

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

ХОАНГ ЧУНГ ХЫУ

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ГОРЕНИЕ
ПОЛИНИТРОПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ**

05.17.07 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
В.П. Синдицкий

Москва – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

1	ВВЕДЕНИЕ	4
2	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
2.1	ЭНЕРГОЕМКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, БОГАТЫЕ АКТИВНЫМ КИСЛОРОДОМ.....	9
2.2	ПОЛИНИТРОАЛКИЛЬНЫЕ ГРУППИРОВКИ	11
2.2.1	Общие характеристики тринитрометильной группировки.....	13
2.2.2	Синтез новых соединений на основе тринитрометильной группировки.....	14
2.2.3	Закономерности термораспада соединений, содержащих α -фтординитро- и тринитрометильную группировки.....	16
2.2.4	Соединения, содержащие дифтораминогруппу	21
2.2.5	Закономерности горения соединений, содержащих тринитрометильную группировку	23
2.3	ПОЛИНИТРОПИРАЗОЛЫ	24
2.3.1	Получение новых тринитрометилнитропиразолов	24
2.3.2	Термическая стабильность моно и полинитропиразолов	25
2.3.3	Закономерности горения полинитропиразолов	31
2.4	ПОЛИНИТРОТРИАЗОЛЫ.....	33
2.4.1	Получение новых производных триазольного ряда.....	33
2.4.2	Термическая стабильность полинитротриазолов.....	35
2.4.3	Закономерности горения полинитротриазолов	38
3	МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	40
3.1	ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ.....	40
3.1.1	Методика исследования кинетики термического разложения в неизотермических условиях	40
3.1.2	Методика исследования кинетики термического разложения в изотермических условиях	42
3.2	ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ	44
3.2.1	Методика изготовления зарядов для исследования горения	44
3.2.2	Методика измерения скорости горения в стационарных условиях при избыточных давлениях.....	46
3.2.3	Методика исследования распределения температуры в волне горения.....	46
4	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	48
4.1	ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	48
4.2	4,9-БИС(ТРИНИТРОМЕТИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛО[3,4-D]-1,2,4-ТРИАЗОЛО[3,4-F]ФУАЗАНО[3,4-В]ПИРАЗИН.....	51
4.2.1	Исследование скорости горения в стационарных условиях	51
4.2.2	Исследование распределения температуры в волне горения	52
4.2.3	Исследование термического распада с помощью ДСК.....	53
4.2.4	Исследование термического разложения манометрическим методом	53
4.3	БОГАТЫЕ КИСЛОРОДОМ N-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФУАЗАНОТРИАЗОЛЫ	54
4.3.1	Исследование скорости горения в стационарных условиях	54
4.3.2	Исследование распределения температуры в волне горения	55
4.3.3	Исследование термического распада с помощью ДСК.....	56
4.3.4	Исследование термического разложения манометрическим методом	57
4.4	БОГАТЫЕ КИСЛОРОДОМ НИТРОПИРАЗОЛЫ.....	58
4.4.1	Исследование скорости горения в стационарных условиях	58
4.4.2	Исследование распределения температуры в волне горения	59
4.4.3	Исследование термического распада с помощью ДСК.....	61

4.4.4	Исследование термического разложения манометрическим методом.....	64
4.5	ИЗОМЕРНЫЕ ФТОРДИНИТРОЭТИЛЕН ДИАЗОЛЫ	65
4.5.1	Исследование скорости горения в стационарных условиях	65
4.5.2	Исследование распределения температуры в волне горения	65
4.5.3	Исследование термического распада с помощью ДСК.....	67
4.5.4	Исследование термического разложения манометрическим методом.....	68
4.6	ДИФТОРАМИНДИНИТРОМЕТИЛ АЗОЛЫ.....	69
4.6.1	Исследование скорости горения в стационарных условиях	69
4.6.2	Исследование закономерностей распределения температуры в волне горения.....	70
4.6.3	Исследование термического распада с помощью ДСК.....	71
4.6.4	Исследование термического разложения манометрическим методом.....	72
5	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	73
5.1	ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ 4,9- БИС(ТРИНИТРОМЕТИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛО[3,4-D]-1,2,4-ТРИАЗОЛО [3,4-F]ФУРАЗАНО[3,4-V]ПИРАЗИНА	73
5.1.1	Исследование закономерностей термического распада	74
5.1.2	Исследование закономерностей горения	76
5.1.3	Механизм распада соединения I.....	81
5.2	МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА N-ЗАМЕЩЕННЫХ ФУРАЗАНОТРИАЗОЛОВ ...	82
5.2.1	Исследование термического распада	83
5.2.2	Исследование закономерностей горения	89
5.2.3	Анализ продуктов разложения и механизм распада	96
5.3	ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ БОГАТЫХ КИСЛОРОДОМ ПИРАЗОЛОВ.....	97
5.3.1	Закономерности термического разложения исследуемых соединений	99
5.3.2	Закономерности горения исследованных веществ.....	104
5.3.3	Анализ продуктов разложения и механизм распада	108
5.4	ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ПИРАЗОЛИЛТЕТРАЗОЛОВ.....	111
5.4.1	Закономерности термического разложения пиразолилтетразолов.....	112
5.4.2	Закономерности горения пиразолилтетразолов	119
5.5	ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ ИЗОМЕРНЫХ ФТОРДИНИТРОЭТИЛЕН ДИАЗОЛОВ.....	121
5.5.1	Закономерности термического разложения исследуемых соединений	123
5.5.2	Закономерности горения исследованных веществ.....	131
5.5.3	Анализ продуктов разложения и механизм термического разложения	142
5.6	ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ ДИФТОРАМИНОПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ	145
5.6.1	Закономерности термического разложения исследуемых соединений	146
5.6.2	Исследование закономерностей горения	149
5.6.3	Анализ продуктов разложения и механизм термического разложения	153
5.7	ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИНИТРОПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ.....	155
6	ВЫВОДЫ.....	161
7	ЛИТЕРАТУРА	163

1 Введение

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 термической 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 подушек 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 высокой энтальпией образования. Для повышения энергетических характеристик в такие соединения необходимо вводить группы, содержащие окислитель. Источником активного кислорода служат нитрогруппы и группировки ее содержащие, например, тринитрометильная группа, в качестве источника активного фтора может выступать дифтораминная 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. Фтор в дифтораминальной группе является более реакционноспособным по сравнению с С-фторсоединениями, однако о стабильности дифтораминодинитрометильных соединений известно 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 термодпар 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 на кафедре ХТОСА в соответствии с планами фундаментальных и поисковых работ РХТУ им. Д.И. Менделеева. Результаты исследований использованы в отчетах РНФ.

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-(фтординитрометил)-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)динитрометильными 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 термодинамических исследований определены физико-химические параметры исследованных веществ, такие как температуропроводность и давление паров.

В диссертации защищаются: Экспериментальные данные по кинетике разложения полинитропроизводных азолов с тринитрометильными, фтординитрометильными, (дифторамино)динитрометильными и фтординитроэтильными заместителями, закономерностям их горения, результатам термодинамических 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, Черногловка), 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.

Автор выражает **благодарность** в.н.с Шереметеву А.Б. и его коллегам из ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН за предоставленные для исследований соединения, доценту Юдину Н.В. (кафедра ХТОСА) за проведение ВЭЖХ-МС анализа образцов и сотрудникам кафедры ХТВМС за проведение ТГА и ДСК измерений образцов.

2 Литературный обзор

2.1 Энергоемкие соединения, богатые активным кислородом

Энергоемкие соединения, содержащие большое количество «активного» кислорода, находят применение в качестве окислителей в порохах, ракетных топливах и смесевых взрывчатых композициях. На сегодняшний день в качестве окислителя в твёрдых ракетных топливах используется главным образом перхлорат аммония (ПХА). Перхлорат аммония входит в состав многих различных твёрдых ракетных топлив [1,2], поскольку он обладает отличным кислородным балансом Ω 34%. Кроме того, топлива на основе ПХА имеют удельные импульсы I_{sp} до 262 сек (70% ПХА, 16% Al, 14% РВАН, давление в камере 70 атм по отношению к давлению окружающей среды) [1,3,4].

Но, с другой стороны, ПХА и продукты его сгорания могут быть очень токсичны. При горении ПХА образуется большое количество вредных и опасных соединений для человека — это хлор, оксиды азота, в том числе диоксины.

Окислители, не содержащие перхлората-иона, менее вредны, но имеют другие недостатки: нитрат аммония (АН), имея высокий кислородный баланс Ω - 20,0% и большое преимущество в виде своей дешевизны, демонстрирует значительную гигроскопичность, а ее различные полиморфы приводят к проблемам со скоростью горения из-за трещин в составе топлива. Так называемый фазостабилизированный АН в состоянии преодолеть эти проблемы, но твердые ракетные топлива (ТРТ) на основе АН не могут обеспечить такую высокую энергию, как топлива на основе ПХА. Динитрамид аммония (ADN) имеет высокое значение Ω - 25,8%, но его низкая термостабильность ($T_{dec} = 127^\circ\text{C}$) и высокая цена (4000 евро/кг [5]) является проблемой для его применения. Другим дорогим окислителем является нитроформат гидразиния (HNF), содержащий всего один атом углерода и обладающий умеренным Ω , равным 13,1%. Этот материал также имеет низкую термостабильность ($T_{dec} = 129^\circ\text{C}$) и,

кроме того, высокую чувствительностью к трению. Кроме того, использование катиона гидразиния может быть критическим из-за возможного высвобождения высококанцерогенного гидразина при хранении.

В порохах нитроглицерин (NG), имеющий невысокое значение кислородного баланса Ω - 3,5%, играет роль не только пластификатора, но и окислителя. Недостатками нитроглицерина является его низкая стабильность, обусловленная наличием очень сильного автокатализа [6].

В этой связи в настоящее время во всем мире ведутся научные исследования с целью поиска новых более экологически приемлемых и перспективных окислителей.

Гетероциклические энергетические материалы с высоким содержанием азота и кислорода, а также с меньшим количеством углерода и водорода привлекают все большее внимание исследователей в качестве новых и перспективных компонентов взрывчатых композиций, газогенерирующих составов и ракетных топлив. Гетероциклические соединения с высоким содержанием азота являются экологически чистыми и имеют высокую энтальпию образования. Низкий процент углерода и водорода в этих составах приводит к следующим положительным эффектам: (1) увеличение плотности составов, (2) легко достижимый хороший кислородный баланс, и (3) большое число молей газообразных продуктов с грамма материала.

Азолы с двумя и более нитрогруппами являются мощными взрывчатыми веществами. В настоящее время получено большое количество нитроазолов (нитропиразолы, нитротриазолы, нитротетразолы, фуразаны). Полинитроазолы привлекают все большее внимание исследователей благодаря их высокой мощности и низкой чувствительности к трению и удару [7,8,9,10,11,12].

Значительное внимание уделяется разработке и синтезу азотсодержащих гетероциклических соединений (например, пиразолов, триазолов, тетразолов), содержащих различные эксплозофорные группы, богатые активным кислородом. Введение заместителей, таких как $-\text{ONO}_2$, $-\text{NF}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NHNO}_2$, $-\text{ONO}_2$ и $-\text{NHNO}_2$ улучшает давление и скорость детонации соединений [13,14]. В

последние годы такие заместители как $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $-\text{CF}(\text{NO}_2)_2$ и $-\text{CNF}_2(\text{NO}_2)_2$ расцениваются как новые и потенциальные эксплозифорные группы богатые активным кислородом.

Фтор и фторированные функциональные группы являются важными заместителями в современной органической химии [15,16,17,18]. Частично фторированные нитросоединения находят применение в области энергетических материалов [19,20,21,22]. Энергетические соединения, содержащие фтор и активный кислород, являются перспективными ингредиентами металлизированных составов для твердых ракетных топлив, взрывчатых веществ и пиротехники.

Молекулы, в которых содержится фтординитрометильная группировка $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$, присоединенная через атом углерода к алифатической, ароматической или гетероциклической системе, были предметом интенсивных исследований, и оказалось, что такие производные обладают хорошими энергетическими свойствами и высокой термической стабильностью [6,19,23,24]. Энергетические соединения, содержащие (дифторамино)динитрометильную группу, $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{NF}_2$, обладают повышенными энергетическими характеристиками [25,26,27,28]. Введение дифтораминогруппы $-\text{NF}_2$ обеспечивает высокое содержание энергии, высокую плотность и приемлемые термические и технологические свойства [29]. Однако, до сих пор гетероциклические системы, содержащие (дифторамино)динитрометильные фрагменты, в открытой литературе не опубликованы.

2.2 Полинитроалкильные группировки

Для разработки новых окислителей на первом этапе надо выбирать несколько возможных источников кислорода. В Табл. 2.1 перечислены некоторые источники кислорода и отмечены их недостатки. Иодат, период, пероксид, озонид, нитрат и динитрамид анионы проявляют определенные недостатки и образуют соли, которые обычно хорошо растворимы в воде. Нейтральные

нитросоединения, безусловно, также обладают различными недостатками, но их можно корректировать и ограничивать с помощью различных стабилизирующих углеродных скелетов. В отличие от солей они обычно слабо растворимы или вовсе нерастворимы в воде. Кроме того, полинитрогруппы, такие как динитрометильная и тринитрометильные группы могут быть стабилизированы углеродной цепью. Поэтому синтез полинитросоединений на основе CHNO был основным подходом к новым окислителям в последние годы [30].

Табл. 2.1 Возможные источники кислорода, полученные из (минеральных) кислот для конструирования новых окислителей.

Название	Формула	Недостатки
Иодат	IO_3^-	Низкая стабильность/ взрывчатый
Периодат	IO_4^-	Низкая стабильность/ взрывчатый
Перхлораты	ClO_4^-	токсичность
Пероксиды	O_2^{2-}	Низкая стабильность/ взрывчатый
Озониды	O_3^-	Низкая стабильность/ взрывчатый
Нитраты	NO_3^-	Низкая стабильность/ гигроскопичность
Динитрамиды	$\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$	Низкая стабильность/ затраты
Нитросоединения	$\text{C}-\text{NO}_2$	различный

В Табл. 2.2 представлены ряд нитрометан и его гомологи и отмечены их недостатки.

Табл. 2.2 Избранные нитроалканы с кислородными балансами и недостатками.

Название	$\Omega_{\text{CO}} / \Omega_{\text{CO}_2}$	Недостатки
Мононитрометан	-13.1 / -39.3	Жидкость
Динитрометан	30.2 / 15.1	Жидкость
Тринитрометан	47.7 / 37.1	Нестабильность
Тетранитрометан	57.1 / 49.0	Жидкость/ токсичный
Гексанитрометан	53.3 / 42.7	Низкая стабильность / высокое давление паров

Это можно легко увидеть что, эти соединения являются либо жидкостями, либо нестабильны при температуре окружающей среды. Кроме того, тетранитрометан, представитель с самым высоким содержанием нитрогрупп в этом ряду, представляет собой довольно токсичный материал. Если рассматривать гомологи пернитрованных соединений, например, гексанитроэтан, то они имеют высокий кислородный баланс Ω , но их стабильность низка и они имеют высокое давление паров. Таким образом, в ряду полинитроалканов динитрометильная и тринитрометильная группы представляют собой интерес только как богатые кислородом заместители для создания новых молекул окислителей [30].

2.2.1 Общие характеристики тринитрометильной группировки

Большое содержание кислорода ($\Omega_{(CO_2)} = +37\%$) и реакционный атом водорода в тринитрометане (нитроформе) делают эту молекулу очень интересной для получения взрывчатых веществ с высоким содержанием кислорода. Тринитрометан был синтезирован русским химиком Л. Н. Шишковым в 1857 году. Напротив, информация о химии тринитрометильных соединений появились довольно поздно в открытой литературе.

Согласно обзору [31], исследования нитроалифатических соединений было начато в 1947 году для потенциального использования в качестве взрывчатых веществ и порохов.

Части этой работы появились в патентах, обзорах и монографиях, когда в начале 1970-х годов отчеты постепенно рассекречивались. Сегодня, существуют отличные обзоры, описывающие химию тринитрометильной группы, обобщающие данные о синтезе и свойствах этих полинитросоединений [31,32,33].

Среди них можно выделить бис(2,2,2-тринитроэтил)нитрамин (НОХ, BTNENA) — мощный органический окислитель, плотность монокристалла $1,96 \text{ г/см}^3$, кислородный баланс: $+16,5\%$ [34]. Бис-(тринитроэтил)формаль (TEFO), $(C(NO_2)_3CH_2O)_2CH_2$ применяется как энергетический пластификатор для твердых ракетных топлив и жидких ВВ, а также предложен для использования в составе унитарных жидких ракетных топлив для реактивных торпед [35, 36]. Его

фтораналог бис-(фтординитроэтил)формаль (FEFO), $(C(NO_2)_3CH_2O)_2CH_2$ рекомендован как энергетический пластификатор для твердых ракетных топлив и компонент жидких ВВ [36].

Соединения, которые содержат тринитрометильную группу, имеют следующие характеристики:

- Высокая плотность ρ (близкая к $2 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$).
- Высокий кислородный баланс ($\Omega_{CO} > 25\%$).
- Достаточная термическая стабильность ($T_{\text{раз.}} > 150 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Низкая чувствительность (удар = 4 Дж, трение = 80 Н, электростатический разряд = 0,1 Дж).
- Совместимость с алюминием, ПХА и связующим.
- Минимальное количество этапов синтеза

Это указывает на то, что тринитрометильная группа является очень полезным заместителем для улучшения характеристик энергетических соединений. Добавим, что включение гетероцикла с высоким содержанием азота в соединение является известным методом повышения термической стабильности [37].

Многие гетероциклические соединения с высоким содержанием азота демонстрируют высокую термическую стабильность в сочетании с низкой чувствительностью [37,38,39,40].

Соответственно, введение тринитрометильной группы в такие гетероциклы, как тетразол, тетразин, оксадиазол или бициклические соединения, является эффективным способом разработки новых высокоэнергетических соединений с хорошим кислородным балансом.

2.2.2 Синтез новых соединений на основе тринитрометильной группировки

Нитрометильное производное превращают в динитрометильное производное и, наконец, нитруют в тринитрометильное соединение. Для получения 1,1-динитроалкана, нитроалкан может быть превращаться в

хлорнитроалкан с использованием реакции Мейера [41] или, альтернативно, методом окислительного нитрования, описанным Капланом и Шехтером [42].

Однако, согласно Каплану, нет общего пути, который допускает дальнейшее нитрование до соответствующих тринитрометильных соединений. [32]. Отдельные примеры, приведенные в литературе, включают:

а) Нитрование в щелочной среде с использованием тетранитрометана [43]:

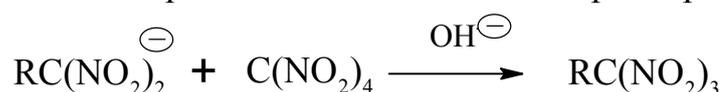


Схема 1. R = C₆H₅CH₂CH₂, (CH₃)₂CH, (CH₃)₂CHCH₂, (CH₃)₃C, CH₃CH₂, CH₃CH₂CH₂, CH₃CH₂CH₂CH₂.

б) Нитрование фенилзамещенных солей щелочноземельных металлов выбранных нитрометанов с использованием тетраоксида азота [44]:

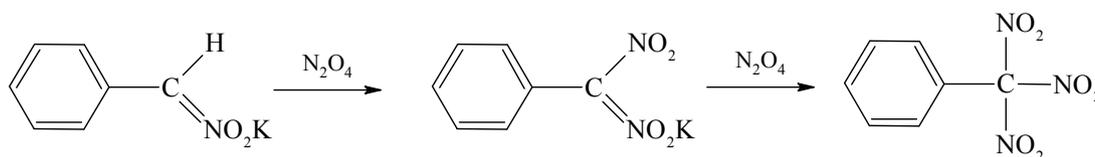


Схема 2. Нитрование с использованием тетраоксида азота.

