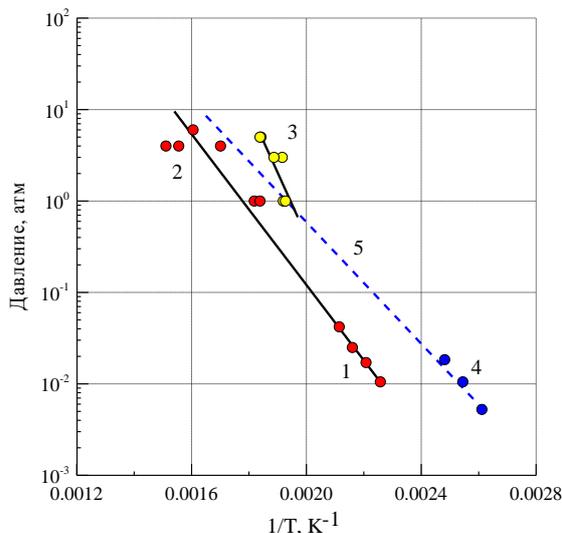


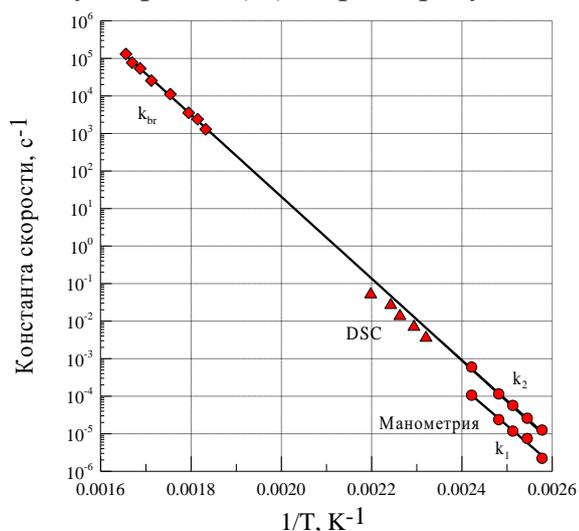
Рис. 7. Давление паров соединений **III** (1,2), **IV** (3) и **II** (4). (5)- расчетная зависимость $P(T_s)$.

Горение **II** сопровождается ярким пламенем, зависимость скорости горения от давления описывается законом u (мм/с) = $4.7P^{0.91}$ в интервале давлений 0.4-10 МПа. Горение **III** и **IV** описывается законами u (мм/с) = $3.2P^{0.85}$ и u (мм/с) = $8.5P^{0.76}$ (Рис. 6). Температуры поверхности **III**, полученные при 0.3-0.6 МПа с помощью тонких вольфрам-рениевых термопар, попадают на зависимость давления паров $\ln(p) = -9500/T + 16.9$, полученную с помощью манометрической методики (Рис.7). Расчеты при этих температурах дают глубину распада соединения **III** от 7 до 10%, что недостаточно для прогрева вещества до температуры поверхности и плавления и, следовательно, указывают на газофазный механизм горения.

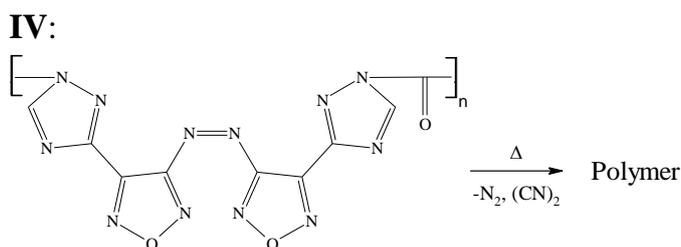
Для соединения **II** термопарные исследования не проводились, поскольку из-за плохой пресуемости горение вещества исследовалось в тонких пластинках. Глубина разложения **II** при температуре поверхности в интервале 0.1-10 МПа более 50%, что даже при тепловом эффекте в κ -фазе (980 кДж/кг) обеспечивает прогрев вещества до температуры поверхности. Следовательно, соединение **II** горит по механизму с ведущей реакцией в конденсированной фазе (κ -фазной модели) из-за более высокой скорости разложения.

Давление паров соединения **IV** ($\ln(p) = -15990/T + 31.1$) определялось только термопарным методом (Рис. 7). Термопарные исследования соединения **IV** показывают, что скорость горения контролируется тепловыделением в конденсированной фазе, теплоприход из газовой фазы тратится в основном на испарение неразложившегося в конденсированной фазе вещества. Константы скорости ведущей реакции горения **IV** $k(c^{-1}) = 1.4 \cdot 10^{23} \cdot \exp(-25125/T)$, $E_a = 208.8$

кДж/моль находятся в хорошем согласии с константами скорости реакции самоускорения (k_2), характеризующими распад **IV** в жидком состоянии (Рис. 8).



На второй стадии разложения азосоединения **IV**:



Для соединения **III**:

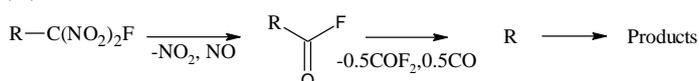
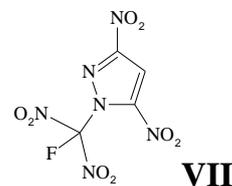
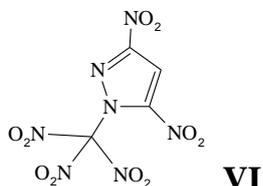
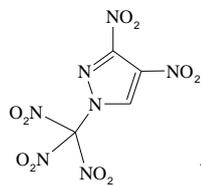


Рис. 8. Константы скорости ведущей реакции горения (k_{br}) и разложения **IV** в неизотермических (ДСК) и изотермических условиях (k_1 и k_2). **Схема 2.** Стадии разложения азосоединения **IV** и **III**.