с) Деструктивное нитрование карбоксильной группы до тринитрометильной структуры с использованием 4:3 смеси серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г см}^{-3}$) и азотной кислоты ($\rho = 1,5 \text{ г см}^{-3}$) [45]:

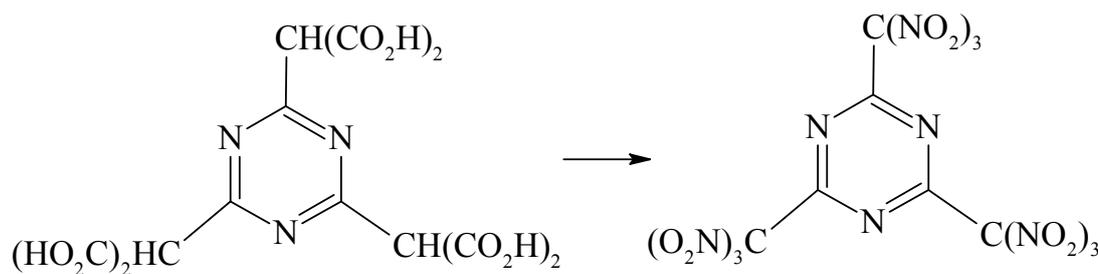


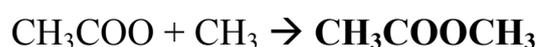
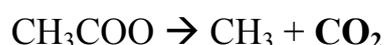
Схема 3. Синтез 2,4,6-трис (тринитрометил) -1,3,5-триазина.

Полученное соединение является органическим окислителем, однако согласно сообщенным свойствам соединение неустойчиво при воздействии воздуха и имеет температуру плавления 90-91°C.

2.2.3 Закономерности термораспада соединений, содержащих α -фтординитро- и тринитрометильную группировки

Важнейшим в исследовании энергетических полинитроазолов является задача глубокого изучения кинетики термического разложения этих соединений. Исследование кинетических параметров и выяснение механизма распада этих соединений необходимо для прогнозирования стабильности при хранении. А также для определения диапазона безопасных температур переработки и эксплуатации и для оценки условий теплового воспламенения.

Тринитрометильная группировка является наименее термически стабильным фрагментом. В литературе предложено нескольких механизмов разложения соединений, содержащих тринитрометильный фрагмент [6]. Полинитросоединения, начиная с гем-динитроалканов, разлагаются мономолекулярно. Поверхность, давление и примеси, как правило, не оказывают влияния на скорость, поскольку оксид и диоксид азота, образующиеся при распаде, ингибируют все свободно-радикальные процессы. Реакция на поверхности характерна только для веществ типа ди- и тринитрометана, имеющих атом Н в α -положении [46]. Типичные вторичные реакции превращения полинитросоединений приведены на Схеме 5. В основу построения схемы положен состав продуктов разложения 1,1,1-тринитроэтана [47]. Все стадии этой схемы соответствуют общепринятым представлениям о реакциях свободных радикалов в среде NO_2 и NO .



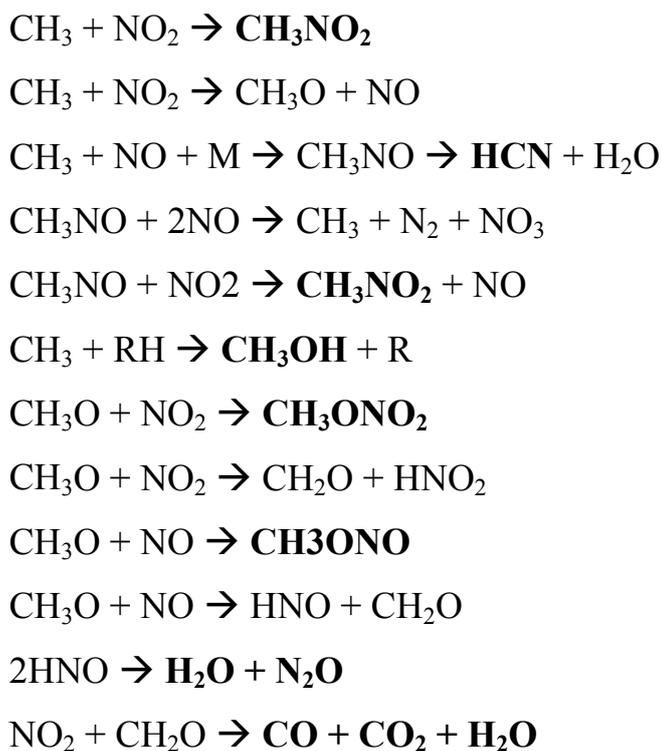


Схема 4. Типичные вторичные реакции превращения полинитросоединений. Полуужирным шрифтом выделены конечные продукты реакции.

В работе [48] было предположено, что все алкильные соединения, содержащие тринитрометильную группу, при термораспаде первоначально выделяют NO_2 в результате разрыва $\text{C}-\text{NO}_2$ -связи. И показано, что такие соединения как $\text{ROCH}_2-\text{C}(\text{NO}_2)_3$ имеют значительно меньшую термостабильность по сравнению с аналогами $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$.

Для них был предположен гомолитический механизм разложения с начальным разрывом $\text{C}-\text{NO}_2$ связи как и у гем-тринитроалканов, но также представлены данные, подтверждающие гетеролитический механизм разрыва связи $\text{C}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$, который проходит быстрее. Реализация того или иного механизма определяется природой заместителя при тринитрометильной группе [49].

В работе [49] с целью оценки влияния структуры на механизм и скорости реакции была изучена кинетика термического разложения различных триазолов и тетразолов, содержащих тринитрометильную группу. Кинетика термического разложения производных тринитрометилазолов в расплаве до глубины превращения 45-55% описывается уравнением реакции первого порядка.

Константа скорости не зависит от отношения массы образца к объему сосуда ($m/V = 1,1 \cdot 10^{-4} - 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$) и отношения площади поверхности к объему ($S/V = 2,7 - 4,1 \text{ см}^{-1}$). Эти данные предполагают отсутствие гетерогенных процессов на стенках реакционного сосуда и гомогенную реакцию в объеме. Масс-спектральный и хроматографический анализ показал, что основными продуктами газообразного разложения являются NO_2 , NO , N_2O , N_2 , CO , CO_2 и H_2O .

Авторы показали, что соединения тетразол- $\text{NHCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ и триазол- $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ разлагались с ускорением, а их кинетические кривые имели S-образную форму (Рис. 2.1).

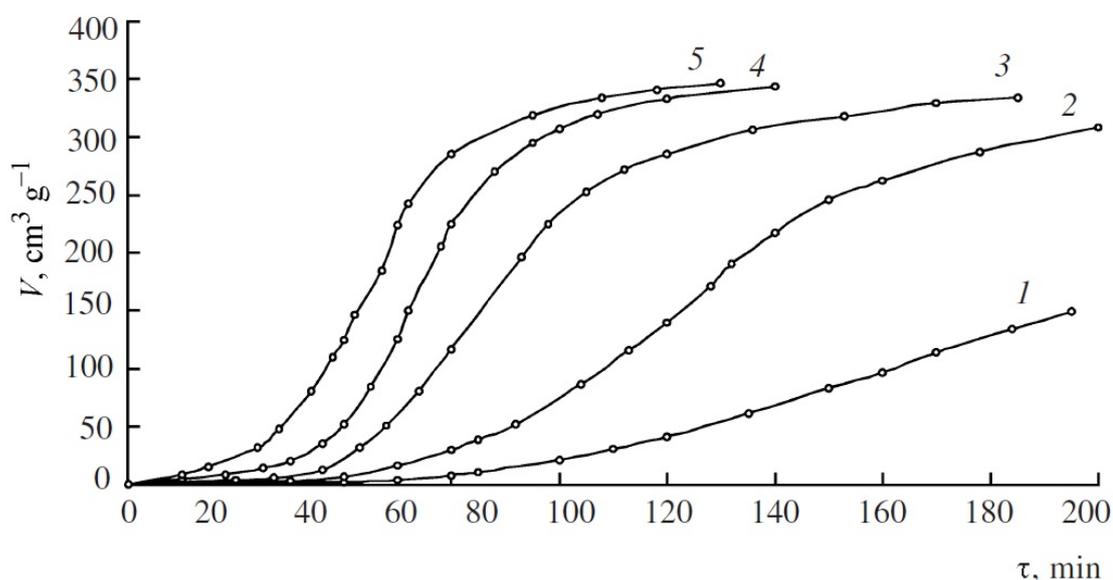
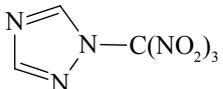
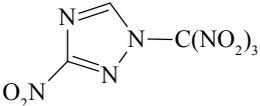
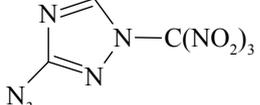
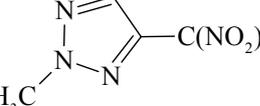


Рис. 2.1 Термическое разложение соединения тетразол- $\text{NHCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ в 2%-ном нитробензольном растворе. $T, ^\circ\text{C}$: (1) 60, (2) 65, (3) 70, (4) 75 и (5) 80.

В Табл. 2.3 представлены полученные параметры нескольких тринитрометильных производных азолов.

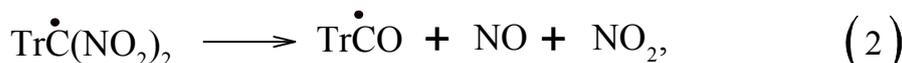
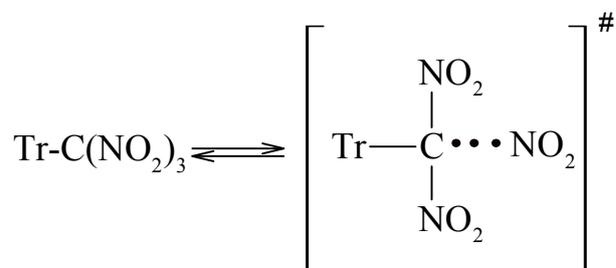
Табл. 2.3 Кинетические параметры термического разложения полинитроазолов $\text{RC}(\text{NO}_2)_3$ [49].

Соединение	Условия распада	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$E_a,$ кДж/моль	$\log A$	$k_{150^\circ\text{C}}, \text{с}^{-1}$
	Расплав раствор в ДБФ	110-150	135.7	14.12	2.3×10^{-3}
		90-150	139.8	14.71	2.8×10^{-3}

Соединение	Условия распада	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$E_a,$ кДж/моль	log A	$k_{150^\circ\text{C}}, \text{c}^{-1}$
	Расплав раствор в ДБФ	105-125	146.5	15.50	2.6×10^{-3}
		90-140	143.4	15.14	2.7×10^{-3}
	раствор в ДБФ	100-150	140.6	14.76	2.5×10^{-3}
	Расплав раствор в ДБФ	80-115	128.5	14.82	9.0×10^{-2}
		70-120	126.0	14.32	5.8×10^{-3}

Для соединений, имеющих $\log A > 13.5$, авторы предлагали гомолитический механизм с начальным расщеплением связи C-NO₂, как в гем-тринитроалканах (см. Табл. 2.3 и [50]). Кинетика и механизм этой реакции были достаточно изучены и рассмотрены в [6,46].

Механизм термического разложения для исследованных азолов может быть описан следующими уравнениями:



Вероятность реакций (5) и (6) определяется кинетической или термодинамической стабильностью триазольного радикала.

В литературе отмечается также, что для гем-полинитросоединений, которые имеют удаленные заместители и не содержат α -атом водорода, скорости термического распада в жидкой и газовой фазе не отличаются друг от друга [6].

В работе [51] было изучено термическое разложение полинитросоединений в неизотермических условиях.

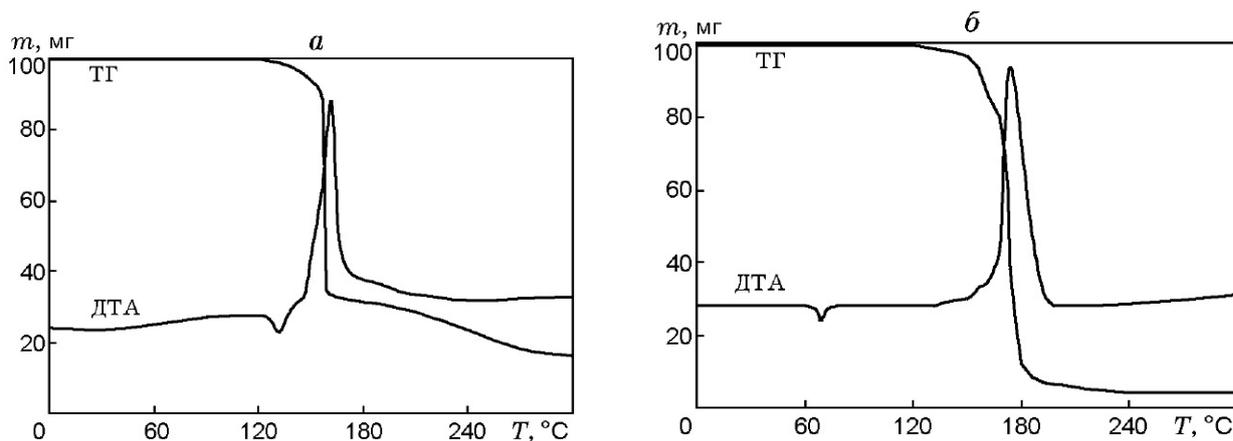


Рис. 2.2 Типичные термограммы алифатических полинитросоединений

Авторы показали, что потеря массы изученных веществ зависит от структуры этих соединений и протекает в одну либо в две стадии. На первой стадии происходят разложение тринитрометильной группы и интенсивное разрушение алкильных фрагментов. Результаты ИК-спектроскопического анализа указывают, что, независимо от структуры соединения, основными газообразными продуктами были NO_2 , NO , N_2O , N_2 , CO и CO_2 . На второй стадии происходит термонеutralная деструкция при более высоких температурах (220 – 270°C) для соединений, содержащих гетероциклические системы.

Разложение геминальных тринитросоединений в ж-фазе протекает гомолитически и лимитируется разрывом связи C-NO_2 [52]. Наличие в β -положении по отношению к тринитрометильной группе $-\text{NH}-$ или $-\text{NHCO}-$ функций приводит к смене гомолитического механизма гетеролитическим распадом по связи C-C с образованием карбокатиона и аниона тринитрометана [53,54]:



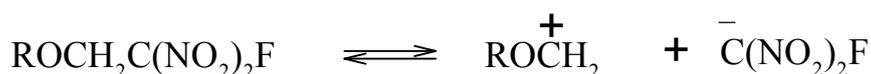
где R = CH₃, C₆H₅

В работах [46,55,56] приведены данные по термическому разложению широкого круга алифатических гем-полинитросоединений, а также α-фтординитро соединений в растворе и расплавах. Показано, что распад исследованных соединений не зависит от природы растворителя, а кинетические параметры практически не отличаются от таковых для распада в газовой фазе.

Изучение газофазного разложения алифатических полинитросоединений показало, что α-фтор, α-динитроалканы обладают высокой термической стабильностью [46].

При 100°C соединение RCF(NO₂)₂ более устойчиво, чем RC(NO₂)₃ в 10³ раза. Термическая стабильность α-фтор-α,α-динитрометильной группы в алифатических соединениях превосходит нитраминовые, нитроэфирные и азидные группы и, следовательно, может считаться потенциальным элементом для разработки термостабильных высокоэнергетических соединений [57,58].

Разложение соединений типа ROCH₂C(NO₂)₂F (аналогично нитроалканам) с атомом O на атоме β-углерода происходит с достаточно высокими скоростями через стадию диссоциации:



2.2.4 Соединения, содержащие дифтораминогруппу

Дифторамина группа является сильным окислителем. С появлением методов получения дифтораминопроизводных [59,60] эти соединения исследовались с целью нахождения их возможных областей использования. Так, (O₂N)₃CCH₂OC(NF₂)₃ заявлен в качестве окислителя и пластификатора в ТРТ [61]. 3,3,7,7-Тетракис(дифторамино)-1,5-динитро-1,5-диазоцин (HNFX) рассматривается как эффективный заменитель НМХ в составах ТРТ, при

плотности 1.99 г/см³ он обеспечивает расчётный, превосходящий на 13 с импульс СРТТ с НМХ [62].

В работе [63] приведены методы получения фтор- и дифторамино-динитрометилных соединений пиразола:

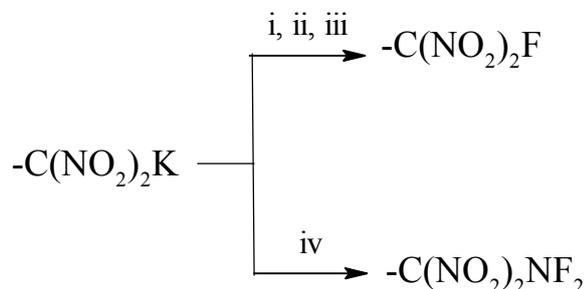
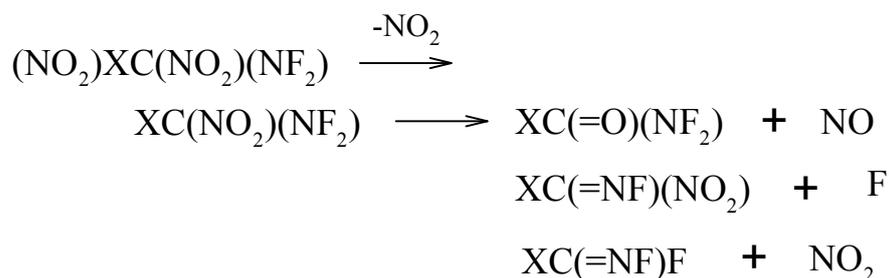


Схема 5. Реагенты и условия: i, FClO₃/MeCN, 20°C; ii, F-TEDA/MeCN, 20°C; iii, XeF₂/MeCN, 20°C; iv, F₂NOSO₂F/MeCN, -15°C.

В работе [26] было изучено термическое разложение дифтораминовых соединений и было обнаружено, что в серии соединений XC(NO₂)₂(NF₂), где X=NO₂, CH₃ или F, разрыв связи C-NO₂ является первой стадией термического разложения. Термолиз этих соединений, как в газовой, так и в жидкой фазе проходил по первому порядку и не зависел от давления, отношения поверхности к объему или ингибиторов. Поскольку энергия связи C-NF₂ обычно выше, чем у C-NO₂ в гем-(динитро)-алканах, неудивительно, что сначала происходит разрыв C-NO₂ связи. После потери NO₂ было предложено несколько возможных путей разложения [64]:



В работе [64] было показано, что при сравнении аналогов C-(NF₂)₂ и C-(NO₂)₂ группировка C-(NF₂)₂ является наиболее стабильной.

2.2.5 Закономерности горения соединений, содержащих тринитрометильную группировку

Несмотря на значительный интерес к производным тринитрометильной группы как компонентам различных топливных и энергетических составов, данных по горению этих материалов в литературе сравнительно мало. В работе [65] было исследовано горение тринитрометана (нитроформа), 4,4,4-тринитромасляной кислоты и их солей с металлами.

В работах [66, 67, 68] подробно исследовались закономерности горения нитроформата гидразина (HNF). Закономерности горения HNF показаны на Рис. 2.3. При низких давлениях разброс скоростей велик, горение HNF протекает без светящегося пламени.

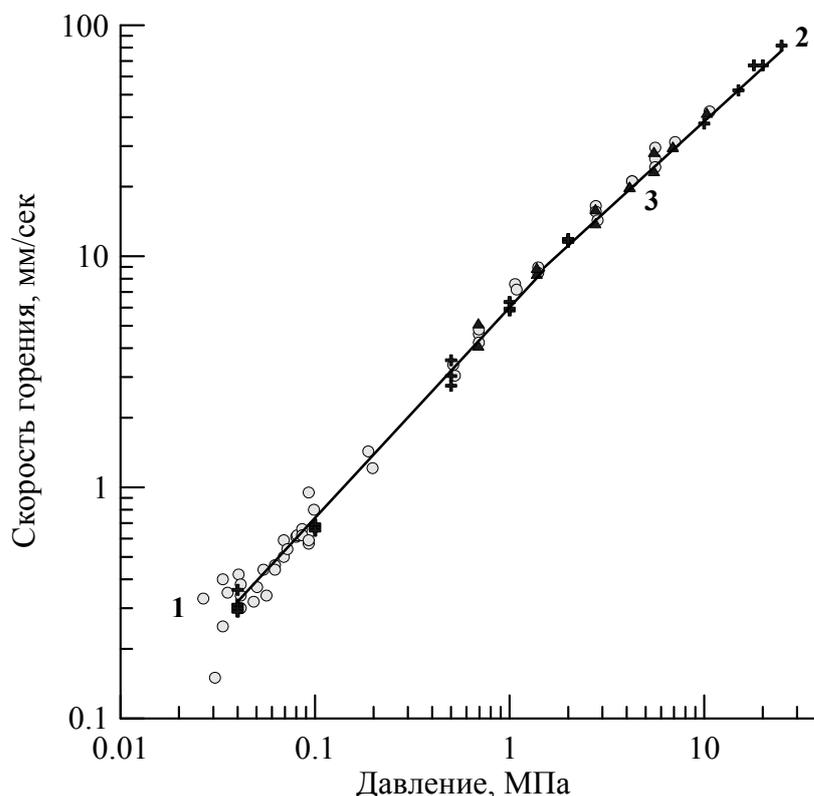


Рис. 2.3 Скорость горения HNF: 1 – данные работы [68], 2- данные работы [67], 3- данные работы [66]

В работе [67] было показано, что количество пришедшего из газовой фазы тепла, оцененное с помощью термодинамической методики, значительно меньше, чем тепло, необходимое на прогрев, плавление и испарение HNF. Оценка глубины разложения HNF в конденсированной фазе при давлениях 1.5-10 МПа с учетом

экспериментальных температур поверхности, скоростей горения и кинетики разложения дает величины 38÷42%. Все это указывает на к-фазный механизм горения HNF.

2.3 Полинитропиразолы

В настоящее время во всем мире проявляется большой интерес к нитропиразолам. Нитропиразолы используются в качестве биологически активных соединений, включая антибиотики или их аналоги, агрохимикаты, красители, нелинейные оптические материалы, антиоксидные добавки для полимеров и фотоиндустрии, промежуточные продукты органического синтеза в нанохимии и с недавних пор как энергетические материалы [69,70,71,72]. С точки зрения энергетических материалов среди нитропроизводных пиразола есть соединения, обладающие низкой чувствительностью к механическим воздействиям, плавкие ВВ и мощные высокоплотные ВВ. Характерной особенностью пиразолов, кардинально отличающей их от других NH азолов, является способность образовывать стабильные N-нитропроизводные по эндоциклическому атому азота. Введение нитрогруппы по атому азота приводит к увеличению энтальпии образования.

2.3.1 Получение новых тринитрометилнитропиразолов

В работе [73] были синтезированы новые тринитрометильные производные нитропиразолов путем деструктивного нитрования [74,75] активной метиленовой группы ($RCH_2C(O)Me$, $RCH_2CH_2C(O)Me$, RCH_2COOH и т. д.) различными смесями азотной кислоты. Различные тринитрометил-нитропиразолы образуются по следующим схемам:

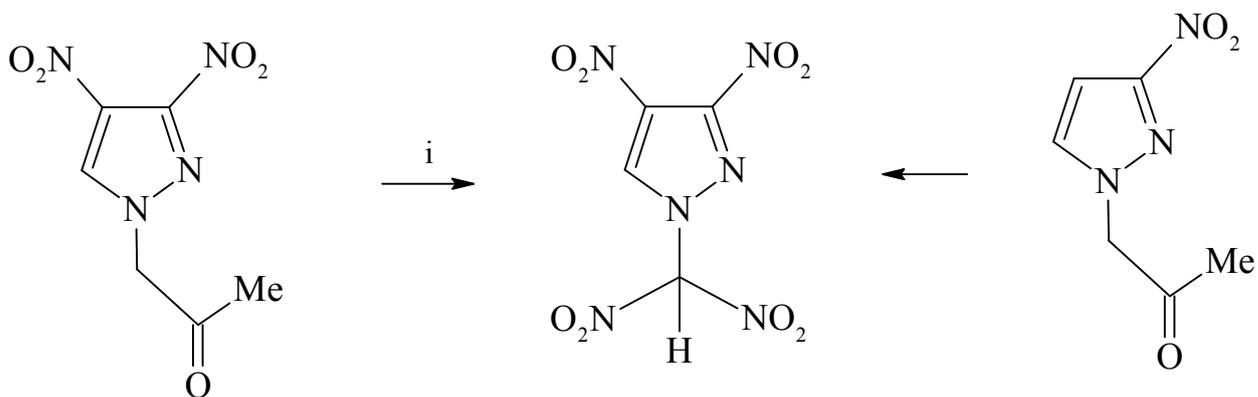


Схема 6. Реагенты и условия: i) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (5: 6), 208°C , 10 дней.

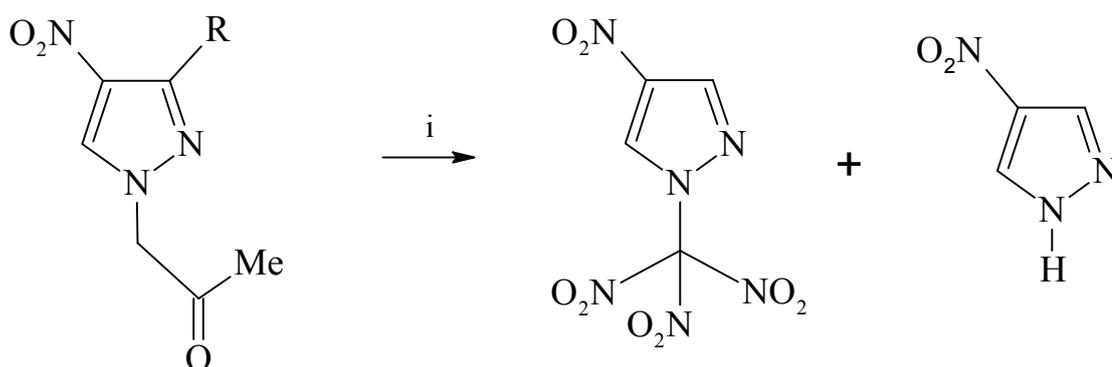


Схема 7. Реагенты и условия: i) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (5: 6), 208°C , 15 дней.

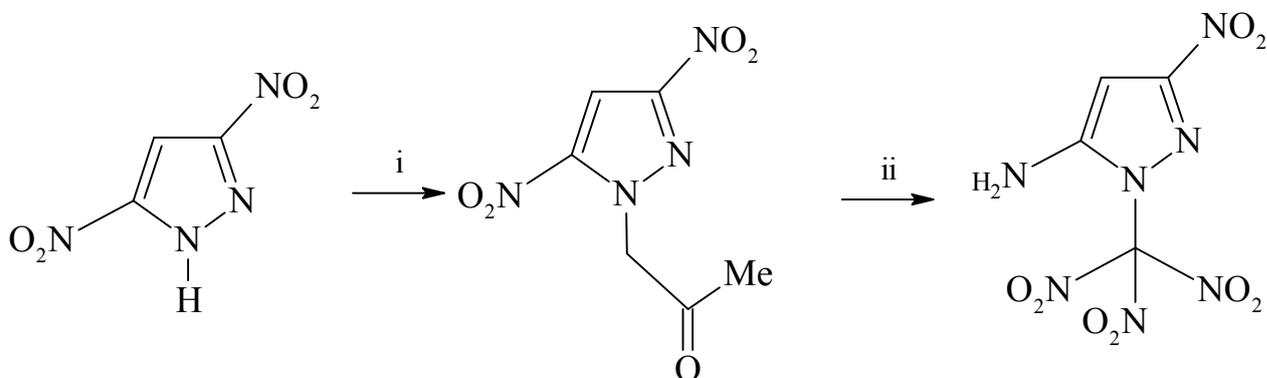
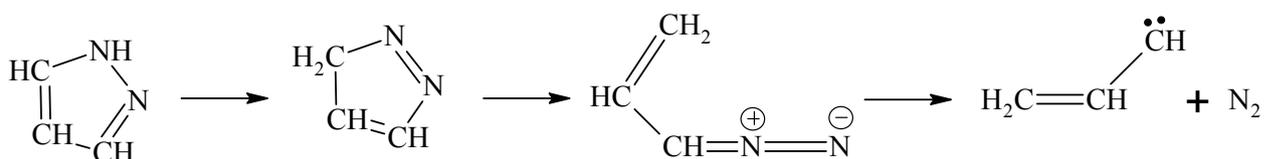


Схема 8. Реагенты и условия: i) BrCH_2Ac , NaHCO_3 , ацетон/ H_2O , 208°C , (77%);
ii) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (5: 6), 208°C , 24 ч.

2.3.2 Термическая стабильность моно и полинитропиразолов

Разложение пиразола и его производных широко изучалось в работах [76,77,78]. Константа скорости описывается уравнением $k [\text{s}^{-1}] = 2,75 \cdot 10^{15} e^{-35900/T}$ с энергией активацией 71,3 ккал/моль [76]. Продуктами разложения пиразола являются N_2 и пропин (CH_3CCH), и для объяснения их образования был предложен следующий механизм [78]:



Этот процесс дает относительно неустойчивое промежуточное соединение (винилкарбен, CH_2CHCH), которое перестраивается в наблюдаемый продукт - пропин. Из-за их высокой реакционной способности карбены являются полезными в органическом синтезе, а разложение замещенных пиразолов обеспечивает перспективный путь к образованию различных карбенов.

Однако стабильность пиразольного кольца очень высокая. Очевидно, что термическая стабильность нитропиразолов будет определяться первичным разложением заместителей или их отщеплением.

В работах [79,80,81,82] проведена кинетика термического разложения нитропиразолов с использованием ТГА и ДСК в потоке инертных газов, т.е. в условиях, которые не исключают испарения изучаемого вещества. На Рис. 2.4 представлено плавление и последующее испарение пиразола ($T_{\text{пл.}} = 67-70^\circ\text{C}$, $T_{\text{ис.}} = 187^\circ\text{C}$)[81]. Диаграмма разложения ТГА-ДТА N-нитропиразола показана на Рис. 2.4. N-Нитропиразол плавится при $92-93^\circ\text{C}$ с одновременным сублимацией/испарением. Не было никаких изменений в потере веса после 90°C , вероятно, из-за образования 3-нитропиразола или 4-нитропиразола, которые, как известно, являются более стабильными C-нитропиразолами.

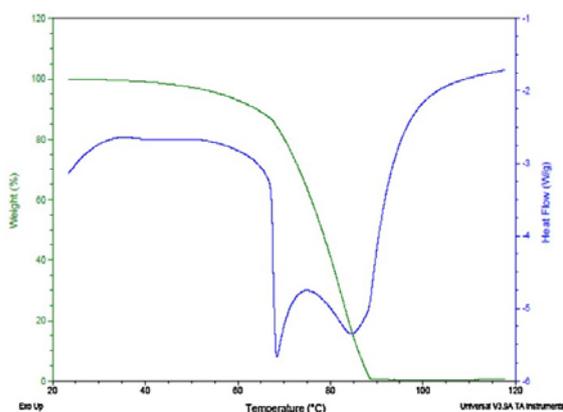


Рис. 2.4 Диаграмма ТГА-ДТА пиразола со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

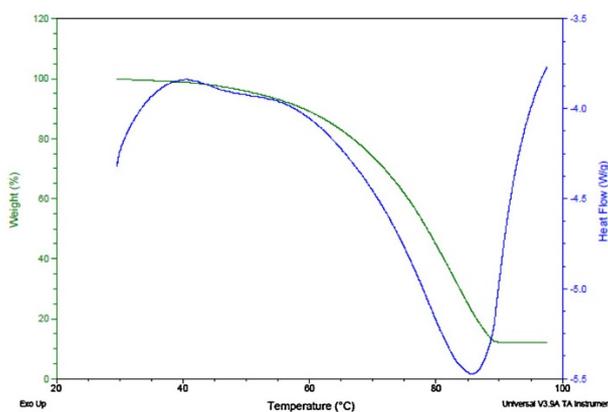


Рис. 2.5 Диаграмма ТГА-ДТА N-нитропиразола со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

3-Нитропиразол при нагревании до 120°C не разлагается или испаряется. Потеря веса 3-нитропиразола начинается со 120°C, максимальная потеря массы наблюдается в диапазоне температур от 175 до 192°C (Рис. 2.6). 3-Нитропиразол, по-видимому, разлагается многоступенчато, что видно из диаграммы ТГА-ДТА (Рис. 2.6). Диаграмма ТГА-ДТА 4-нитропиразола показана на Рис. 2.7. Видно, что потеря веса наблюдается при температурах выше 160°C. Определение кинетических параметров разложения нитропиразолов на основании неізотермических методов (ДСК и ТГ), по всей видимости, затрудняется протеканием наряду с разложением процесса испарения.

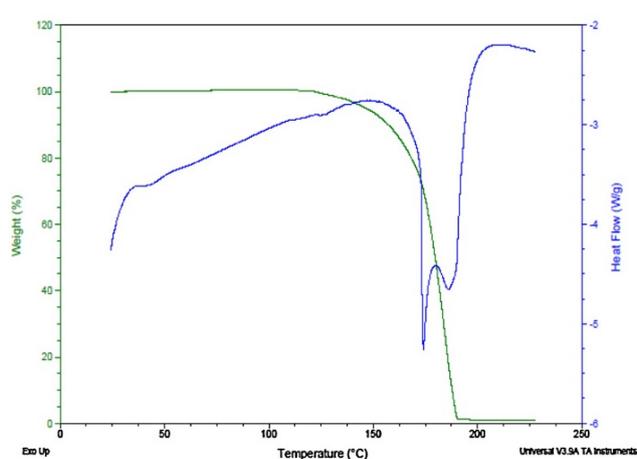


Рис. 2.6 Диаграмма ТГА-ДТА 3-нитропиразола со скоростью нагрева 5°C/мин.

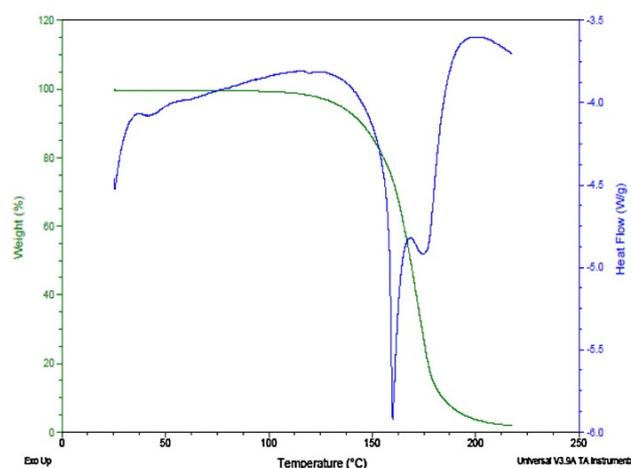


Рис. 2.7 Диаграмма ТГА-ДТА 4-нитропиразола со скоростью нагрева 5°C/мин.

В работе [83] было исследование разложения моно-, ди- и тринитропиразолов в конденсированной фазе манометрическим методом. Кривые разложения исследуемых соединений при разных температурах показаны на Рис. 2.8. Разложение моно (3-нитропиразол, 4-нитропиразол) и динитропиразолов (3,4-динитропиразол, 3,5-динитропиразол) в жидком состоянии протекает по уравнению первого порядка или со слабым автокатализом. В отличие от них разложение тринитропиразолов ТНП и МТНП происходит с сильным ускорением. Кинетические кривые описываются уравнением первого порядка с автокатализом. Степень наполнения сосуда веществом (m/V г·см⁻³) не влияет на начальную стадию, а влияет на ускорение процесса.

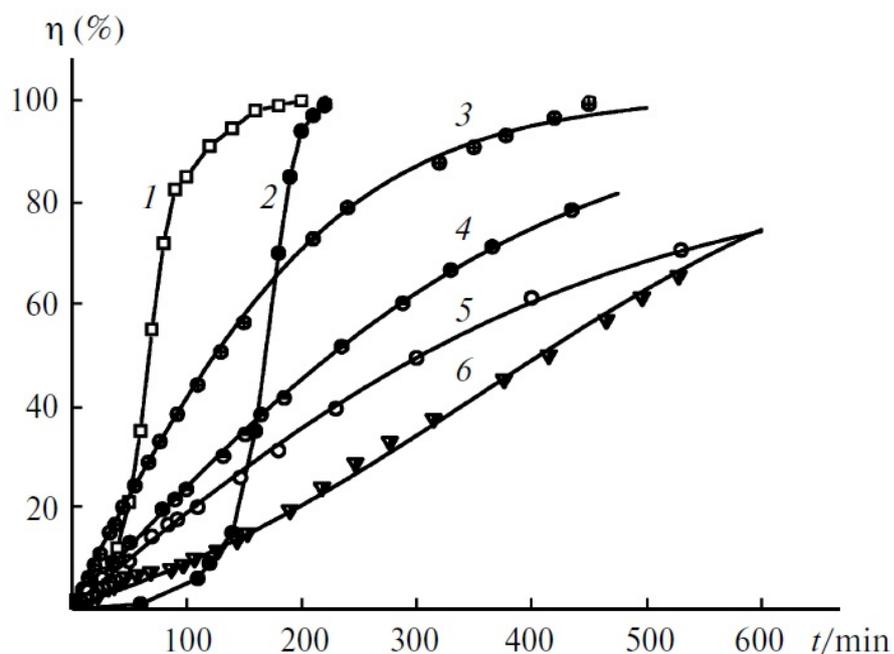


Рис. 2.8 Сравнение кинетических кривых разложения производных нитропиразола в жидком состоянии ($m/V = 0,01 \text{ г/см}^3$) в области констант скорости $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ с}^{-1}$: ТНП, 200°C (1); МТНП, 200°C (2); 3,4-ДНП, 230°C (3); 4-НП, 300°C (4); 3-НП, 300°C (5); и 3,5-ДНП, 250°C (6).

При $m/V = 0,01$ автокаталитическая константа скорости ~ 100 раз превышает k_1 . Для ТНП и МТНП при полном разложении при температурах $> 170^\circ\text{C}$ выделяется 570 и $580 \text{ см}^3/\text{г}$.

В растворе дифенила, выбранного как неполярный и малолетучий растворитель, разложение всех соединений, в том числе тринитропроизводных ТНП и МТНП (Рис. 2.9), подчиняется уравнению первого порядка.

Авторы показали, что 3-нитропиразол является наиболее стабильным соединением в жидком состоянии, 4-нитропиразол незначительно уступает 3-нитропиразолу по стабильности. Затем идет 3,5-динитропиразол (динитропиразол с разделенными нитрогруппами) и 3,4-динитропиразол (динитропиразол с соседними нитрогруппами), а потом МТНП и ТНП.

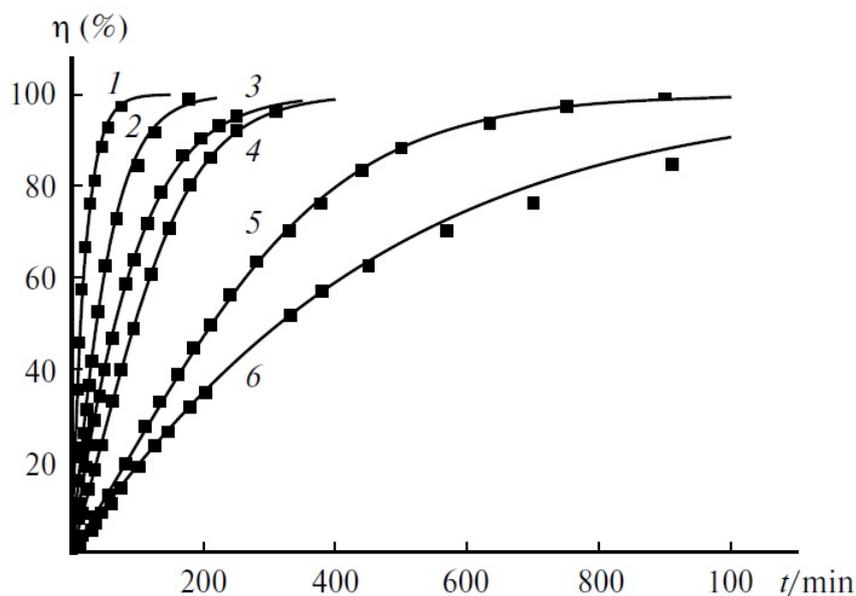
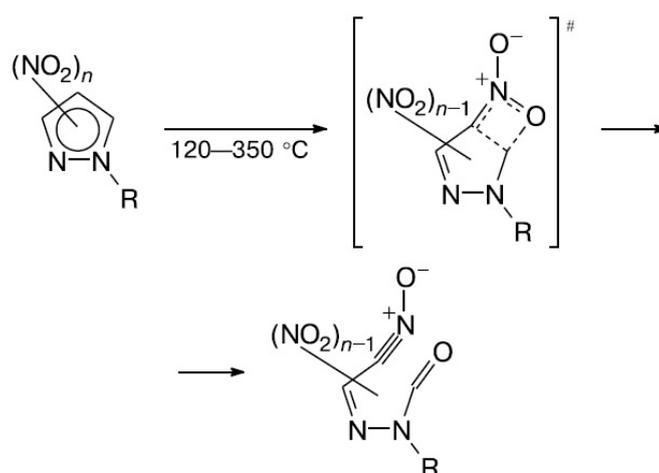


Рис. 2.9 Кинетические кривые разложения ТНП и МТНП в растворах: МТНП, дифенил, 280°C (1); МТНП, дифенил, 260°C, (2); ТНП, дихлорбензол, 240°C (3); ТНП, дифенил, 240°C (4); МТНП, о-дихлорбензол, 240°C (5); и МТНП, дифенил, 240°C (6).