На основе анализа результатов ДСК, ТГА и манометрии для соединений **II** - **IV** предложен следующий механизм разложения. Начальная стадия разложения соединений **II** и **IV** протекает по схеме аналогично соединению **I**, далее по Схеме 2.

В работе были исследованы термические свойства и горение двух изомерных динитропиразолов, N-тринитрометил-3,4-нитропиразола (**V**) и N-тринитро-метил-3,5-нитропиразола (**VI**), а также N-фтординитрометил-3,5-нитропиразола (**VII**). Соединения **V** (T_m 81-83°C), **VI** (T_m 79-80°C) и **VII** (T_m 92-94°C) представляют собой легкоплавкие взрывчатые вещества, что позволяет рассматривать их как компоненты жидких ВВ или возможных пластификаторов твердых ракетных топлив. Расчеты показывают, что замена нитроглицерина в пороховых композициях соединениями **V**-**VII** приводит к увеличению их теплоты сгорания и увеличение удельного импульса (соединения **V**, **VI**).



Изомерные соединения **V** и **VI** имеют практически одинаковую термостабильность. Энергии активации их разложения $E_a = 143-144$ кДж/моль близки к энергии активации, полученной ранее для разложения тринитрометилазолов. Замена одной нитрогруппы в тринитрометильном фрагменте фтором (соединение **VII**) приводит к заметному увеличению термостабильности, $E_a = 163.8$ кДж/моль (Рис. 9).

Скорости горения производных динитропиразолов во всем интервале давлений имеют практически одинаковую зависимость от давления с $\nu=0.86-0.89$ (Рис. 10). Все исследованные соединения обладают довольно высоким уровнем скорости горения –

сопоставимым или даже выше скорости горения CL-20 в области высокого давления.

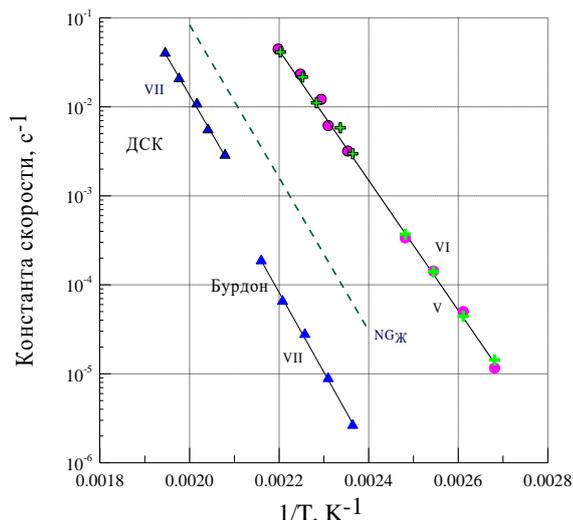


Рис. 9. Сравнение констант скоростей термораспада соединений V – VII и нитроглицерина.

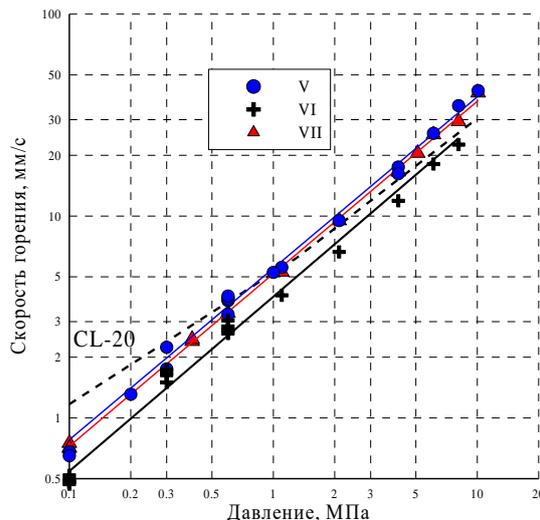


Рис. 10. Сравнение скорости горения соединений V, VI, VII и CL-20.

Общая температурная зависимость давления пара VII описывается следующим уравнением: $\ln(p) = -9440/T + 14,85$. Давление паров соединений V и VI определялось только термодинамическим методом: $\ln(p) = -9230/T + 15,48$ (V), $\ln(p) = -9300/T + 15,44$ (VI) (Рис.11). Для соединений V и VI высокотемпературное пламя возникает на расстоянии 0,25–0,5 мм от поверхности, что характерно для механизма горения с ведущей реакцией в к-фазе. Кинетические данные для VI в широком диапазоне температур от 100 до 435°C описываются уравнением $k(c^{-1}) = 2.02 \cdot 10^{15} \exp(-17370/T)$, а для соединения V в интервале температур 100–410°C описываются уравнением $k(c^{-1}) = 5.07 \cdot 10^{14} \exp(-16820/T)$ (Рис. 12). Небольшая разница в скоростях разложения изомеров при высоких температурах объясняет разницу в скоростях их горения.

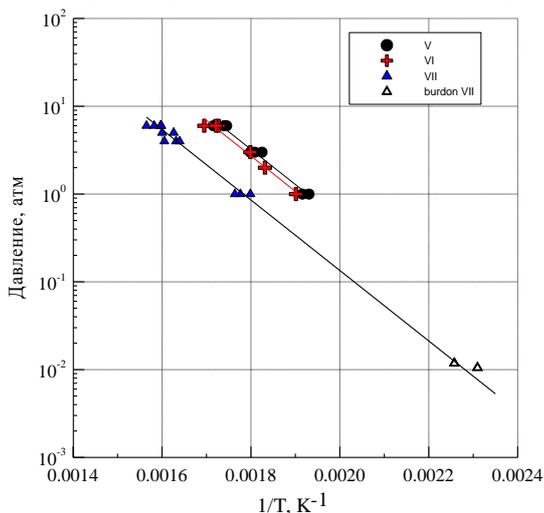


Рис. 11. Зависимости температур поверхности от давления для исследованных соединений V-VII.