При разложении нитропиразолов в жидком состоянии энергия активации составляет 132 - 142 кДж/моль, причем эта величина уменьшается при переходе от моно производных к тринитропроизводным, а предэкспоненциальный фактор отличается пониженной величиной $10^{9\pm 0,5} \text{ с}^{-1}$. Такие необычные кинетические параметры авторы объяснили тем, что термическое разложение нитропиразолов начинается с внутримолекулярного окисления соседнего атома углерода нитрогруппой:

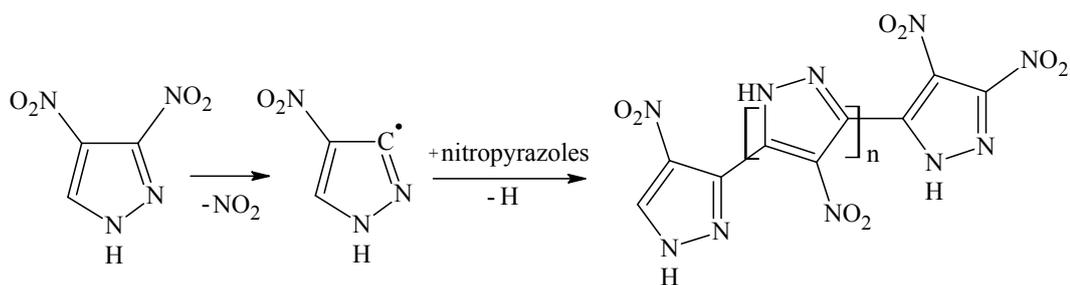


R = H, Me; n = 1—3

Схема 9. Механизм разложения полинитропиразолов

В отличие от этого в работе [84] обнаружено, что для 3,4-DNP и ТНП начало потери массы на кривых ТГ сопровождается выделением NO_2 , фиксируемого с помощью ИК-Фурье-спектроскопии.

В работе [85] были исследованы различные нитропиразолы в изотермических (манометрия) и неизотермических (ДСК) условиях. Оказалось, что сильные различия в кинетических данных, полученных в изотермических и неизотермических условиях, обусловлены тем, что методы, основанные на измерении газовой выделении и тепловыделении, фиксируют разные стадии процесса разложения 3,4-DNP. Необычный распад 3,4-DNP с очень низким тепловым эффектом затрудняет определение реальных кинетических параметров разложения с помощью ДСК. Результаты исследований позволяют считать, что на первой стадии распада 3,4-DNP происходит радикальный разрыв связи С-Н с отщеплением NO_2 , а образовавшийся радикал нитропиразола атакует исходную молекулу либо продукты ее конденсации:



Константы скорости начальной стадии разложения ТНП и МТНП близки к скорости разложения 3,4-DNP, что указывает на одинаковую начальную стадию. Однако, в отличие от 3,4-DNP, газообразные продукты разложения ТНП и МТНП не содержат NO_2 , и разложение происходит посредством разрушения пиразольного кольца [86].

В работе [73] было исследовано термическое разложение тринитрометилнитропиразолов в неизотермических условиях.

Все соединения имеют начальные температуры разложения в диапазоне от $132\text{ }^\circ\text{C}$ до $143\text{ }^\circ\text{C}$. Мононитросоединение (7) имеет самую низкую начальную температуру разложения при $132\text{ }^\circ\text{C}$, а производное 3,4-динитропиразола (6b) имеет самое высокое значение $143\text{ }^\circ\text{C}$ (Рис. 2.10).

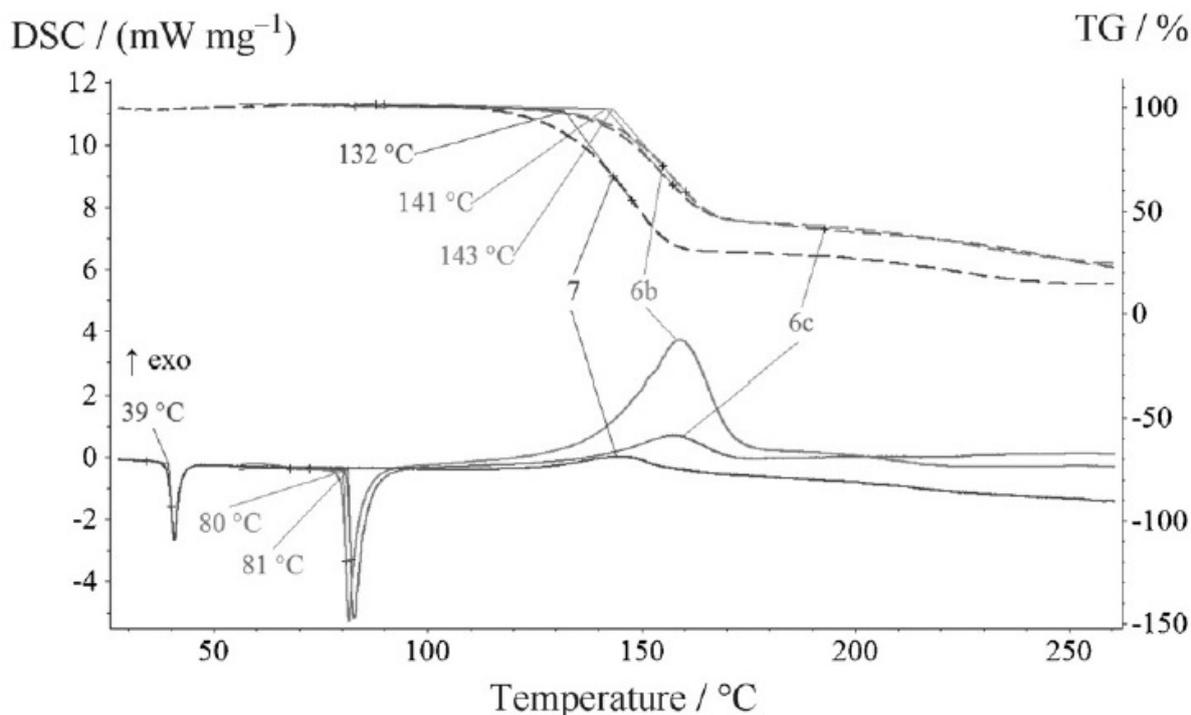


Рис. 2.10 Кривые ТГА (---) и ДСК (—) *N*-тринитрометил-3,4-динитропиразола (6b), *N*-тринитрометил-3,5-динитропиразола (6с) и *N*-тринитрометил-4-нитропиразола (7) при скорости нагрева 5°С/мин [73].

2.3.3 Закономерности горения полинитропиразолов

Впервые горение нитропиразолов было исследовано в работе [85]. Были изучены 3,4-динитропиразол (3,4-DNP), 4-амино-3,5-динитропиразол (ADNP) и их производные: 3,3',4,4'-тетранитробипиразол (TNBP) и *N*-(3,5-динитропиразол-4-ил)-[1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразин-6-амин(ADNPTrTz) (Рис. 2.11).

Нитропиразолы ADNP и ADNPTrTz горят при атмосферном давлении, 3,4-DNP начинает гореть при давлениях больше атмосферного (> 0,5 МПа), а TNBP не горит во всем интервале давлений. Вещество ADNPTrTz горит почти в 5 раз быстрее, чем ADNP при давлении 10 МПа (Рис. 2.11). Скорость горения ADNP сопоставимо со скоростями горения малочувствительного ВВ 3-нитро-1,2,4-триазола (НТО). В то же время скорость горения ADNPTrTz при 10 МПа в 1,5 раза выше, чем у самого мощного взрывчатого вещества CL-20. Кроме того, ADNPTrTz показывает наименьшую зависимость скорости горения от давления по сравнению с другими нитропиразолами. Горение другого изомера 5-амино-3,4-динитропиразола (5-ADP) исследовалось в работе [87], скорости горения

5-ADP близки к скоростям горения 3,4-DNP. Мощное ВВ тринитропиразол (TNP) при 10 МПа имеет скорость горения 40 мм/сек, однако при этом у него высокий показатель в законе горения.

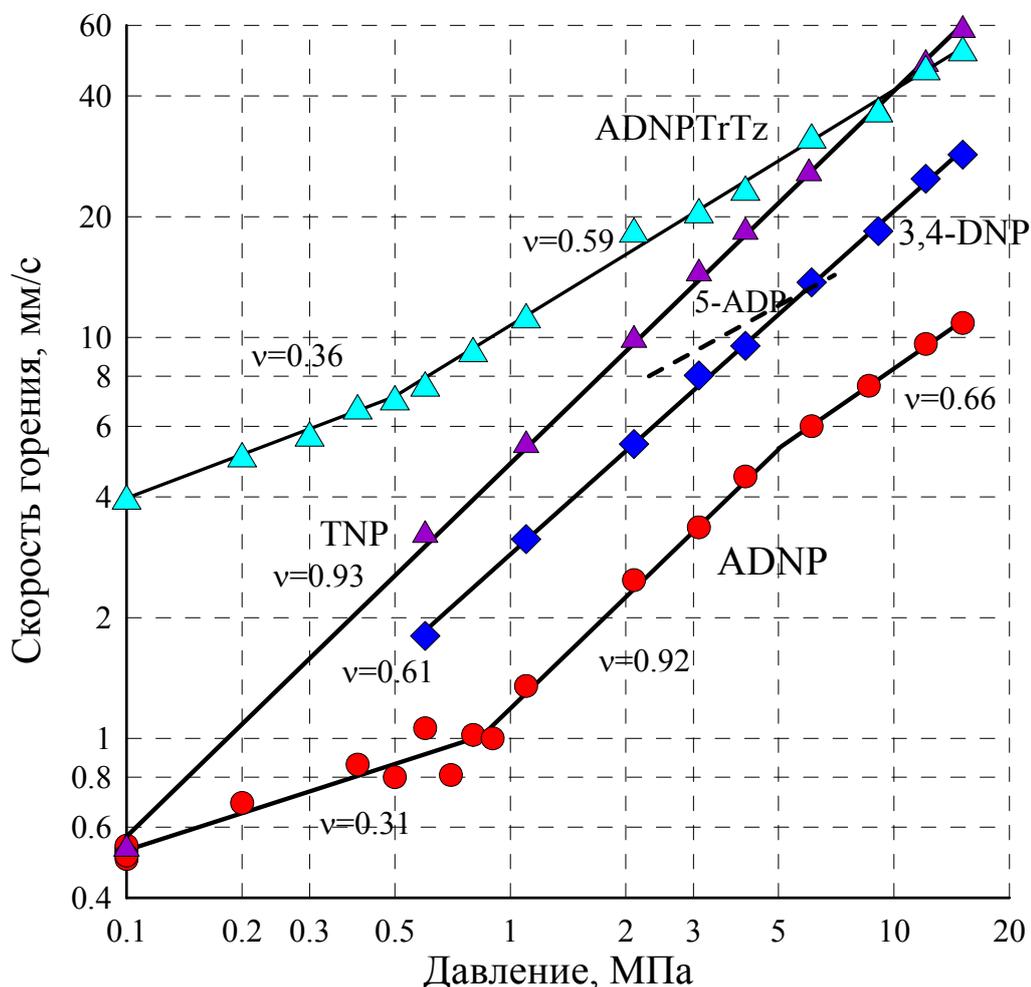


Рис. 2.11 Скорость горения полинитропиразолов.

Термопарные исследования показали, что температура поверхности 3,4-DNP и ADNP относительно велика и близка к температуре поверхности RDX. Скорость горения нитропиразолов зависит от скорости выделения тепла в конденсированной фазе, которая, в свою очередь, определяется кинетикой разложения при температуре поверхности.

В литературе отсутствуют данные по горению полинитропроизводных пиразолов.

2.4 Полинитротриазолы

Многие триазольные соединения имеют высокую температуру разложения в сочетании с низкой чувствительностью к удару [88]. Полинитротриазолы, особенно содержащие тринитрометильную группу, имеют значительные энергетические свойства.

2.4.1 Получение новых производных триазольного ряда

В работах [89,90] было проведено исследование нитрования алкилпроизводных 1,2,4-триазолов, приводящих к получению N-тринитрометил-1,2,4-триазолов (Схема 10) и С-тринитрометил-1,2,4-триазолов (Схема 11).

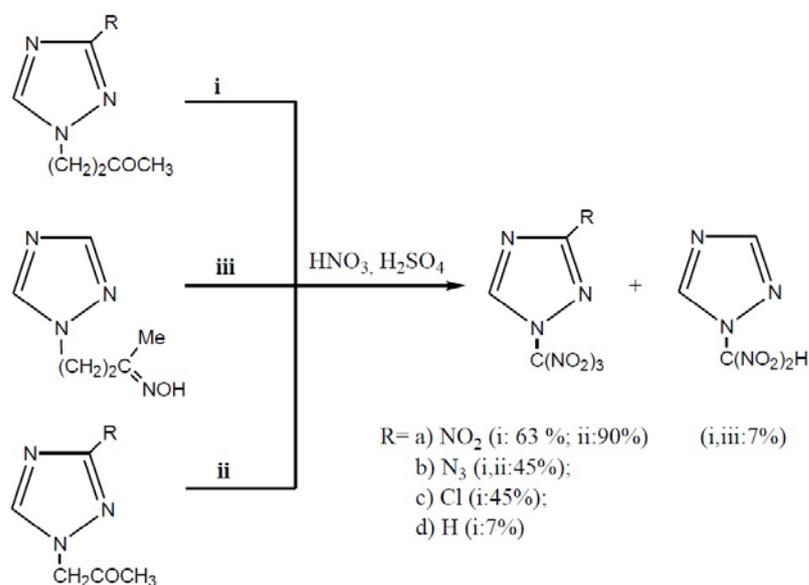


Схема 10. Синтез N-тринитрометил-3-R-1,2,4-триазолов

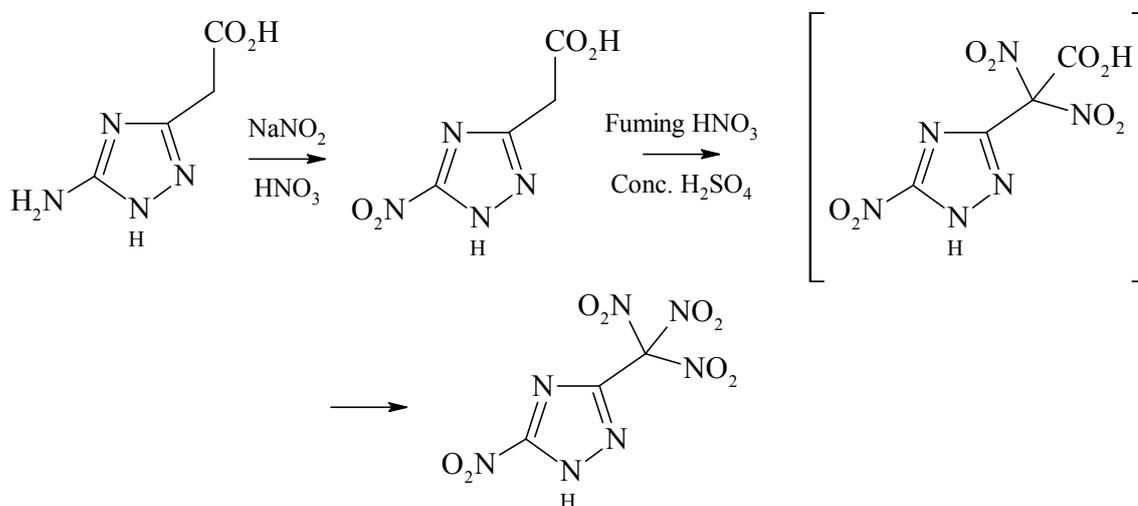
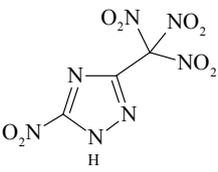
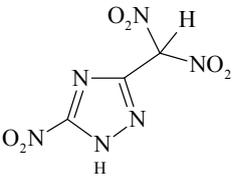
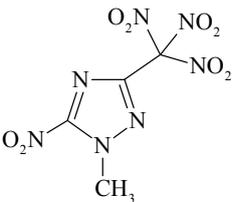


Схема 11. Синтез С-тринитрометил -1,2,4-триазолов

В Табл. 2.4 приведены физико-химические свойства некоторых полинитротриазолов [90].

Табл. 2.4 Физико-химические и специальные свойства полинитротриазолов [90]

Соединения	T _{пл.} , °C	T _{раз.} , °C	d, г/см ³	ОБ, %	ΔH _f , кДж/моль	D, м/с	I _{sp} , с ⁻¹
	113	135	1,94	+9,12	123,2	8983	233
	-	87	1,91	-7,33	84,1	9229	243
	77	153	1,88	-3,46	95,6	9006	264
RDX	-	230	1,82	-21,6	92,6	8997	-
HMX	-	287	1,91	-21,6	104,8	9320	-

Как показано в Табл. 2.4, полинитротриазолы имеют превосходные энергетические свойства. Плотность этих соединений находится в диапазоне 1,88-1,94 г/см³, что равно или превышает плотность обычных взрывчатых веществ. Тетранитротриазол имеет самую высокую плотность (1,94 г/см³). Скорости детонации лежат в интервале D = 8740 - 9230 м/с (по сравнению с TNT - 6880 м/с, RDX - 8997 м/с и HMX - 9320 м/с). Рассчитанные значения удельного импульса (по программе СНЕЕТАН 5.0) для этих полинитротриазолов находятся в диапазоне от 233 до 264 с⁻¹, что дает возможность использования этих соединений в качестве компонента твердых ракетных топлив.

2.4.2 Термическая стабильность полинитротриазолов

Энергетические соединения, полученные на основе комбинации нитрогрупп с 1,2,4-триазолом предлагаются для различных применений. Термическое разложение N-нитро-1,2,4-триазолов исследовалось в работах [91-96]. Термическое разложение C-нитро-1,2,4-триазолов [91,97-102] и 3-нитро-1,2,4-триазолона-5 [103] (НТО, перспективное соединение для различных применений) было изучено более подробно как экспериментально, так и теоретически.

В работе [104] было проведено термическое разложение C-нитро и N-нитро-1,2,4-триазолов. Авторы при полном разложении экспериментально обнаружили следующие продукты распада N_2 , N_2O , NO , CO_2 , HCN , $HNCO$, 1,2,4-триазол, 3(5)нитрозо-1,2,4-триазол и 1,2,4-триазолон. Некоторые другие продукты разложения могут образовываться, например, H_2O , CO , NO_2 , цианамид, циануровая кислота и меламин. В работе тоже приведены наиболее благоприятные механизмы термического разложения нитротриазолов и схемы взаимосвязи между путями разложения этих веществ и их молекулярной и электронной структурами.

В работе [105] было проведено исследование термического разложения 3-нитро-1,2,4-триазолона-5 (НТО) в разных фазовых состояниях. Распад НТО в твердом состоянии описывается уравнением:

$$k_1 = 2,9 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-20680/T)$$

с энергией активации -172.0 кДж/моль (41.1 ккал/моль). Сравнение констант скорости твердофазного разложения НТО, RDX и НМХ представлено на Рис. 2.12. Из Рис. 2.12 видно, что при температурах ниже 220°C НТО обладает стабильностью близкой к НМХ, и превосходит по стабильности RDX.

Кинетика разложения НТО, полученная из модели горения: k (s^{-1}) = $1.14 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-19420/T)$, имеет не очень высокую энергию активации (161.4 кДж/моль или 39 ккал/моль), которая близка к энергии активации разложения твердого НТО в области низких температур.