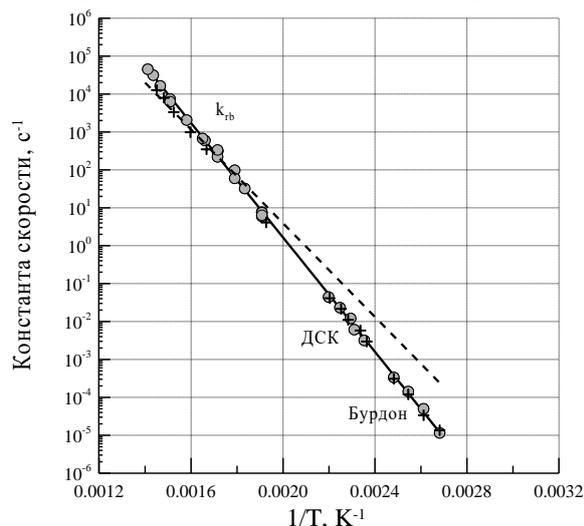
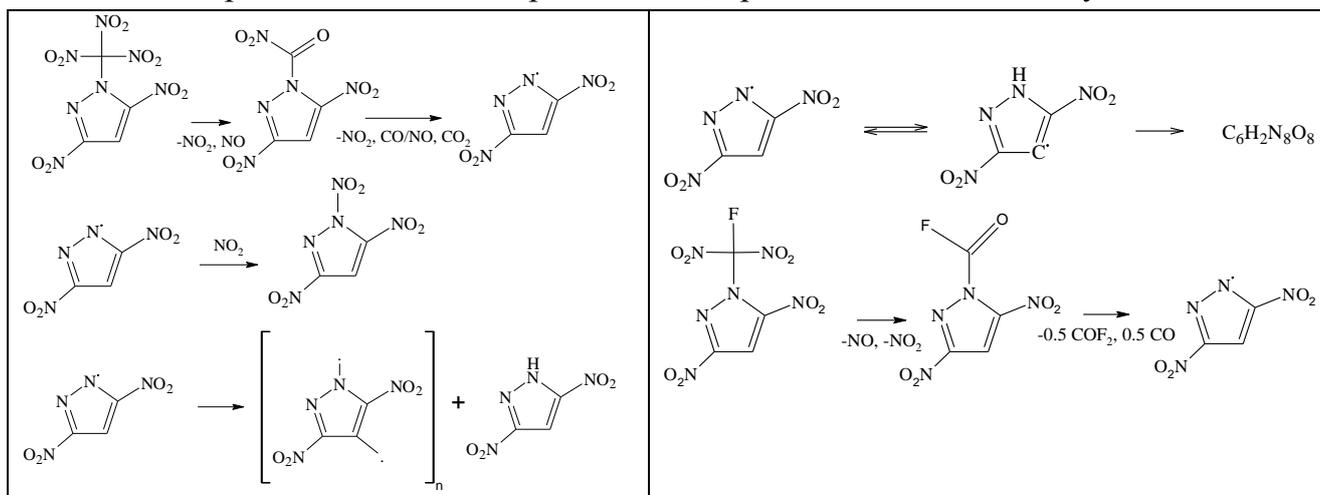


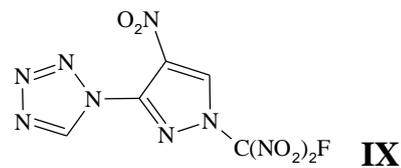
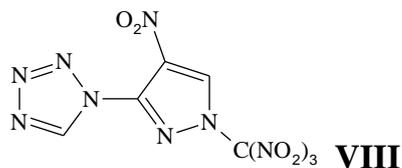
Рис. 12. Сравнение констант скорости ведущей реакции горения, k_{fb} , соединения V (крестики) и VI (кружки и сплошная линия) и констант скорости разложения V и VI в неизотермических и изотермических условиях. Пунктир - константы скорости

разложения соединения **I**.

На основе анализа результатов ДСК, ТГА и манометрии для соединений **V**- **VII** может быть предложен механизм разложения, представленный на следующей схеме:



Одним из способов увеличения скорости горения энергетических соединений является включение в состав молекулы гетероцикла тетразола с высокой энтальпией образования. В этой связи в данной работе были исследованы термические свойства и горение двух недавно синтезированных соединений, содержащих тетразольный фрагмент: N-[3-нитро-1-тринитрометил]-1H-пиразол-4-ил]-1H-тетразол (**VIII**) и N-[1-(фтородинитрометил)-3-нитро-1H-пиразол-4-ил]-1-тетразол (**IX**).



Разложение **VIII** дает 5.4 моль/моль газообразных продуктов, что указывает на разложение тринитрометильной группы и тетразольного цикла. Разложение **IX** дает только 80 см³/г бесцветных газов (1 моль N₂). Константы скорости разложения **VIII** примерно на порядок превышают значения для аналога динитропиразола **V**. Увеличение скорости разложения соединения **VIII** связано с появлением в молекуле тетразольного кольца. Энергия активации разложения **IX** в жидкой фазе $E_a = 117.3$ кДж/моль значительно меньше энергии активации, присущей разложению тетразолов. Соединения **VIII** и **IX** имеют показатель степени в законе горения $\nu=0.38$ и $\nu=0.67$. Введение тетразольного цикла, как и ожидалось, привело к значительному увеличению скорости горения (Рис. 10., Рис. 13).

Термопарные исследования показывают, что горение соединения **IX** происходит по механизму к-фазного горения. Полученные константы скорости ведущей реакции горения соединения **IX** ($k (c^{-1}) = 7.65 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-16945/T)$) находятся в хорошем согласии с экспериментальными константами скорости разложения второй стадии (Рис. 14), т.е. более быстрая реакция разложения тетразола (1 стадия разложения) не способна контролировать скорость горения из-за недостаточного тепловыделения.

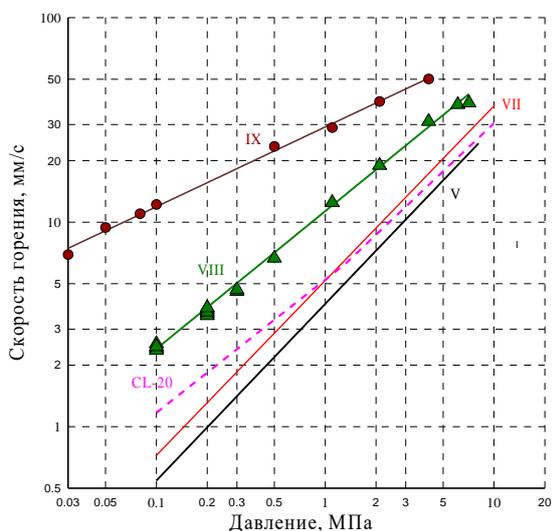


Рис. 13. Сравнение скоростей горения соединений VIII, IX и V, VII, CL-20.

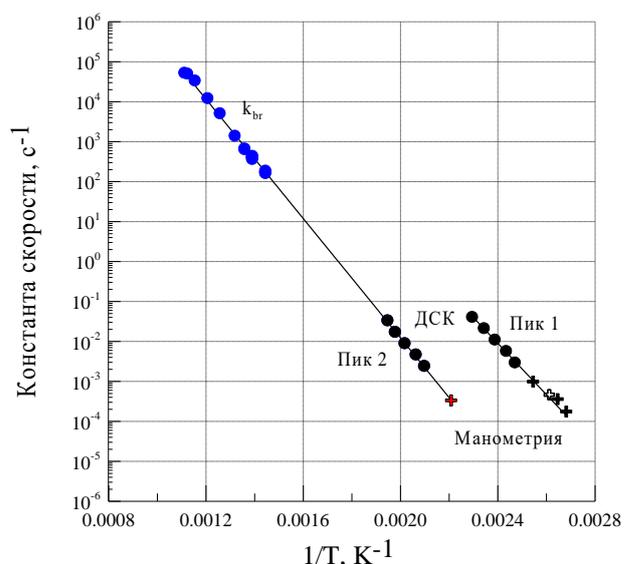
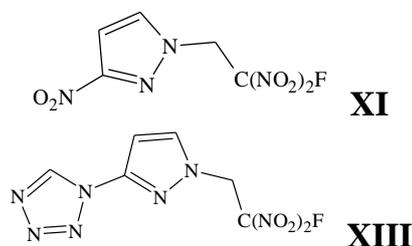
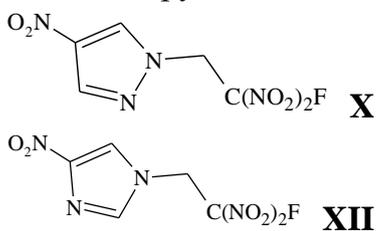


Рис. 14. Сравнение констант скорости ведущей реакции при горении соединения IX (k_{br} , точки и сплошная линия) и констант скорости разложения IX в неизотермических (ДСК) и изотермических условиях.

В настоящей работе было проведено исследование термической стабильности и закономерностей горения близких по структуре 1-(2-фтор-2,2-динитроэтил)-4-нитро-1H-пиразола (**X**), 1-(2-фтор-2,2-динитроэтил)-3-нитро-1H-пиразола (**XI**), 1-(2-фтор-2,2-динитроэтил)-3-нитро-1H-имидазола (**XII**) и 1-[(2-фтор-2,2-динитроэтил)-1H-пиразол-3-ил]-1H-тетразола (**XIII**), в которых фтор-2,2-динитроэтильная группировка отделена от азота группой CH_2 .



При полном разложении изомеров **X** и **XI** выделяется 4,4-4,5 моль/моля. Распад идёт с небольшим ускорением. Скорость распада в условиях ДСК при высоких температурах определяется скоростью автокатализа. Сравнение кинетических параметров разложения изомерных пиразолов и N-фтординитро-метил-3,5-динитропиразола **VII** показывает, что фтординитроэтильная группировка более стабильная, чем фтординитрометильная группа (Рис. 15). Скорости горения соединений **X-XIII** в зарядах в 4 мм трубках имеют практически одинаковую зависимость от давления ($v=0.75-0.83$) (Рис. 16). Структура пламени соединений **X, XI** и **XII** одностадийная, над поверхностью (T_{S1}) наблюдаются участки с низким градиентом температуры, после которых происходит резкий взрыв температуры при T_{S2} . Как видно из Рис. 17 константы скорости ведущей реакции горения k_{br1} не согласуются ни со скоростью автокатализа, ни с начальной скоростью разложения.