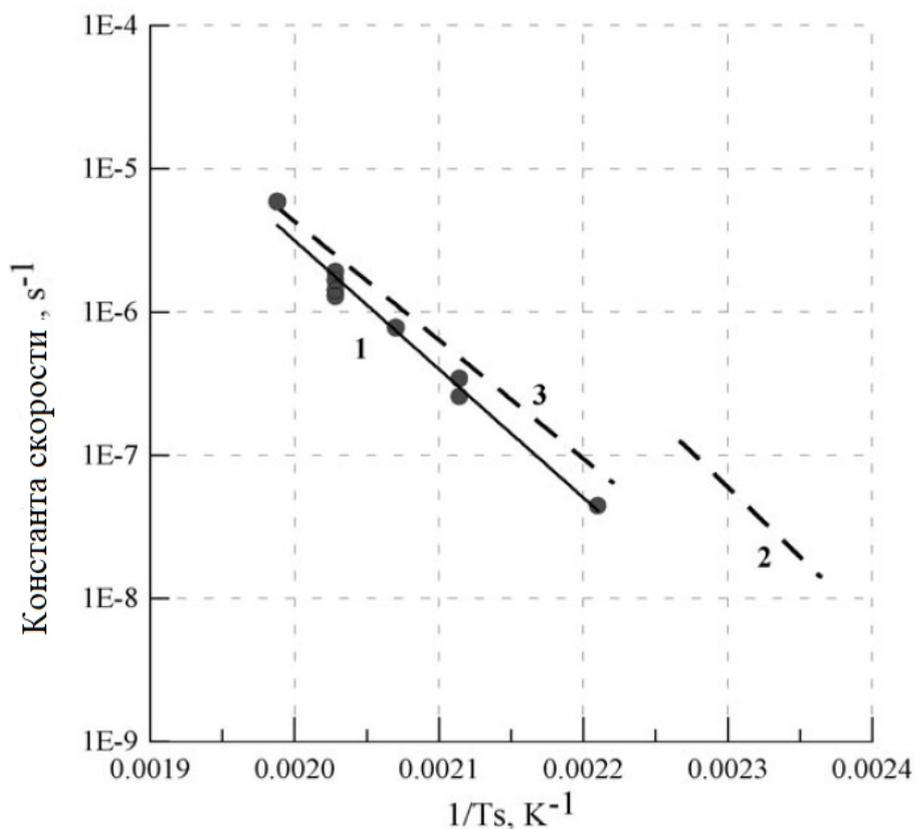


Рис. 2.12 Сравнение скоростей разложения твердого НТО (1), RDX (2) и HMX (3), полученного с использованием одной и той же экспериментальной методики.

Разложение НТО в газовой фазе изучено и сопоставлено с разложением в жидком и твердом состоянии. При температурах выше 240-250°C, скорость разложения в газовой фазе близка к скорости в твердом состоянии, тогда как разложение в расплаве и в растворах происходит значительно быстрее и показывает низкие значения энергии активации.

В работе [106] было проведено исследование термического разложения 3-амино-5-нитро-1,2,4-триазола (АНТА).

На Рис. 2.13 показаны кривые ТГ и ДТА соединения АНТА. Кривая ТГ показывает, что реакция разложения является двухстадийным процессом: первая стадия начинается с 243 до 277°C с потерей массы 38%, а вторая стадия, более медленная, начинается при 277°C и заканчивается при 563°C с потерей массы 51%. Общая потеря веса составляет 89%. Кривая ДТА показывает, что после плавления сразу же наблюдается резкий экзотермический пик при 260°C, который соответствует разложению на первой стадии.

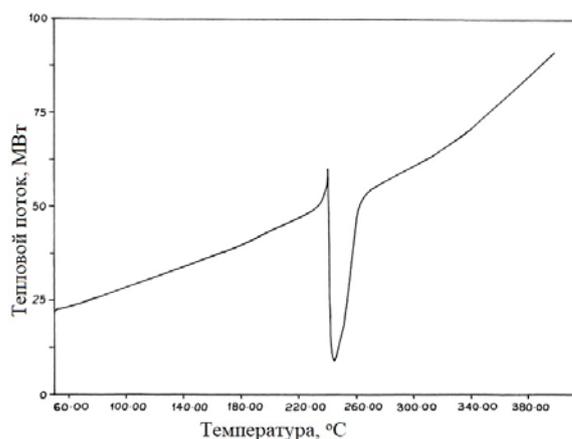
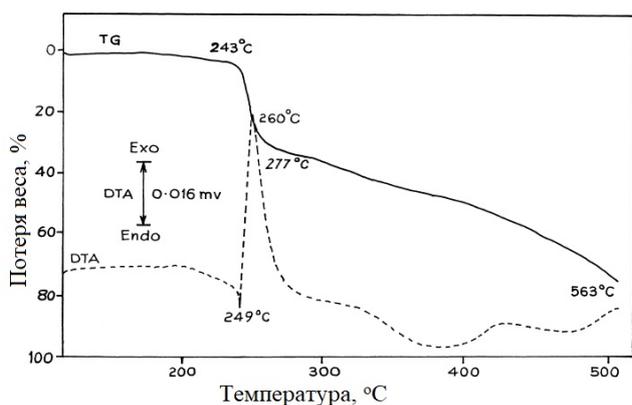


Рис. 2.13 Кривые ТГ/ДТА соединения АНТА. **Рис. 2.14** Кривая ДСК соединения АНТА.

Измерения ДСК соединения АНТА при $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ показывают единственный резкий эндотермический пик при 240°C (Рис. 2.14) с энергией 1680 Дж/г. По методу Киссинджера рассчитана энергия активации для обоих методов (53 ккал/моль и 53.7 ккал/моль соответственно).

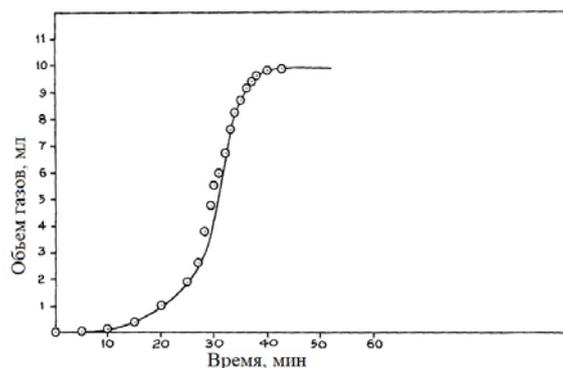
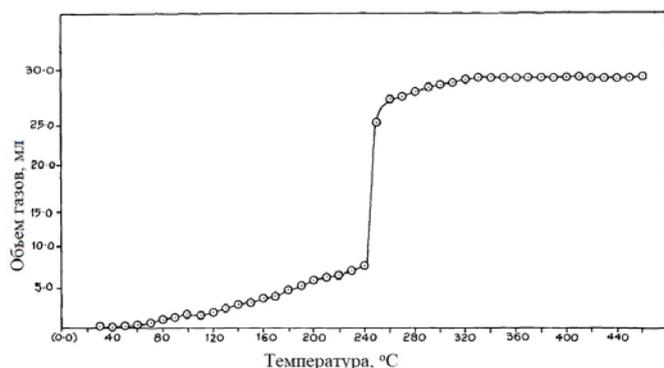


Рис. 2.15 Выделение газообразных продуктов разложения АНТА в зависимости от температуры. **Рис. 2.16** График выделенного газа в зависимости от времени для АНТА при 210°C .

На Рис. 2.15 показан типичный график выделения газообразных продуктов разложения АНТА в зависимости от температуры. Эта динамическая манометрическая кривая показывает, что с повышением температуры выделение газов начинается линейно от 80 до 240°C . При 240°C происходит внезапное изменение скорости разложения соединения с изменением объема газа от 8 до 28 мл при 250°C . После 250°C газовыделение практически отсутствует до 450°C . Измерения в изотермических условиях проводились при температурах 210 и 220°C . Видно, что кривая (Рис. 2.16) при 210°C имеет сигмоидальный характер и

можно выделить три стадии: индукция, ускорение и замедление, что указывает на автокаталитический характер разложения.

2.4.3 Закономерности горения полинитротриазолов

В литературе мало экспериментальных данных по горению нитротриазолов и совсем отсутствуют данные по горению полинитротриазолов.

В работе [105] было проведено исследование горения 3-нитро-1,2,4-триазолона-5 (НТО).

Зависимость скорости горения от давления НТО выражается как $u_1 = 0,727 \cdot p^{0,976}$ мм/с в интервале давления 0,4–11,9 МПа и $u_2 = 1,56 \cdot p^{0,667}$ мм/с в интервале 11,9–40 МПа. Скорости горения НТО близки к скоростям горения тротила. По сравнению с НМХ, НТО сгорает в 3 раза медленнее во всем интервале давлений (Рис. 2.17). Эта довольно низкая скорость горения, а также маленький показатель давления ($\sim 0,67$) при высоких давлениях, по-видимому, ответственны за низкую чувствительность вещества к механическим воздействиям.

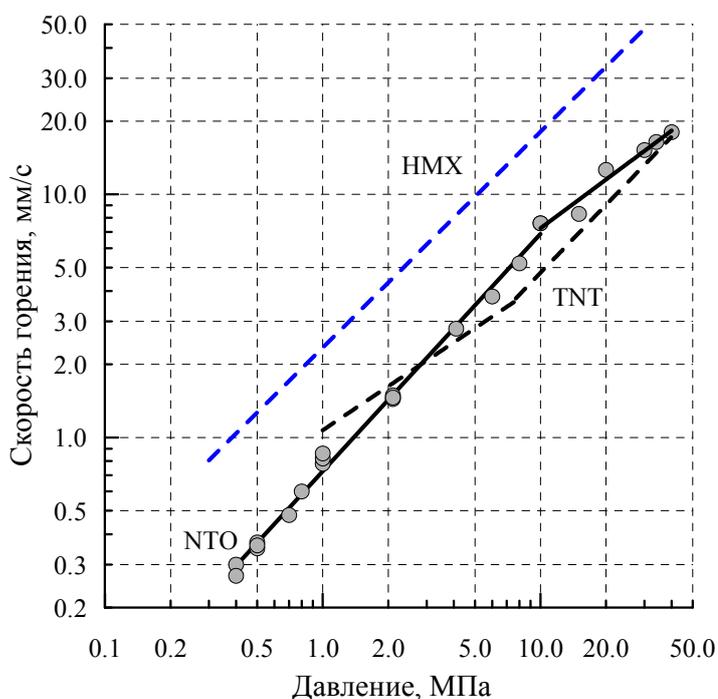


Рис. 2.17 Сравнение скоростей горения НТО, TNT и НМХ [105]

Таким образом, проведенный литобзор показывает, что в ряду богатых кислородом гетероциклических структур, содержащих фуразановые, триазольные, пиразольные, имидазольные и тетразольные циклы можно найти перспективные энергетические материалы. Однако, для эффективного использования этих соединений, необходимо знание их основных свойств, определяющих производительность и стабильность, таких как термическая стабильность и закономерности горения.

3 Методическая часть

3.1 Исследование кинетики термического разложения

3.1.1 Методика исследования кинетики термического разложения в неизотермических условиях

Исследования термической стабильности в неизотермических условиях проводились на микрокалориметре DTAS – 3000, который состоит из теплового блока, электронного блока и компьютера. Тепловой блок предназначен для нагрева образцов с заданной скоростью и вырабатывает сигнал ΔT , пропорциональный тепловому эффекту физического перехода или химической реакции в исследуемом образце – Рис. 3.1.

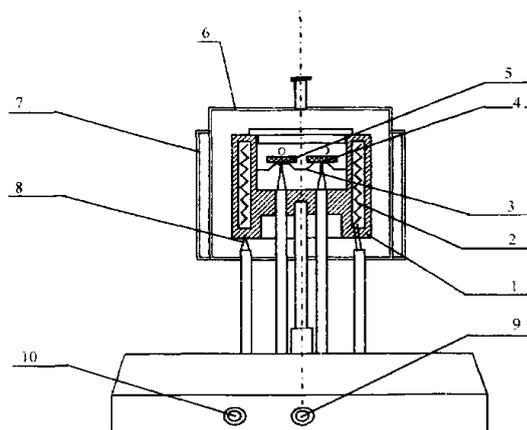


Рис. 3.1 Схема теплового блока микрокалориметра: 1 - блок, 2 - нагреватель. 3 - дисковая дифференциальная термопара, 4 - капсула с эталоном. 5- капсула с образцом. 6,7-тепловые экраны. 8 - управляющая термопара, 9- штуцер подачи инертного газа. 10 - штуцер для отвода газа.

Тепловой блок представляет собой печь 1 с нагревателем 2, внутри которого расположена дифференциальная термопара в виде диска 3 с платформами 4, на которые устанавливаются капсулы с эталоном 5 и исследуемым образцом 6.

Обе капсулы представляют собой одинаковые алюминиевые чашки, которые могут закрываться крышками с помощью специального мини-пресса. Сверху полость печи над термопарой закрыта крышкой. Для выравнивания температурного поля вокруг печи служит колпак 6 и экран 7. Работа печи

контролируется управляющей термопарой 8. По трубке – стойке, укрепленной в основании печи, инертный газ через штуцер 9 может подаваться в полость над образцом. Для отвода летучих компонентов, выделяющихся при нагревании образца, служит штуцер 10.

В качестве основного измерительного элемента (Рис. 3.2) использован константановый диск 4, который одновременно обеспечивает необходимую теплопроводимость между оболочкой калориметра 1 и образцом и является чувствительным элементом дифференциальной хромель-константановой термопары.

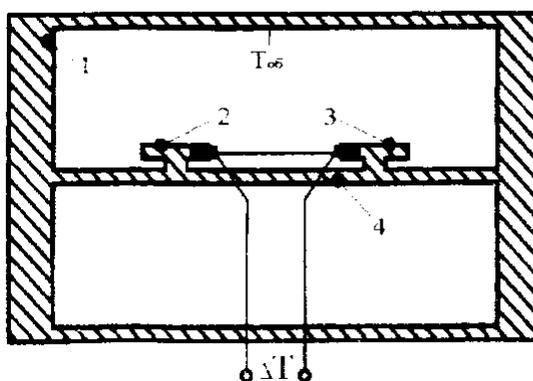


Рис. 3.2 Схема измерительного элемента микрокалориметра ДСК: 1 – оболочка, 2,3 – держатели образцов, 4 – теплопроводящий диск.

Оболочка (т.е. печка) нагревается с постоянной скоростью. Тепловые потоки направлены от оболочки к исследуемому образцу и образцу сравнения.

Электронный блок служит для программного управления работой теплового блока, усиления и преобразования сигналов температурных датчиков.

После преобразования в электронном блоке сигнал передается на компьютер, где с помощью специального программного обеспечения преобразуется в диаграмму изменения температуры во времени.

3.1.2 Методика исследования кинетики термического разложения в изотермических условиях

Исследование кинетики термического разложения в изотермических условиях проводилось манометрическим методом с использованием стеклянного компенсационного манометра типа “Бурдон” (Рис. 3.3).

Это устройство позволяет фиксировать изменение давления в реакционном сосуде по отклонению стрелки стеклянной серповидной мембраны (3), помещенной в компенсационную колбу (2). Внутренний объем мембраны соединен с реакционным сосудом (5), а противоположная часть устроена в виде тонкой капиллярной стрелки (1). Увеличение давления внутри реакционного сосуда приводит к деформации стенок мембраны и отклонению стрелки от нулевого положения. При проведении замера в компенсационный объем подается воздух до тех пор, пока стрелка не вернется в нулевое положение, после чего давление в компенсационном объеме фиксируется по манометру.

Для подготовки опыта использовалась вакуумная установка (Рис. 3.4), позволяющая проводить вакуумирование реакционного сосуда с веществом до остаточного давления 0,01 мм.рт.ст. с помощью вакуумного насоса. Установка обеспечивает выполнение двух задач: 1) эвакуация реакционного сосуда и компенсационного объема манометра (8) от воздуха и удаление легколетучих примесей из исследуемого вещества; 2) измерение свободного объема реакционного сосуда, для чего установка имеет специальный стеклянный шарик (6) заранее известного объема с двумя кранами.

После “снаряжения” манометра Бурдона проводился кинетический опыт в изотермических условиях. Образцы (10 - 15 мг в зависимости от эксперимента) загружался в стеклянный манометр объемом 11-15 см³. Устройство вакуумировалось до 2 мм.рт.ст, затем запаивалось и погружалось в термостат со сплавом Розе.

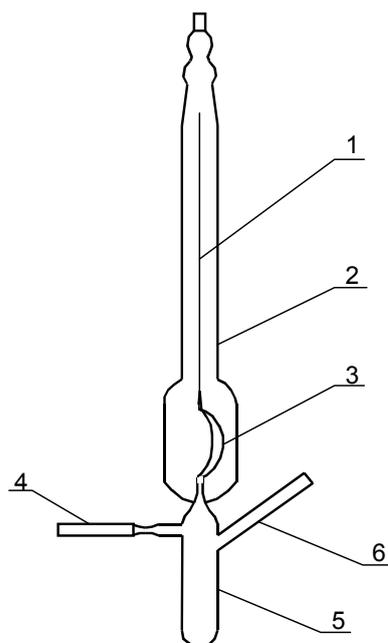


Рис. 3.3 Схема стеклянного компенсационного манометра Бурдона: 1 – стрелка мембраны; 2 – компенсационный объем; 3 – полая серповидная мембрана; 4 – горизонтальный отвод; 5 – реакционный сосуд; 6 – загрузочный отвод.

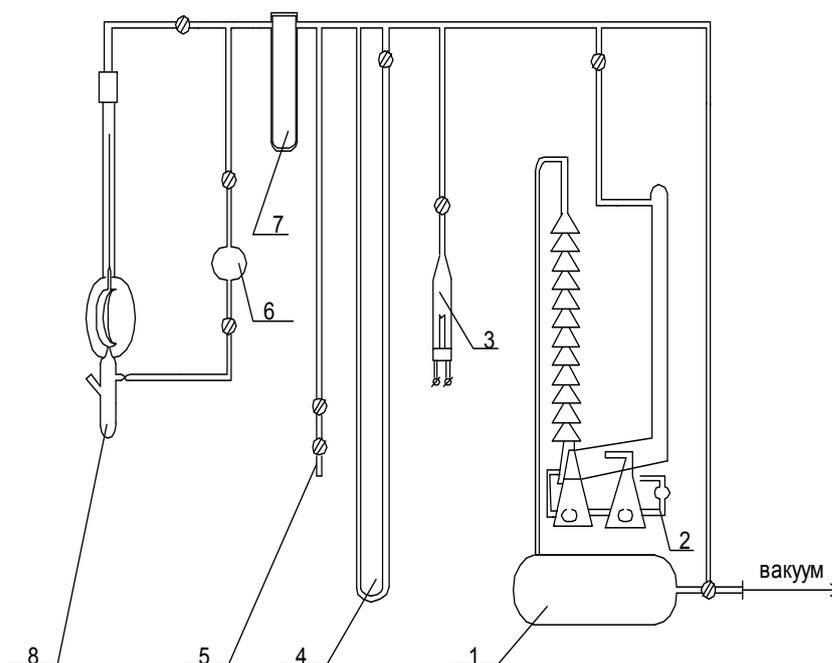


Рис. 3.4 Схема вакуумной установки, используемой для подготовки манометрического опыта: 1 – форвакуумный баллон; 2 – паромасляный диффузионный насос; 3 – вакуумная терморара; 4 – U-образный манометр; 5 – кран-воздушник; 6 – шарик известного объема; 7 – криоловушка; 8 – манометр Бурдона.

Температура в термостате поддерживалась с точностью до $\pm 1^\circ\text{C}$. Давление газов, выделяющихся в экспериментах (точность измерения

давления ± 2 мм.рт.ст), пересчитывалось в объем газов при нормальных условиях и определялась скорость выделения газов. Константы скорости рассчитывались как отношение начальной скорости выделения газ к конечному объему газов.

3.2 Исследование горения

3.2.1 Методика изготовления зарядов для исследования горения

Плексигласовые трубки с внутренним диаметром 4 мм протирают изопропанолом, затем взвешивают с точностью до 0,01 г. Далее трубку помещают на металлический поддон, переносят в нее навеску вещества (0,09 – 0,15 г), подпрессовывают вручную, после чего помещают трубку в отдельную матрицу, затем в неё вставляют стальной пуансон и прессуют в прессе с защитой при давлении 1500 атм в течение 2 мин. После прессования заряды взвешивают с точностью до 0,01 г; с помощью штангенциркуля и измерительных столбиков измеряют их высоту и рассчитывают плотность. Этот метод приготовления зарядов был основным в данной работе.

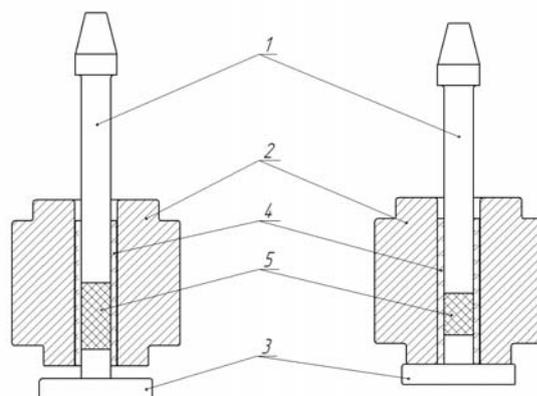


Рис. 3.5 Матрица для прессования зарядов из порошкообразных веществ. А - до прессования; Б - после прессования; 1 - пуансон; 2 - матрица; 3 - поддон; 4 - трубка из оргстекла или поликарбоната; 5 - навеска вещества.

Кроме того использовался метод приготовления зарядов в виде тонких пластин. По этому методу из исследуемых веществ прессуют тонкую (толщина 0.8-1.5 мм) таблетку диаметром 10 мм. Давление прессования 500 МПа.

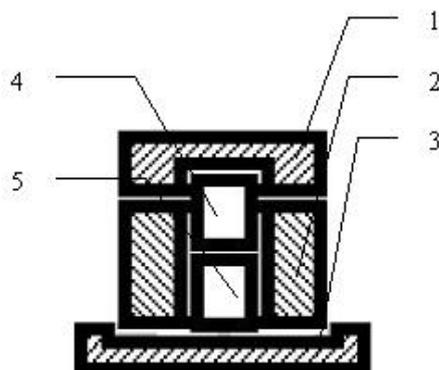


Рис. 3.6 Пресс-инструмент для прессования таблеток: 1 – крышка; 2 – матрица; 3 – поддон; 4,5 – полированные ролики.

Спрессованную таблетку разрезают на узкие пластины шириной 1.5-2 мм и высотой 7-10 мм. Резку производят специальным стальным резакком.

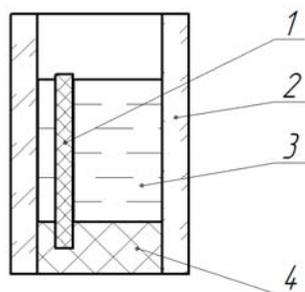


Рис. 3.7 Заряд для исследования скорости горения: 1-пластина из исследуемого вещества; 2-полимерная трубка; 3 - эпоксидная смола; 4 - пластилиновая пробка.

После изготовления пластин собирается заряд (Рис. 3.7). В трубку из оргстекла внутренним диаметром 7 мм (2) вставляют пластилиновую пробку (4), поверхность которой тщательно разравнивают пуансоном из оргстекла. В центре пластилиновой пробки иглой делают небольшое (1~2) мм углубление. В намеченное отверстие тонким пинцетом аккуратно вставляют пластину спрессованного вещества (1) и слегка вдавливают в пластилиновую пробку пластмассовым пуансоном. Затем осторожно, так, чтобы не захватить пузырьков воздуха в трубку по стенке заливают с помощью тонкой стеклянной палочки эпоксидную смолу (3), таким образом, чтобы пластина спрессованного вещества, оказалась полностью погруженной в нее. Изготовленный заряд помещают в бронзовую оправку с окнами.

3.2.2 Методика измерения скорости горения в стационарных условиях при избыточных давлениях

Эксперименты по определению скорости горения в стационарных условиях проводились в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1,5 литра (Рис. 3.8). Давление создавалось путем заполнения бомбы азотом. Воспламенение производилось нихромовой витой спиралью. Изменение положения фронта горения фиксировалось с помощью цифровой камеры Casio Exilim Pro EX-F1. Давление в БПД-400 контролировалось по манометру.

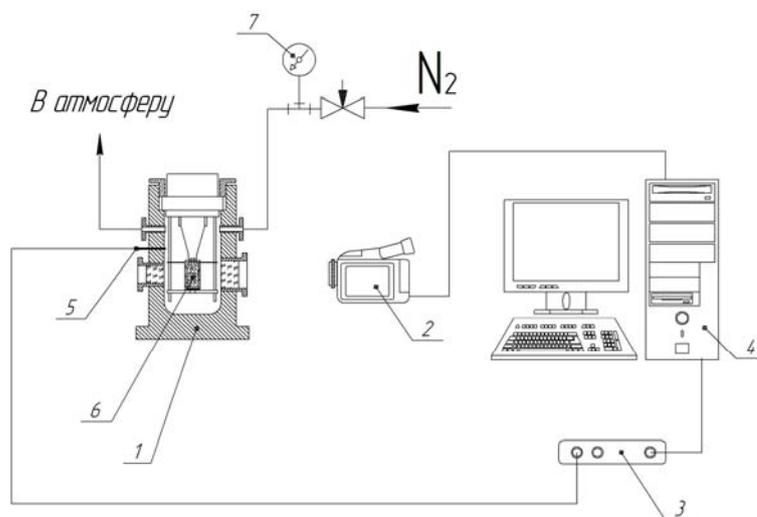


Рис. 3.8 Схема экспериментальной установки для исследования горения в стационарных условиях при избыточных давлениях: 1–БПД-400; 2-цифровая камера; 3-цифровой осциллограф; 4-компьютер; 5-датчик давления; 6-заряд; 7-манометр.

Полученные кадры видеозаписи обмерялись с помощью специального программного обеспечения с целью получения $X(t)$ диаграммы. Скорости горения получали дифференцированием диаграмм $X(t)$ методом конечных разностей.

3.2.3 Методика исследования распределения температуры в волне горения

Заряд в специальной оправке устанавливался на диэлектрический столик. Выводы термопар припаивались к клеммам, провода от которых, были выедены через крышку бомбы.

Распределение температуры в волне горения измеряли с помощью микротермопар, которые изготавливались сваркой проволок состава вольфрам-

рений (5%) и вольфрам-рений (20%) диаметром 25 мкм с последующей прокаткой на валках до толщины 5-7 мкм. Сигнал от термопары подавался на цифровой осциллограф PICO ADC-216, подключенный к компьютеру. Для изготовления зарядов использовались поликарбонатные трубки с внутренним диаметром 4 мм. П-образные ленточные термопары запрессовывались в исследуемый образец по схеме, представленной на Рис. 3.9. Заряды воспламенялись плоской витой нихромовой спиралью.

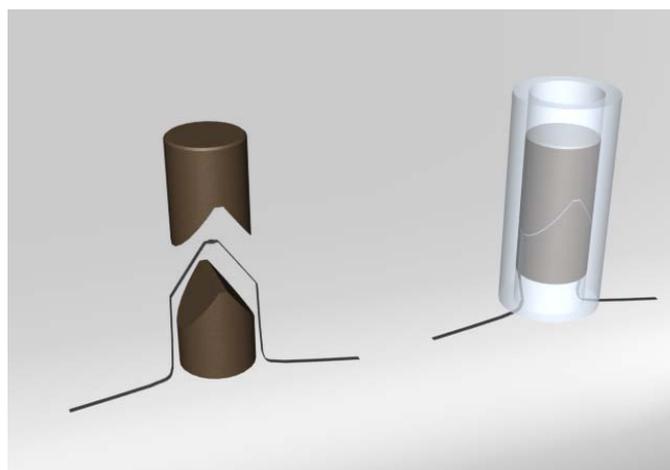


Рис. 3.9 Установка термопары в заряд вещества.

Возникающая в спае термопары ЭДС фиксировалась цифровым осциллографом PICO ADC-212, подключенным к выводам термопары. Показания термопары с осциллографа немедленно поступали в компьютер. Процесс горения фиксировался также как и в опытах по исследованию горения в стационарных условиях. Схема экспериментальной установки представлена на Рис. 3.8 [107].

4 Экспериментальная часть

4.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования использовали вещества, синтезированные в ИОХ РАН д.х.н., внс А.Б. Шереметевым и его коллегами [63,73,108,109].

В первой группе веществ (**I-IV**) кислородсодержащая группировка присоединялась к триазолу по С и N атомам. Ранее подобные вещества исследовались в работах [49, 51], однако, в данном случае, кроме триазола в состав веществ входил фуразановый цикл, содержащий эксплозифорные NO₂- и азогруппы. Эти вещества имеют кислородный коэффициент в области 0.538-0.857 и высокие детонационные характеристики.

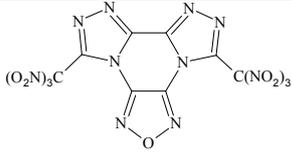
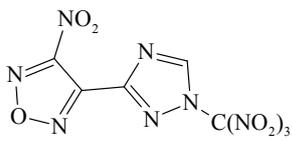
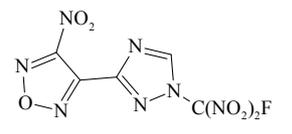
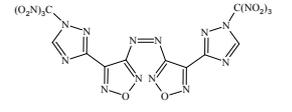
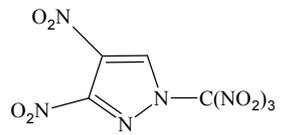
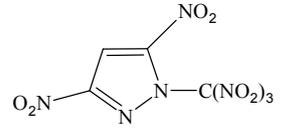
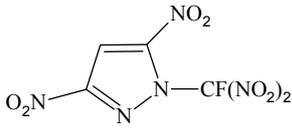
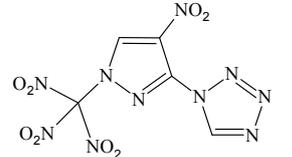
Наибольшим кислородным коэффициентом обладает группа на основе динитропиразолов (**V-VII, XIV**). Эти вещества могут выступать в качестве окислителей ($\alpha=1.0-1.176$).

Кроме нитрогруппы в пиразольное кольцо вводился тетразол (**VIII-IX, XIII**) в расчете на получение высоких скоростей горения.

Увеличение полинитроалкильного заместителя на CH₂-звено (**X-XIII, XV**) было сделано в надежде получения наиболее стабильных соединений, хотя и с ухудшением энергетических характеристик за счет снижения кислородного коэффициента ($\alpha=0.42-0.54$).

Два соединения (**XIV** и **XV**) представляли особый интерес, поскольку содержали относительно малоизученную дифтораминаую группу.

Табл. 4.1 Структура, физико-химические и специальные свойства объектов исследования.

№	Брутто-формула (М.в.)	Соединение	d, г/см ³ , (K) ^a	КБ, % (α)	ΔH _f , ккал/моль (кДж/моль)	Скорость детонации D, км/с	T _f , К 0,1(10) МПа
1	C ₈ N ₁₄ O ₁₃ (500.17) I		1.961 (100K) 1.895 (293K)	-9.6 (0.812)	+168 (+705)	8.75	3248 (3848)
2	C ₅ HN ₉ O ₉ (331.11) II		1.892 (298K)	-7.25 (0.857)	+17.7 (+74.6)	8.8	2996 (3502)
3	C ₅ HFN ₈ O ₇ (304.1) III		1.901 (298K)	-15.78 (0.714)	+3.8 (+16)	8.3	3008 (3393)
4	C ₁₂ H ₄ N ₁₆ O ₁₄ (596.25) IV		1.84 (298K)	-32.2 (0.538)	+97.4 (+409.1)	8.6	2908 (3092)
5	C ₄ HN ₇ O ₁₀ (307.09) V		1.969 (150 K) 1.906 (298 K)	+7.82 (1.176)	+58 (+244)	8.66	3064 (3637)
6	C ₄ HN ₇ O ₁₀ (307.09) VI		2.020 (100 K) 1.937 (298 K)	+7.82 (1.176)	+49 (+206)	8.73	3046 (3608)
7	C ₄ HFN ₆ O ₈ (280.08) VII		1.931 (298 K)	0 (1)	-7.3 (-30.6)	8.57	3076 (3628)
8	C ₅ H ₂ N ₁₀ O ₈ (330.13) VIII		1.794	-14.54 (0.727)	+148.3 (+623.2)	7.86	3222 (3835)

9	$C_5H_2FN_9O_6$ (303.12) IX		1.81	-23.75 (0.591)	+92 (+386)	8.47	3256 (3704)
10	$C_5H_4FN_5O_6$ (249.11) X		1.723	-35.33 (0.542)	-9 (-38)	7.67	2911 (3132)
11	$C_5H_4FN_5O_6$ (249.11) XI		1.669	-35.33 (0.542)	-10 (-42)	7.54	2906 (3124)
12	$C_5H_4FN_5O_6$ (249.11) XII		1.789	-35.33 (0.542)	-29,5 (-123)	7.76	2796 (2943)
13	$C_6H_5FN_8O_4$ (272.15) XIII		1.77	-58.79 (0.310)	+83,5 (+349)	7.04	2630 (2692)
14	$C_4HF_2N_7O_8$ (313.08) XIV		1.920 (298 K)	2.56 (1.059)	+46 (+193)	8.72	3102 (3653)
15	$C_5H_3F_2N_7O_8$ (327.11) XV		1.799	-12.23 (0.783)	+36 (+151)	-	3252 (3868)

4.2 4,9-Бис(тринитрометил)-1,2,4-триазоло[3,4-d]-1,2,4-триазоло[3,4-f]фуразано[3,4-b]пиразин

4.2.1 Исследование скорости горения в стационарных условиях

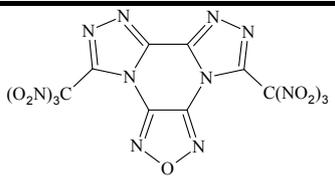
В стационарных условиях исследовалась зависимость скоростей горения веществ **I** в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1.5 литра в интервале давлений 0.1 – 10.1 МПа в атмосфере азота. Заряды готовились прессованием в плексигласовые трубки диаметром 4 мм тонко измельченного вещества до плотности прессования: **I** – 1.75 г/см³ (96% от максимальной плотности). Экспериментальные данные для **I** приведены в Табл. 4.2.

Табл. 4.2 Экспериментальные данные для горения **I**.

Давление, МПа	Скорость горения, мм/с
0.3	2.58
0.3	2.63
0.3	2.76
0.4	2.89
0.4	2.88
0.6	4.13
0.6	3.81
1.1	7.4
2.1	12.23
2.6	12.99
4.1	21.96
6.1	30.41
8.1	40.96
10.1	51.4

Результаты обработки экспериментальных данных **I** представлены в Табл. 4.3

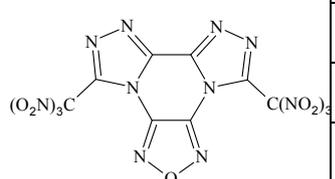
Табл. 4.3 Закон горения исследованного вещества

Вещество	U _{1.1} , мм/с	U _{10.1} , мм/с	Интервал давления, МПа	Закон горения U=B·p ^v , мм/с	
				B	v
	7.4	51.4	0.1 – 10.1	6.7	0.85

4.2.2 Исследование распределения температуры в волне горения

Соединение **I** имеет высокую скорость горения в диапазоне давлений более 1 МПа, такая скорость ограничивает применение тонких вольфрам-ренийевых термодатчиков толщиной 5–7 мкм. Поэтому исследование распределения температуры в волне горения для этого вещества проводилось в диапазоне давлений 0.1 – 0.6 МПа. Характерные температуры в волне горения, полученные обработкой температурных профилей, сведены в Табл. 4.4.

Табл. 4.4 Характерные температуры в волне горения **I**.

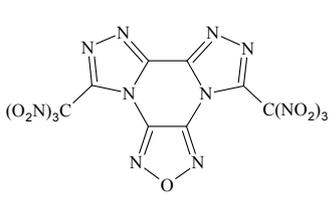
Вещество	Давление, МПа.	Температура поверхности, T _s , К	Температура первого пламени T ₁ , К	Максимальная температура T _{max} , К
<p style="text-align: center;">I</p> 	0.1	522	1010	-
	0.1	560	1220	2600
	0.1	556	-	-
	0.1	560	-	-
	0.3	610	-	2600
	0.3	607	1400	2610
	0.3	610	-	2620
	0.4	621	-	2620
	0.6	642	-	2620

4.2.3 Исследование термического распада с помощью ДСК

Исследование термического разложения вещества **I** проводилось на микрокалориметре DTAS-3000. Навеска вещества составляла 2-10 мг. Скорость нагрева составляла: 2, 4, 8, 16, 32 °С/мин. Образцы нагревались до 400°С.

Анализ всех полученных термограмм ДСК показывает, что для **I** наблюдается только один экзотермический пик разложения. При этом на термограммах не наблюдается эндозэффект, который мог бы соответствовать плавлению вещества. В результате обработки термограмм были получены температуры экзо-максимумов (T_{\max}), а также тепловые эффекты экзотермического разложения веществ. Результаты обработки ДСК-термограмм для исследуемого вещества представлены в Табл. 4.5.

Табл. 4.5 Температуры положения экзо-максимумов, тепловые эффекты, полученные обработкой ДСК-термограмм при различных скоростях нагрева.

Вещество	Скорость нагрева, °С/мин	$T_{\text{эндо}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$Q_{\text{пл.}}, \text{Дж/г}$	$Q_{\text{экзо.}}, \text{Дж/г}$
<p style="text-align: center;">I</p> 	2	-	132	-	874
	4	-	139	-	897
	8	-	148	-	991
	16	-	156	-	-
	32	-	167	-	-

4.2.4 Исследование термического разложения манометрическим методом

В Табл. 4.6 представлены навески вещества и температура проведения опыта.

Табл. 4.6 Условия проведения экспериментов для вещества **I**

$T, ^\circ\text{C}$	$m, \text{мг}$	$m/V, \text{г/см}^3$	$V_{\text{г}}, \text{см}^3/\text{г}$	МОЛЬ/МОЛЬ
100	8.3	$1 \cdot 10^{-3}$	137.49	2.67
105	8.5	$1 \cdot 10^{-3}$	282.53	6.30
110	9.3	$1 \cdot 10^{-3}$	276.64	6.17
120	9	$1 \cdot 10^{-3}$	286.32	6.39

4.3 Богатые кислородом N-замещенные фуразанотриазолы

4.3.1 Исследование скорости горения в стационарных условиях

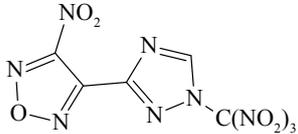
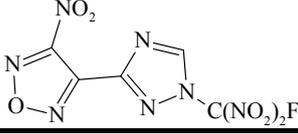
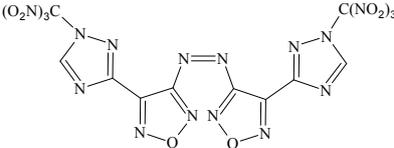
В стационарных условиях исследовалась зависимость скоростей горения всех веществ в диапазоне давлений 0.1 – 10.1 МПа в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1.5 литра в атмосфере азота. Заряды готовились прессованием в плексигласовые трубки диаметром 4 мм тонко измельченного вещества до плотности прессования: III – 1.72 г/см³ и IV – 1.6 (96% и 83% от максимальной плотности). Для вещества II - заряды готовились в трубки из оргстекла внутренним диаметром 7 мм. Экспериментальные данные для всех веществ приведены в Табл. 4.7.

Табл. 4.7 Экспериментальные данные для горения исследованных веществ.

Давление, МПа	Скорость горения, мм/с		
	II	III	IV
0.1	-	0.38; 0.39; 0.39; 0.40; 0.41	1.1; 1.08; 1.05
0.3	-	-	3.29
0.35	-	1.37; 1.39	-
0.4	1.92	1.45; 1.47; 1.48	-
0.6	-	2.01; 1.85; 1.87; 1.88	5.83; 5.5
0.8	-		7.44
1.1	5.22	3.43	9.02
2.1	9.8	6.29	15.76
3.1	-	8.62	-
4.1	-	-	23.47
6.1	26.91	-	33.73
8.1	33.09	-	40.18
10.1	33.1	-	52.14

Результаты обработки экспериментальных данных всех веществ представлены в Табл. 4.8.