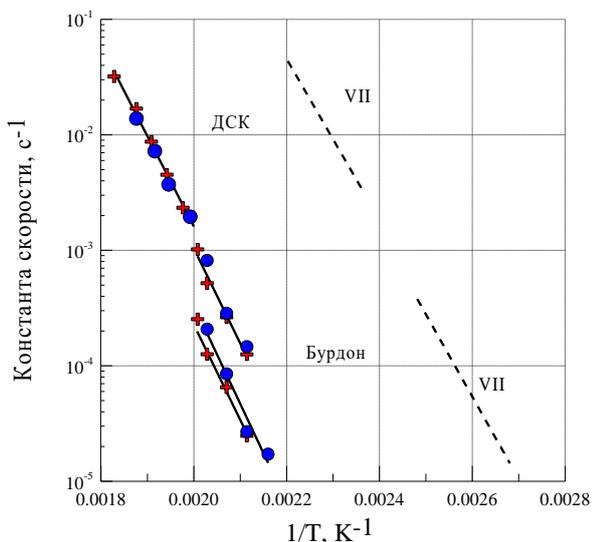


Рис. 15. Сравнение кинетических данных разложения изомерных пиразолов **X** (кресты) **XI** (точки) и соединения **VII**.

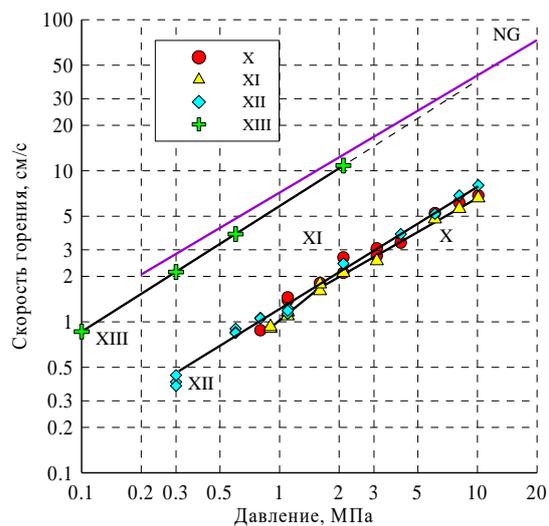


Рис. 16. Зависимости скорости горения исследуемых веществ от давления

При этой температуре глубина разложения **X** в приповерхностном слое не достигает 1%. В тоже время расчёт констант скоростей ведущей реакции горения при температуре появления пламени $k_{br2} (c^{-1}) = 1.13 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-18850/T)$ показывает, что рассчитанные константы близки к кинетике разложения **X**. Однако эта температура лежит над поверхностью и не описывается распределением температуры по Михельсону. Скорее всего, эта температура испарения менее летучих продуктов разложения исходного **X**, например, нитропиразола.

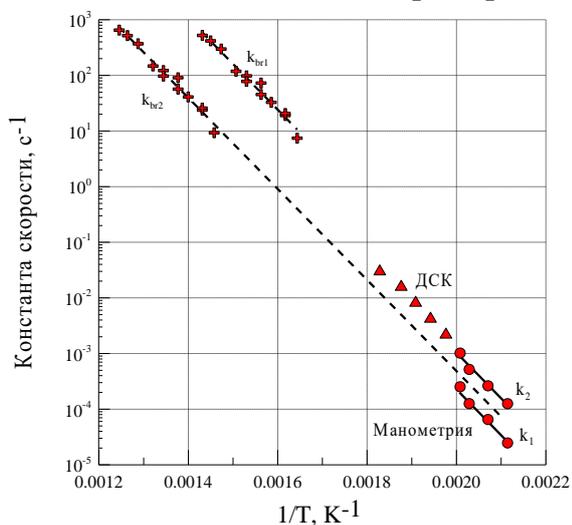


Рис. 17. Сравнение кинетики ведущей реакции горения, рассчитанной при температуре поверхности (k_{br1}) и температуре появления пламени (k_{br2}) с кинетикой разложения **X**, полученной разными методами.

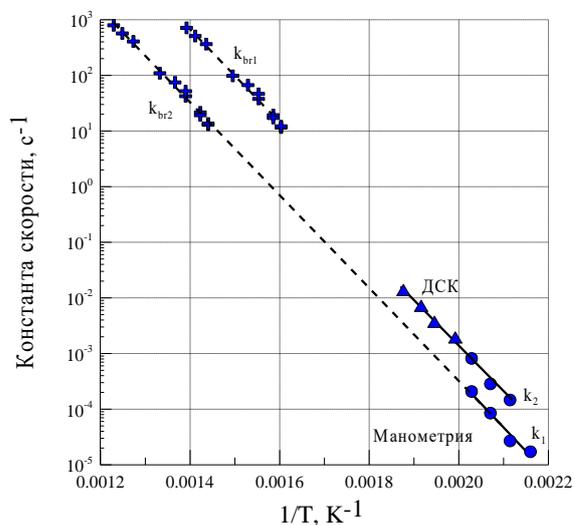


Рис. 18. Сравнение кинетики ведущей реакции горения, рассчитанной при температуре поверхности (k_{br1}) и температуре появления пламени (k_{br2}) с кинетикой разложения **XI**, полученной разными методами.

Аналогичным образом были рассчитаны константы скоростей ведущей реакции горения **XI** (Рис. 18. и **XII** (Рис. 19). Константы скоростей ведущей реакции при температуре появления пламени $k_{br2} (c^{-1}) = 1.6 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-19220/T)$ и $k_{br2} (c^{-1}) = 4.0 \cdot 10^{14}$

$\exp(-19970/T)$ полностью совпадают с кинетикой разложения **XI** и **XII**. Константы скорости ведущей реакции горения **XIII** $k_{br} = 1.13 \cdot 10^{14} \exp(-17350/T)$ совпадают с кинетикой автокатализа разложения.