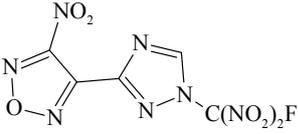
Табл. 4.8 Закон горения исследованных веществ

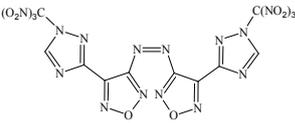
Вещество	U _{1.1} , мм/с	U _{10.1} , мм/с	Интервал давления, МПа	Закон горения U=B p ^v , мм/с	
				B	v
	5.2	33.1	0.4 – 10.1	4.7	0.91
	3.4	-	0.1 – 0.3	3.26	0.85
	9.1	52.1	0.1 – 10.1	7.92	0.82

4.3.2 Исследование распределения температуры в волне горения

Исследования распределения температуры в волне горения соединений **III** и **IV** проводились в диапазоне давлений 0.1 – 0.6 МПа. Соединение **II** взрывается при горении в трубках диаметром 4 мм при давлении более 1 МПа. Поэтому исследование распределения температуры в волне горения для этого вещества не проводилось. Характерные температуры в волне горения, полученные обработкой температурных профилей, сведены в Табл. 4.9.

Табл. 4.9 Характерные температуры в волне горения **III** и **IV**.

Вещество	Давление, МПа.	Температура поверхности, T _s , К	Температура первого пламени T ₁ , К	Максимальная температура T _{max} , К
III 	0.1	538	1434	-
	0.1	535	1438	-
	0.4	590	-	2609
	0.4	597	-	2531
	0.4	608	-	2539
	0.6	615	-	2694
	0.6	629	-	2504

Вещество	Давление, МПа.	Температура поверхности, T_s , К	Температура первого пламени T_1 , К	Максимальная температура T_{max} , К
<p style="text-align: center;">IV</p> 	0.1	434	-	2578
	0.1	450	-	2540
	0.1	-	-	2363
	0.3	524	1084	2704
	0.3	530	1108	2669
	0.3	550	1144	-
	0.5	577	1351	2702

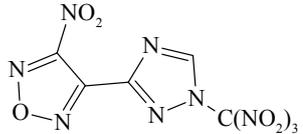
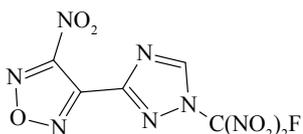
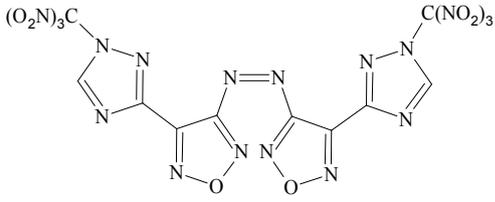
4.3.3 Исследование термического распада с помощью ДСК

Для исследования термического разложения на микрокалориметре DTAS-3000 были взяты все вещества. Навеска веществ составляла 2 - 10 мг. Скорость нагрева составляла: 2, 4, 8, 16, 32 °С/мин. Образцы нагревались до 400°С.

Анализ всех полученных термограмм ДСК показывает, что для IV наблюдается один основной экзотермический пик разложения, а для II и III наблюдаются один основной экзотермический пик разложения и один эндотермический пик. В результате обработки термограмм были получены температуры экзо-максимумов (T_{max}), а также тепловые эффекты экзотермического разложения веществ. Результаты обработки ДСК-термограмм для исследуемого вещества представлены в Табл. 4.10.

Табл. 4.10 Температуры положения экзо-максимумов, тепловые эффекты, полученные обработкой ДСК-термограмм при различных скоростях нагрева.

Вещество	Скорость нагрева, °С/мин	$T_{эндо}$, °С	T_{max} , °С	$Q_{пл.}$, Дж/г	$Q_{экзо}$, Дж/г
II	2	60.8	150	68.7	1032
	4	60	155	73.1	848
	8	60	163	60.7	929

Вещество	Скорость нагрева, °С/мин	T _{эндо} , °С	T _{max} , °С	Q _{пл.} , Дж/г	Q _{экзо} , Дж/г
	16	-	172	-	980
	32	-	182	-	836
<p style="text-align: center;">III</p> 	2	63.2	210	-	-
	4	63.2	217	83.2	1076
	8	63.2	229	81.7	1110
	16	62.9	237	-	-
	32	-	232	-	-
<p style="text-align: center;">IV</p> 	2	-	158	-	1003
	4	-	163	-	1022
	8	-	169	-	1085
	16	-	173	-	-
	32	-	182	-	-

4.3.4 Исследование термического разложения манометрическим методом

В Табл. 4.11 представлены навески вещества и температура проведения опыта.

Табл. 4.11 Условия проведения экспериментов для веществ II-IV

Вещество	T, °С	m, мг	m/V, г/см ³	V _г , см ³ /г	моль/моль
II	90	8.9	1·10 ⁻³	36	0.52
	100	8.7	1·10 ⁻³	94	1.38
	110	9.3	1·10 ⁻³	164	2.42
	120	10.1	1·10 ⁻³	212	3.13
	130	9.7	1·10 ⁻³	236	3.48
III	160	8.8	1.10-3	82	1.11

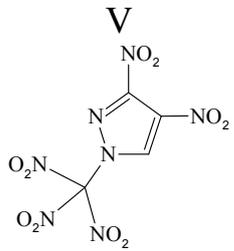
Вещество	T, °C	m, мг	m/V, г/см ³	V _г , см ³ /г	моль/моль
	170	8.9	1.10-3	204	2.77
	180	9.2	1.10-3	216	2.93
	190	9	1.10-3	311	4.21
	200	9.7	1.10-3	356	4.83
IV	115	9.3	1.10-3	48.7	1.31
	120	8.8	1.10-3	180	4.82
	125	9.3	1.10-3	252	6.71
	130	9.2	1.10-3	270	7.19
	140	9.5	1.10-3	262	7

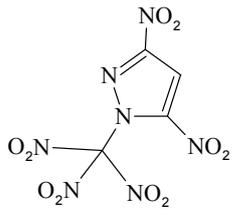
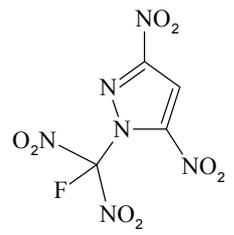
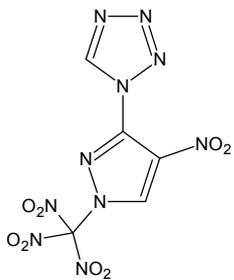
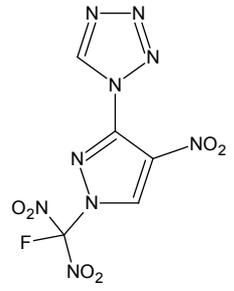
4.4 Богатые кислородом нитропиразолы

4.4.1 Исследование скорости горения в стационарных условиях

В стационарных условиях исследовалась зависимость скоростей горения всех веществ в диапазоне давлений 0.1 – 10.1 МПа. Для V вещества было получено одно значение скорости в вакууме, при 0.5 атм и 0.3 атм. Результаты экспериментов представлены в Табл. 4.12.

Табл. 4.12 Законы горения исследованных веществ

Вещество	U _{0.1} , мм/с	U _{5.1} , мм/с	Интервал давления, МПа	Закон горения U=B p ^v , мм/с	
				B	v
 V	0.54	15.88	0.1 – 8.1	0.54	0.86

<p>VI</p> 	0.69	22.83	0.1 – 10.1	0.69	0.89
<p>VII</p> 	0.72	21.18	0.1 – 10.1	0.72	0.86
<p>VIII</p> 	12.18	54.27*	0.03-4.1	12.18	0.38
<p>IX</p> 	2.4	33.44	0.1-7.1	2.4	0.67

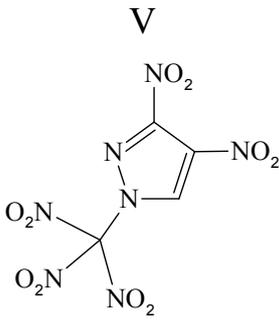
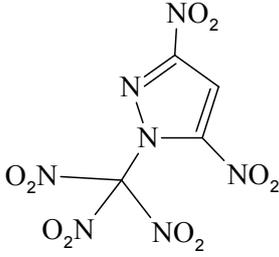
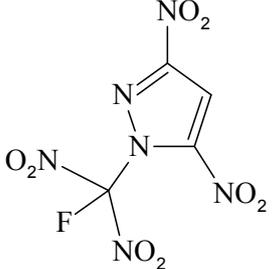
* Данное значение получено экстраполяцией

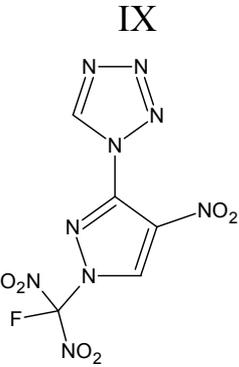
4.4.2 Исследование распределения температуры в волне горения

Исследования распределения температуры в волне горения соединений V, VI, VII, IX проводились в диапазоне давлений 0.1 – 0.6 МПа. Соединение VIII имеет высокую скорость горения, такая скорость ограничивает применение тонких вольфрам-рениевых термопар толщиной 5–7 мкм. Поэтому исследование

распределения температуры в волне горения для этого вещества не проводилось. Характерные температуры в волне горения, полученные обработкой температурных профилей, сведены в Табл. 4.13.

Табл. 4.13 Характерные температуры в волне горения исследуемых соединений

Вещество	Давление, МПа.	Температура поверхности, T_s , К	Температура первого пламени T_1 , К	Максимальная температура T_{max} , К
<p>V</p> 	0.1	522	1400	-
	0.1	518	1280	-
	0.3	556	1390	2400
	0.3	548	-	-
	0.3	553	-	2640
	0.6	583	1375	2710
	0.6	575	-	2720
	0.6	573	-	2720
<p>VI</p> 	0.1	526	1300	2340
	0.1	-	1390	-
	0.2	546	1130	-
	0.3	556	-	2630
	0.6	579	-	-
	0.6	590	-	-
	0.6	581	-	-
<p>VII</p> 	0.1	556	1326	2458
	0.1	563		
	0.1	567	1373	2436
	0.1		1385	2413
	0.1	565	-	
	0.4	613	-	2646
	0.4	623	-	2636

Вещество	Давление, МПа.	Температура поверхности, T _s , К	Температура первого пламени T ₁ , К	Максимальная температура T _{max} , К
	0.4	610	-	2646
	0.5	625	-	2689
	0.5	615	-	
	0.6	639	-	2612
	0.6	626	-	2654
	0.6	632	-	2703
<p style="text-align: center;">IX</p> 	0.1	692	-	2293
	0.1	688	-	-
	0.1	699	-	2344
	0.1	697	-	2350
	0.2	713	-	2345
	0.2	718	-	2501
	0.2	722	-	2304
	0.3	737	-	2514

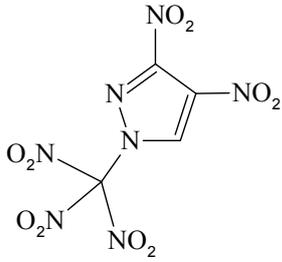
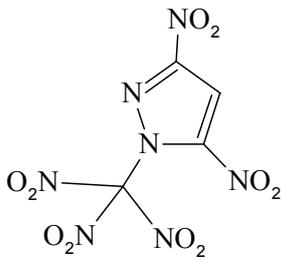
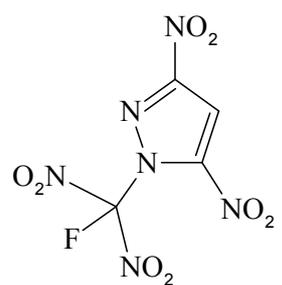
4.4.3 Исследование термического распада с помощью ДСК

Для исследования термического разложения на микрокалориметре DTAS-3000 были взяты все вещества. Навеска веществ составляла 2 - 10 мг. Скорость нагрева составляла: 2, 4, 8, 16, 32 °С/мин.

В результате обработки термограмм были получены температуры эндо- и экзо-максимумов (T_{эндо}, T_{макс}), а также тепловые эффекты плавления и экзотермического разложения веществ. Результаты обработки ДСК-термограмм для всех исследуемых веществ представлены в Табл. 4.14 и Табл. 4.15.

Также термическая стабильность вещества VII исследовалась в микрокалориметре DSC 822e Mettler Toledo. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин.

Табл. 4.14 Температуры положения эндо- и экзо-максимумов, тепловые эффекты, полученные обработкой ДСК-термограмм при различных скоростях нагрева для соединений V – VIII

Вещество	Скорость нагрева, °С/мин	T _{эндо} , °С	T _{макс} , °С	Q _{пл.} , Дж/Г	Q _{экзо.} , Дж/Г
<p>V</p> 	2	79.9	150	59.2	1032
	4	81.6	155	47.9	1048
	8	-	165	-	960
	16	-	171	-	915
	32	-	181	-	298
<p>VI</p> 	2	81.9	152	58.8	1107
	2	81.6	150	44.5	498
	4	82.4	160	71.5	1325
	4	82.6	158	66.8	695
	8	-	163	-	415
	16	-	172	-	381
	32	-	182	-	273
<p>VII</p> 	2	92.6	201	75.2	412
	2	93.8	208	69.6	410
	4	93.4	218	57.0	656
	8	94.1	227	44.3	531
	16	-	236	-	696
	32	-	245	-	195
<p>VIII</p>	2	-	133	-	2282
	4	-	137	-	3343
	8	-	142	-	1023

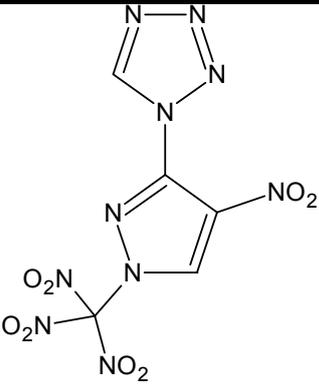
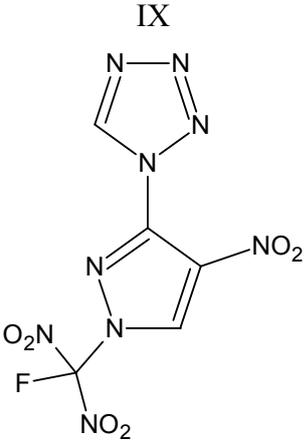
Вещество	Скорость нагрева, °С/мин	T _{эндо} , °С	T _{мах} , °С	Q _{пл.} , Дж/г	Q _{экзо.} , Дж/г
	16	-	148	-	2536
	32	-	157	-	3280

Табл. 4.15 Температуры положения эндо- и экзо-максимумов, тепловые эффекты, полученные обработкой ДСК-термограмм при различных скоростях нагрева для соединения IX

Вещество	Скорость нагрева, °С/мин	T _{эндо} , °С	T _{мах1} , °С	T _{мах2} , °С	Q _{эндо1.} , Дж/г	Q _{эндо2.} , Дж/г	Q _{экзо1.} , Дж/г	Q _{экзо2.} , Дж/г
IX 	2	111	132	204	96		1161	2147
	4	111	138	212	111		1210	1925
	8	111	146	223	98		805	1408
	16	112	154	233	158		1215	2235
	32	-	163	241	-		5421	

4.4.4 Исследование термического разложения манометрическим методом.

В Табл. 4.16 представлены навески вещества и температура проведения опыта.

Табл. 4.16 Условия проведения экспериментов для вещества V-IX

Вещество	T, °C	m, мг	m/V, г/см ³	V _г , см ³ /г	моль/моль
V	100	6.3	1·10 ⁻³	105.7	1.45
	110	8	1·10 ⁻³	234.7	3.22
	120	7.3	1·10 ⁻³	288.5	3.95
	130	9	1·10 ⁻³	292.1	4.00
	200*	-	1·10 ⁻³	454.6	6.23
VI	100	8.8	1·10 ⁻³	82.1	1.12
	110	10.5	1·10 ⁻³	204.5	2.66
	120	9.6	9·10 ⁻⁴	243.5	3.16
	130	10	1·10 ⁻³	270.8	3.52
VII	150	7.7	1·10 ⁻³	48.8	0.61
	160	7.6	1·10 ⁻³	95.8	1.19
	170	9.9	1·10 ⁻³	246.5	3.08
	180	8.1	1·10 ⁻³	300.3	3.75
	190	8.3	1·10 ⁻³	376.5	4.71
VIII	90	10.2	1·10 ⁻³	62.4	0.92
	100	9.9	1·10 ⁻³	284.9	4.20
	110	10.1	1·10 ⁻³	368.3	5.43
	120	9.4	1·10 ⁻³	362.1	5.33
IX	100	9.4	1·10 ⁻³	53.2	0.72
	105	9.7	1·10 ⁻³	80.7	1.09
	110	1.2	1·10 ⁻⁴	77.5	1.05
	120	10.1	1·10 ⁻³	76.3	1.03
	180**	-		345.2	5.09

* Поскольку в опытах наблюдалось неполное газовыделение, опыт при 130 °C был продолжен при 200 °C.

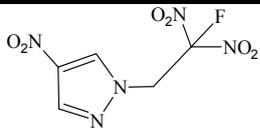
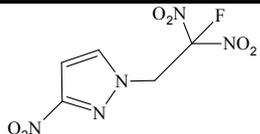
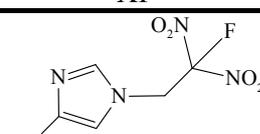
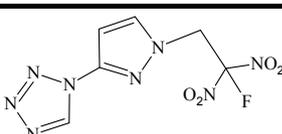
**Поскольку в опытах наблюдалось неполное газовыделение, опыт при 120 °C был продолжен при 180 °C

4.5 Изомерные фтординитроэтилен диазолаы

4.5.1 Исследование скорости горения в стационарных условиях

В стационарных условиях исследовалась зависимость скоростей горения всех веществ в диапазоне давлений 0.1 – 10.1 МПа. Результаты экспериментов представлены в Табл. 4.17.

Табл. 4.17 Законы горения исследованных веществ

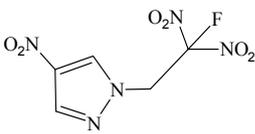
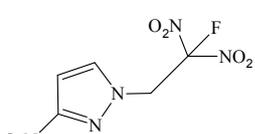
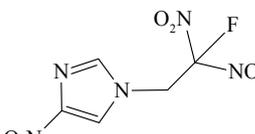
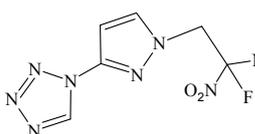
Вещество	U _{0.1} , мм/с	U _{10.1} , мм/с	Интервал давления, МПа	Закон горения U=B·p ^v , мм/с	
				B	v
 X	0.21*	6.86	0.8 – 10.1	1.24	0.76
 XI	-	6.6	0.1 – 10.1	1.17	0.75
 XII	0.17*	8.01	0.3 – 10.1	1.21	0.8
 XIII	0.86	39.27*	0.1-2.1	5.83	0.83

* Данное значение получено экстраполяцией

4.5.2 Исследование распределения температуры в волне горения

Исследования распределения температуры в волне горения проводились с соединениями X, XI, XII в диапазоне давлений 0.1 – 2 МПа. Характерные температуры в волне горения, полученные обработкой температурных профилей, сведены в Табл. 4.18.

Табл. 4.18 Характерные температуры в волне горения исследуемых соединений

Вещество	Давление, МПа.	Температура поверхности, T_s , К	Температура первого пламени T_1 , К	Максимальная температура T_{max} , К
<p>X</p> 	1.1	634	1400	2157
	2.1	643	1280	2286
	2.1	727	1390	2310
	2.1	712	-	2330
<p>XI</p> 	0.9	581	-	2273
	1.1	635	-	2307
	1.6	609	-	2301
	2.1	661	-	2296
<p>XII</p> 	0.3	516	604	766
	0.3	501	642	726
	0.6	547	821	1102
	0.6	606	821	1100
	1.1	444	774	1210
	1.1	421	867	1200
	1.1	409	824	1212
<p>XIII</p> 	0.1	550	-	1060
	0.3	511	-	1094
	0.6	501	-	1111
	2.1	-	-	1264

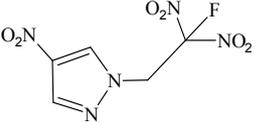
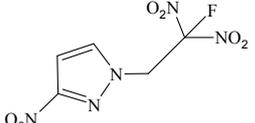
4.5.3 Исследование термического распада с помощью ДСК

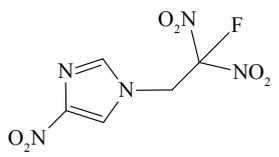
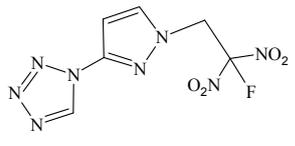
Для исследования термического разложения на микрокалориметре DTAS-3000 были взяты все вещества. Навеска веществ составляла 2 - 10 мг. Скорость нагрева составляла: 2, 4, 8, 16, 32 °С/мин.

В результате обработки термограмм были получены температуры эндо- и экзо-максимумов ($T_{\text{эндо}}$, $T_{\text{макс}}$), а также тепловые эффекты плавления и экзотермического разложения веществ. Результаты обработки ДСК-термограмм для всех исследуемых веществ представлены в Табл. 4.19.

Также термическая стабильность вещества X, XI, XIII исследовалась в микрокалориметре DSC 822e Mettler Toledo. Скорость нагрева составляла 10°С/мин.

Табл. 4.19 Температуры положения эндо- и экзо-максимумов, тепловые эффекты, полученные обработкой ДСК-термограмм при различных скоростях нагрева для соединений X – XIII.

Вещество	Скорость нагрева, °С/мин	$T_{\text{эндо}}$, °С	$T_{\text{макс}}$, °С	$Q_{\text{пл.}}$, Дж/г	$Q_{\text{экзо.}}$, Дж/г
<p>X</p> 	2	79.9	150	59.2	1032
	4	81.6	155	47.9	1048
	8	-	165	-	960
	16	-	171	-	915
	32	-	181	-	298
<p>XI</p> 	2	82.4	160	71.5	1325
	4	82.6	158	66.8	695
	8	-	163	-	415
	16	-	172	-	381
	32	-	182	-	273
<p>XII</p>	2	93.8	201	69.6	410
	4	93.4	217	57.0	656
	8	94.1	230	44.3	531

Вещество	Скорость нагрева, °С/мин	T _{эндо} , °С	T _{мах} , °С	Q _{пл.} , Дж/г	Q _{экзо.} , Дж/г
	16	-	244	-	696
	32	-	263	-	195
<p style="text-align: center;">XIII</p> 	2	-	233	-	2282
	4	-	242	-	3343
	8	-	251	-	1023
	16	-	260	-	2536
	32	-	274	-	3280

4.5.4 Исследование термического разложения манометрическим методом.

В Табл. 4.20 представлены навески вещества и температура проведения опыта.

Табл. 4.20 Условия проведения экспериментов для вещества X

Вещества	T, °С	m, мг	m/V, г/см ³	V _г , см ³ /г	МОЛЬ/МОЛЬ
X	200	9.5	1·10 ⁻³	403	3.62
	210	9.4	1·10 ⁻³	382	3.43
	220	9.7	1·10 ⁻³	391	3.51
	225	9.3	1·10 ⁻³	386	3.47
XI	190	8.8	1.10 ⁻³	-	-
	200	9.5	1.10 ⁻³	362	4.10
	210	9.6	1.10 ⁻³	393	4.45
	220	9.7	1.10 ⁻³	408	4.62

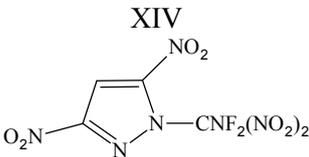
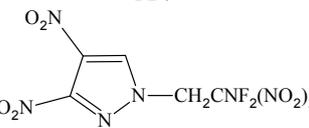
Вещества	T, °C	m, мг	m/V, г/см ³	V _г , см ³ /г	МОЛЬ/МОЛЬ
XII	160	9.5	1.10 ⁻³	344	3.90
	170	9.7	1.10 ⁻³	359	4.07
	180	9.4	1.10 ⁻³	402	4.56
	190	9.6	1.10 ⁻³	388	4.40
XIII	130	10.9	1.10 ⁻³	21	0.7
	140	7.6	1.10 ⁻³	164	2.9
	150	10.0	1.10 ⁻³	199	3.9
	160	10.3	1.10 ⁻³	270	4.2
	170	10.6	1.10 ⁻³	293	4.4

4.6 Дифтораминдинитрометил азолы

4.6.1 Исследование скорости горения в стационарных условиях

В стационарных условиях исследовалась зависимость скоростей горения всех веществ в диапазоне давлений 0.1 – 10.1 МПа. Результаты экспериментов представлены в Табл. 4.21.

Табл. 4.21 Законы горения исследованных веществ

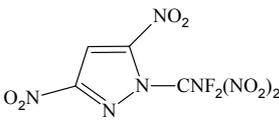
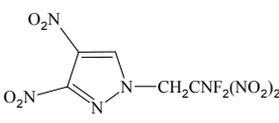
Вещество	U _{0.1} , мм/с	U _{5.1} , мм/с	Интервал давления, МПа	Закон горения U=B·p ^v , мм/с	
				B	v
<p>XIV</p> 	1.4	43.2	0.05 – 5.1	10.42	0.87
<p>XV</p> 	1.15	33*	0.1 – 3.1	8.1	0.87

* Данное значение получено экстраполяцией

4.6.2 Исследование закономерностей распределения температуры в волне горения

Исследования распределения температуры в волне горения проводились с соединениями XIV в диапазоне давлений 0.1 – 0.3 МПа. Характерные температуры в волне горения, полученные обработкой температурных профилей, сведены в Табл. 4.22.

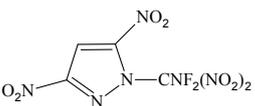
Табл. 4.22 Характерные температуры в волне горения исследуемых соединений

Вещество	Давление, МПа	Температура поверхности, T_s , К	Температура первого пламени T_1 , К	Максимальная температура T_{max} , К
<p>XIV</p> 	0.1	548	-	
	0.1	558	-	-
	0.1	543	1370	2610
	0.2	569	1380	2630
	0.2	573		2555
	0.2	579	1380	2740
	0.3	600	-	2725
	0.3	602	-	2750
	0.3	596	-	2575
<p>XV</p> 	0.1	552	-	2465
	0.2	576	-	2570
	0.3	591	-	2565

4.6.3 Исследование термического распада с помощью ДСК

Для исследования термического разложения на микрокалориметре DTAS-3000 были взяты все вещества. Навеска веществ составляла 2 - 10 мг. Скорость нагрева составляла: 2, 4, 8, 16, 32 °С/мин.

Табл. 4.23 Температуры положения эндо- и экзо-максимумов, тепловые эффекты, полученные обработкой ДСК-термограмм при различных скоростях нагрева для соединений XIV.

Вещество	Скорость нагрева, °С/мин	$T_{\text{эндо}}$, °С		$T_{\text{макс}}$, °С		$Q_{\text{пл1}}, Q_{\text{пл2}}$ Дж/г		$Q_{\text{экзо1}}, Q_{\text{экзо2}}$ Дж/г	
		$T_{\text{эндо1}}$	$T_{\text{эндо2}}$	$T_{\text{макс1}}$	$T_{\text{макс2}}$	$Q_{\text{пл1}}$	$Q_{\text{пл2}}$	$Q_{\text{экзо1}}$	$Q_{\text{экзо2}}$
<p>XIV</p> 	2	37	44	125	203	9.0	61.9	757	-
	4	37	44	132	212	5.4	56.2	720	426
	8	38	47	142	230	-	58.8	720	668
	16	-	50	142	230	-	60.7	720	675
	32	-	-	159	251	-	-	-	-

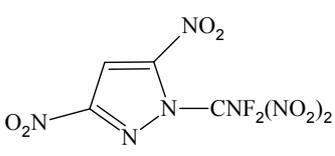
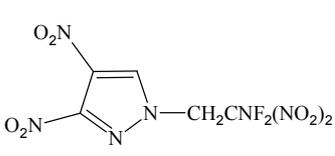
В результате обработки термограмм были получены температуры эндо- и экзо-максимумов ($T_{\text{эндо}}$, $T_{\text{макс}}$), а также тепловые эффекты плавления и экзотермического разложения веществ. Результаты обработки ДСК-термограмм для всех исследуемых веществ представлены в Табл. 4.23.

Также термическая стабильность вещества XIV исследовалась в микрокалориметре DSC 822e Mettler Toledo. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин.

4.6.4 Исследование термического разложения манометрическим методом.

В Табл. 4.24 представлены навески вещества и температура проведения опыта.

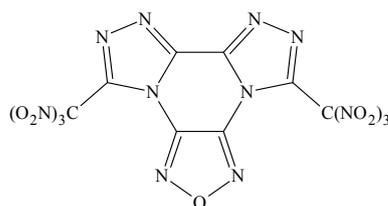
Табл. 4.24 Условия проведения экспериментов для вещества XIV, XV

Вещество	T, °C	m, мг	m/V, г/см ³	V _г , см ³ /г	МОЛЬ/МОЛЬ
<p>XIV</p> 	70	9.8	1·10 ⁻³	39.3	0.55
	80	8.5	1·10 ⁻³	105.0	1.47
	90	8.8	1·10 ⁻³	135.7	1.90
	95	8.4	1·10 ⁻³	164.18	2.29
	100	7.4	1·10 ⁻³	191.6	2.68
<p>XV</p> 	120	8.8	1·10 ⁻³	52.5	0.71
	130	9.5	1·10 ⁻³	126.5	1.72
	140	-	-	-	-
	150	9.7	1·10 ⁻³	281.4	3.83
	160	8.9	1·10 ⁻³	314.8	4.91

5 Обсуждение результатов

5.1 Термическая стабильность и механизм горения 4,9-бис(тринитрометил)-1,2,4-триазоло[3,4-d]-1,2,4-триазоло[3,4-f]фуразано[3,4-b]пиразина

4,9-Бис(тринитрометил)-1,2,4-триазоло[3,4-d]-1,2,4-триазоло[3,4-f] фуразано[3,4-b]пиразин (**I**) – это уникальное тетрациклическое соединение, содержащее в своем составе два триазольных, пиразиновый и фуразановый циклы. Эти циклы приносят положительный вклад в энтальпию образования соединения, делая его привлекательным с точки зрения создания энергетического материала. Однако содержание кислорода незначительно, и структурных возможностей для введения кислородсодержащих эксплозифорных групп немного – только положения 4 и 9. Наибольшее содержание активного кислорода можно ввести в молекулу с помощью тринитрометильной группировки:



Соединение **I** было получено Хисамутдиновым Г.К. с соавторами довольно давно [110], но его термические свойства и закономерности горения не были исследованы. Несмотря на наличие 4-х аннелированных гетероциклов **I** имеет относительно невысокую температуру плавления T_m 128°C. Расчетная скорость детонации (D) при плотности монокристалла 1.895 г/см³ составляет ~ 8.75 км/с (немного меньше, чем известное ВВ октоген (HMX), $D = 9.1$ км/с). Высокая скорость детонации обусловлена высокой положительной энтальпией образования 168 ккал/моль или 336 ккал/кг [108] и хорошим соотношением окислитель/горючее (0.812).

Высокие энергетические параметры делают это соединение привлекательным в качестве компонента твердого ракетного топлива. Удельный импульс чистого **I** очень высок (265.9 с при $R_k/P_a = 7/0.1$). Поскольку **I**

представляет собой соединение, не содержащее водорода, оптимально использовать его со связующим, таким как НТРВ или GАР [111]. Расчет состава I с GАР (80/20) дает значение удельного импульса 254.95 с (7/0.1).

5.1.1 Исследование закономерностей термического распада

ДСК термограммы I демонстрируют один резкий экзотермический эффект в интервале 143-174°C при скорости нагрева 2-32°C/мин (Рис. 5.1). Тепловой эффект этой стадии мал – всего 536 кДж/кг (128 кал/г).

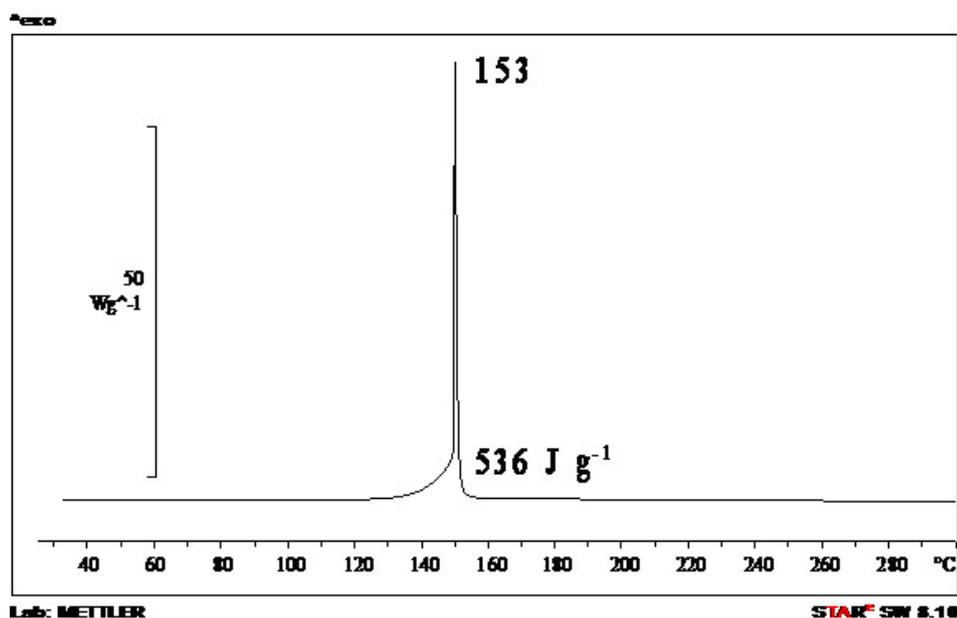


Рис. 5.1 Диаграмма ДСК для I при скорости нагрева 10 °C/мин

Кинетические параметры термического разложения I были вычислены с помощью уравнения Киссинджера [112]. По методу Киссенджера, используя температуры положения максимумов экзо-пиков (T_{max}), были построены зависимости обратной температуры от значения u/T_{max}^2 , найден $tg(\alpha)$ угла наклона и далее были получены константы скорости разложения в предположении

первого порядка реакции: $k = \left[\frac{u}{T_{max}^2 \cdot tg\alpha} \right]$, где k – константа скорости разложения (c^{-1}); u – скорость нагрева вещества (К/с); T_{max} – температура максима экзо-пика (К). Кинетические параметры термического разложения I описываются в предположении реакции первого порядка следующим уравнением: $k(c^{-1}) = 10^{14.2} \cdot \exp(-133400/RT)$.

Эксперименты по термическому разложению **I** в изотермических условиях проводили в стеклянных манометрах компенсационного типа (манометр Бурдона) в интервале температур 100-120°C. Типичные кривые выделения газа при разложении **I** ($m/V \sim 10^{-3}$ г/см³) представлены на Рис. 5.2. Полное разложение **I** дает 285 см³ или 6.4 молей газов с моля исходного соединения. После распада сосуд Бурдона заполнен бурыми газами (NO₂). Охлаждение газов до комнатных температур приводит к конденсации 12% (~ 0.7 моль/моль) газов.

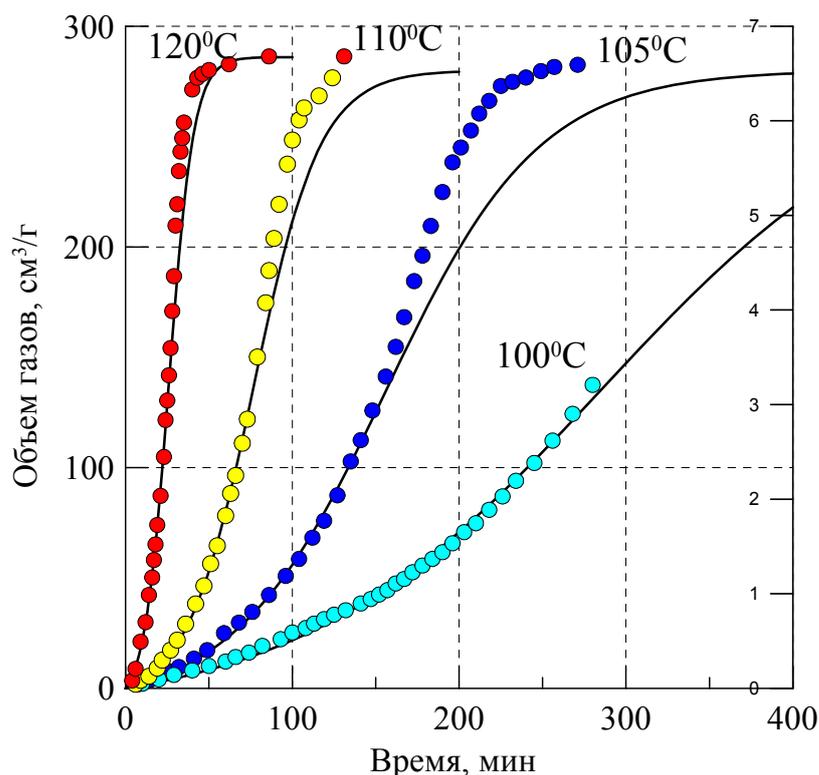


Рис. 5.2 Выделение газообразных продуктов разложения **I** при различных температурах. Точки - экспериментальные данные, линии - описание по модели автокатализа первого порядка.

Так как скорость выделения газа увеличивается во времени, константы скорости были рассчитаны с использованием модели реакции первого порядка с самоускорением [113]. В координатах Аррениуса 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. Как видно из Рис. 5.3, кинетические данные, полученные в неизотермических условиях (ДСК) 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 и, скорее всего, самоускорение обусловлено подплавлением вещества. В пользу этого предположения говорит и близость кинетических данных самоускорения k_2 и распада близкого по структуре 4 тринитрометил-2-метил-1,2,3-триазола в жидком состоянии [49] (Рис. 5.3).

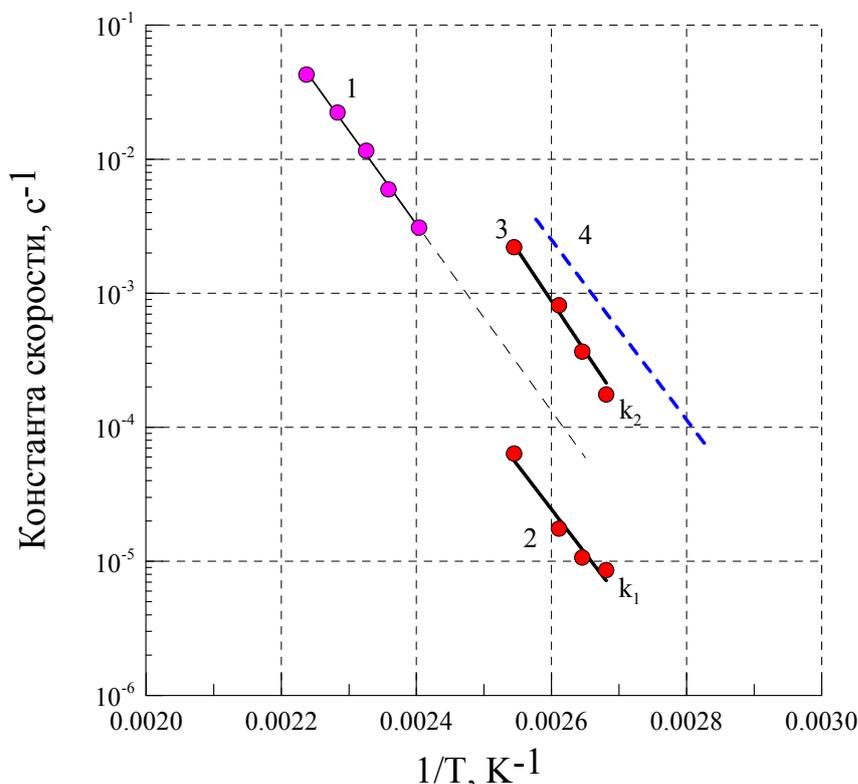


Рис. 5.3 Сравнение констант скорости разложения соединения I в неизотермических (1) и изотермических (2,3) условиях и 4 тринитрометил-2-метил-1,2,3-триазола в жидком состоянии (4 [49])

5.1.2 Исследование закономерностей горения

Соединение I в виде зарядов, запрессованных в 4 мм акриловые трубки, сгорает без светящегося пламени при атмосферном давлении, образуя обильные белые пары. При повышении давления до 0.3 МПа появляется светящееся пламя, а образование конденсированных продуктов горения не наблюдается. Скорость горения в интервале 0.3-10.1 МПа растет с давлением как u (мм/с) = $6.7p^{0.85}$ (Рис. 5.4). Как следует из сравнения зависимостей скорости горения от давления, соединение I превосходит по скорости горения НМХ и даже CL-20.