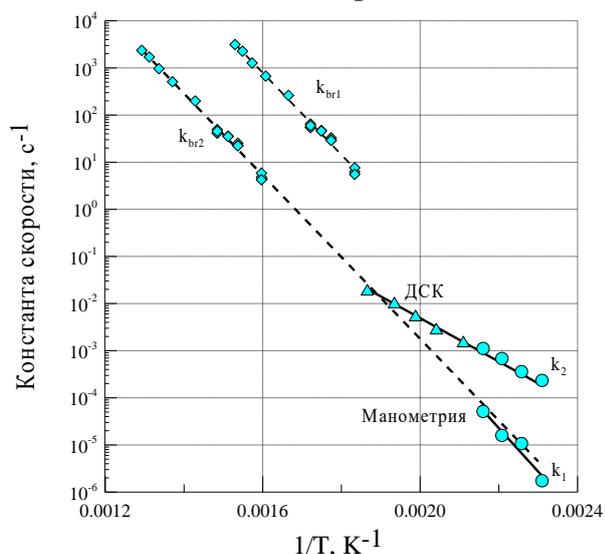


Рис. 19. Сравнение кинетики ведущей реакции горения, рассчитанной при температуре поверхности (k_{br1}) и температуре появления пламени (k_{br2}) с кинетикой разложения **XII**, полученной разными методами.

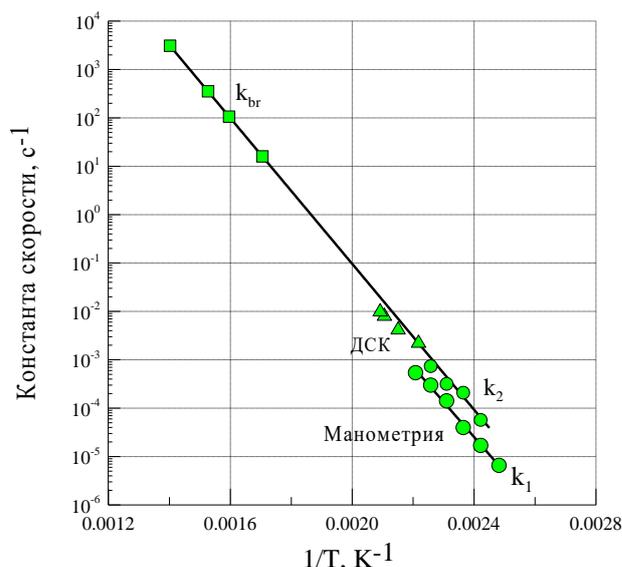
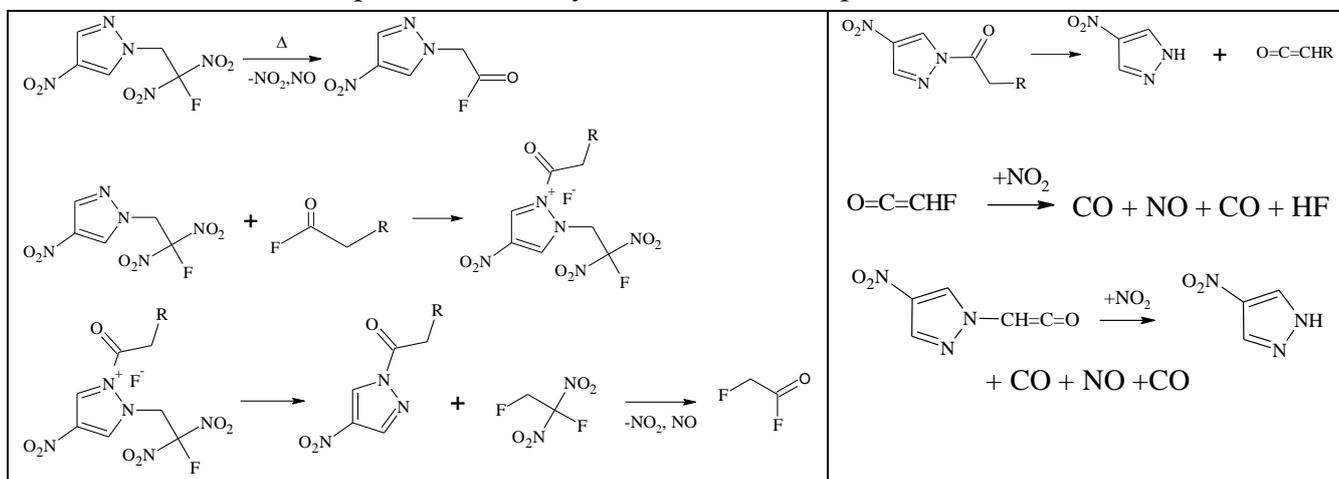
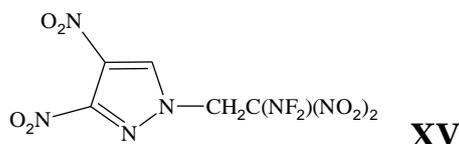
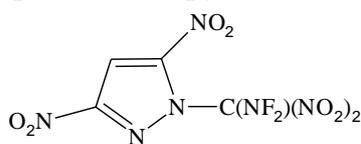


Рис. 20. Сравнение кинетики ведущей реакции горения с кинетикой разложения **XIII**, полученной разными методами.

На основе анализа результатов ДСК, ТГА и манометрической техники для соединений **X - XIII** предложен следующий механизм разложения.



Одним из путей повышения энергетических параметров как твердых, так и жидких топливных композиций может стать частичная замена нитрогрупп на дифтораминальные группы.



Распад **XIV** и **XV** идет по первому порядку, полное разложение дает 2.67 и 4.9 моль/моля газообразных продуктов. Стабильность **XIV** оказалась меньше стабиль-

ности тринитрометильного аналога V. Дифортаминодинитроэтильное производное оказалось более стабильным, чем дифортаминдинитрометильный аналог.

Зависимость скорости горения от давления XIV описывается законом $u(\text{мм/с}) = 10.42P^{0.87}$ (0.05-5 МПа), и для соединения XV $u(\text{мм/с}) = 7.9P^{0.92}$ (0.1-3 МПа) (Рис. 21). Кинетика, полученная из модели горения, находится в хорошем согласии с экспериментальными константами скорости разложения XIV и XV, определенными при более низких температурах (Рис. 22). Комбинированные кинетические данные XIV в диапазоне температур от 100 до 435°C описываются уравнением $k(\text{с}^{-1}) = 6.31 \cdot 10^{13} \exp(-15100/T)$. Кинетические данные из волны горения XV описываются уравнением $k(\text{с}^{-1}) = 2.6 \cdot 10^{14} \exp(-17535/T)$.

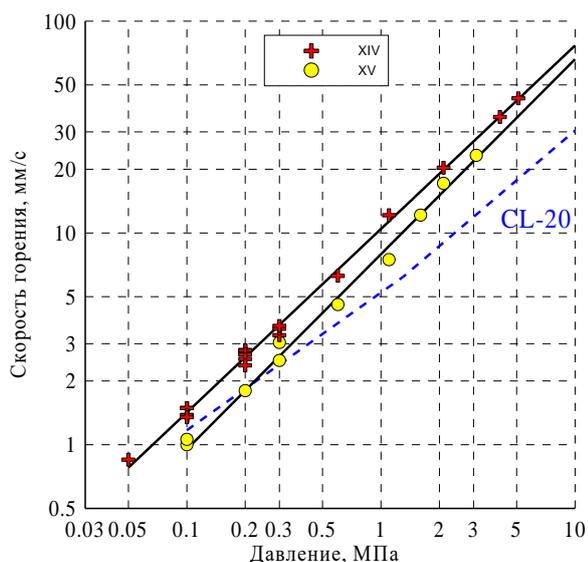


Рис. 21. Сравнение зависимости скорости горения от давления для соединений XIV, XV и CL-20.

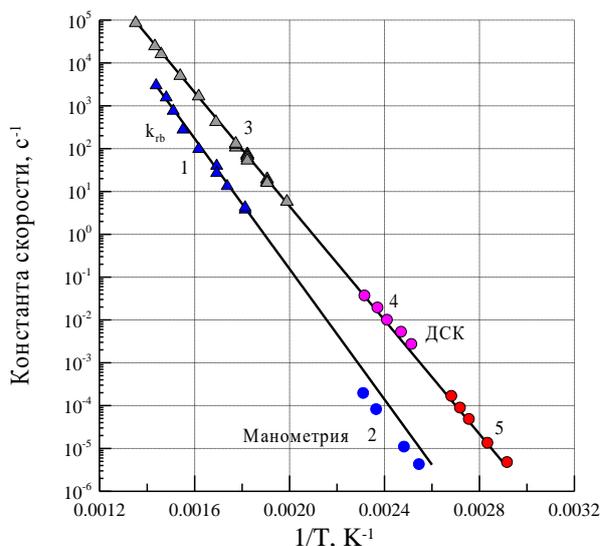
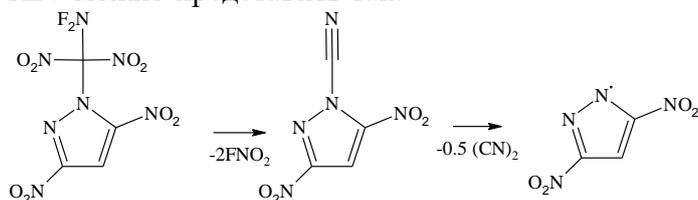
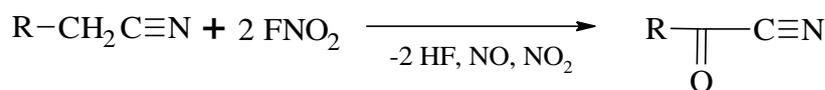


Рис. 22. Сравнение констант скорости ведущей реакции при сгорании соединения XV (1,2) (k_{br} , точки и сплошная линия) и констант скорости разложения XIV (3,4,5).

Вероятный механизм разложения соединения XIV можно представить так:



Однако, наличие в газовой фазе высокореакционных соединений FNO_2 и активированной метиленовой группы позволяет предполагать дальнейшее взаимодействие:



В Табл. 1 приведены полученные в этой работе температуропроводность (χ), энтальпия испарения (L_v) и температура, при которой температура в центре образца начинает превышать внешнюю на 5 градусов при хранении в течение 7 суток (T_{SADT}).

Аналогичную схему разложения можно предположить и для соединений, содержащих (дифторамино)динитроэтильную группу:

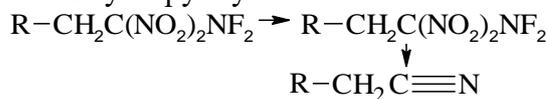


Табл. 1 Некоторые величины исследуемых соединений, полученные в этой работе

Соединение	Строение	$\chi \cdot 10^3$, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	L_v , кДж/моль	T_{SADT} , °C
I	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{array}$	3.7	65.8	52.0
II		-	64	45.5
IV		1.15	132.9	85.7
V		1.4	76.9	63.3
VI		1.4	77.6	63.4
VIII		-	-	51.1
III	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{F} \\ \text{NO}_2 \end{array}$	3	79	106.5
VII		1.3	78.2	122.9
IX		-	-	77.0
X	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \text{R}-\text{CH}_2-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{F} \\ \text{NO}_2 \end{array}$	1.43	99.5	121
XI		1.4	95.7	121.2
XII		1.48	96.5	102.8
XIII		1.75	83.5	74.8
XIV	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NF}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array}$	2.0	69.2	46.0
XV		2.3	76.1	76.2

Выводы

1. Исследование процесса термического разложения производных различных азолов с тринитрометильными, фтординитрометильными, (дифторамино)динитрометильным и фтординитроэтильными заместителями в неизотермических и изотермических условиях показало, что термическое разложение всех исследованных соединений происходит в несколько стадий. На первой стадии происходит деструкция заместителей без разрушения нитроазольного цикла. Для соединений с тетразольным заместителем первой стадией термического распада является раскрытие тетразольного цикла с выделением одной молекулы азота. Термический распад фтординитроэтилпроизводных диазолов сопровождается необычной автокаталитической реакцией, в которой в качестве катализатора выступает фторангидрид.
2. Методами неизотермической и изотермической кинетики определены кинетические характеристики исследуемых соединений. На основании полученных данных предложены условия хранения новых соединений.
3. Исследование закономерностей горения замещенных нитроазолов показало, что скорости горения изучаемых соединений меняются широким диапазоне от медленногорящих до быстрогорящих.
4. На основании термопарных исследований установлено, что ведущая реакция горения исследуемых соединений расположена в конденсированной фазе. Исключением является горение N-фтординитрометил(нитрофуразанил)триазола **III**

и N-фтординитрометил-3,5-нитропиразола VII, повышенная стабильность которых по сравнению с тринитрометильным аналогом переводит ведущую реакцию в газовую фазу. Определены температуропроводность и давление паров исследованных веществ.

5. На основании экспериментальных данных по скоростям горения и температурам поверхности рассчитаны константы скорости ведущей реакции горения производных нитроазолов. Показано, что ведущей реакцией горения является реакция деструкции соответствующего заместителя. Для фтординитроэтильных производных обнаружен необычный режим к-фазного горения, когда ведущая реакция расположена не в расплаве испаряющегося исходного вещества, а в каплях менее летучего продукта реакции разложения. Скорость горения N-[1-(фтординитрометил)-3-нитро-1H-пиразол-4-ил]-1-тетразола(IX), распад которого начинается с разрушения тетразольного цикла, контролируется кинетикой второй более медленной, но зато более энергоемкой стадии разложения.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

1. Sheremetev A.B., Korolev V.L., Potemkin A.A., Aleksandrova N. S., Palysaeva N. V., Hoang T.H., Sinditskii V.P. Oxygen-rich 1,2,4-Triazolo[3,4-d]-1,2,4-triazolo[3,4-f]furazano [3,4-b]pyrazines as energetic materials, *Asian J.Org.Chem.*, 2016, 5(11), pp.1388–1397.
2. Синдицкий В.П., Хоанг Ч.Х., Шереметев А.Б. Механизм горения и термического распада 4,9-бис(тринитрометил)-1,2,4-триазоло[3,4-d]-1,2,4-триазоло[3,4-f]фуразано[3,4-b]пиразина, *Горение и взрыв*, 2017, том 10, № 4, с. 71-76.
3. Serushkin V. V., Sinditskii V. P., Hoang T. H., Filatov S. A., Shipulina A. S., Dalinger I.L., Shakhnes A. Kh, Sheremetev A.B. Thermal and combustion behavior of novel oxygen-rich energetic pyrazoles. *J. Therm. Anal. Calor.*, 2018, 132(1), pp.127–142.
4. Sinditskii V.P., Hoang T.H., Smirnova A.D., Egorshv V.Yu., Yudin N.V., Vatsadze I.A., Dalinger I.L. Comparative study of thermal stability and combustion of dinitropyrazole isomers, *Thermochim. Acta*, 2018, Vol. 667, pp. 1-8.
5. Синдицкий В.П., Хоанг Ч.Х., Семякин С.С., Шереметев А.Б. Новые богатые кислородом фуразанотриазолы, *Горение и взрыв*, 2018, том 11, № 2, с. 111-117
6. Serushkin V.V., Sinditskii V.P., Hoang T.H., Filatov S.A., Shipulina A.S., Dalinger I.L., Shakhnes A.Kh., Sheremetev A.B. Physico-chemical properties and combustion behavior of low-melting oxygen-rich energetic pyrazoles, *Proc. 20th Sem. New Trends in Research of Energ. Mat., Pardubice*, 2017, Vol 2, pp. 960-975.
7. Serushkin V.V., Sinditskii V.P., Hoang T.H., Filatov S.A., Shipulina A.S., Dalinger I.L., Shere-metev A.B. Physico-chemical properties and combustion behavior of new oxygen-rich pyrazolyl-tetrazoles, *21st Sem. New Trends in Research of Energ. Mat., Pardubice*, 2018, V.2, pp. 974-985.
8. Hoang T.H., Sinditskii V.P., Semyakin S.S., Sheremetev A.B. Combustion behavior and thermal decomposition of novel oxygen-rich triazolylfurazans, *22nd Sem. New Trends in Research of Energ. Mat., Pardubice*, 2019, Vol. 2, pp. 974-985.
9. Серушкин В.В., Синдицкий В.П., Хоанг Ч.Х. и др., Термический распад и горение новых богатых кислородом пиразолов, *Сб. Мат. VIII Всеросс. конф. ЭКС, Черногловка*, 2016, с.178-183.

Заказ № _____ Объем _____ п.л. Тираж 100 экз.
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева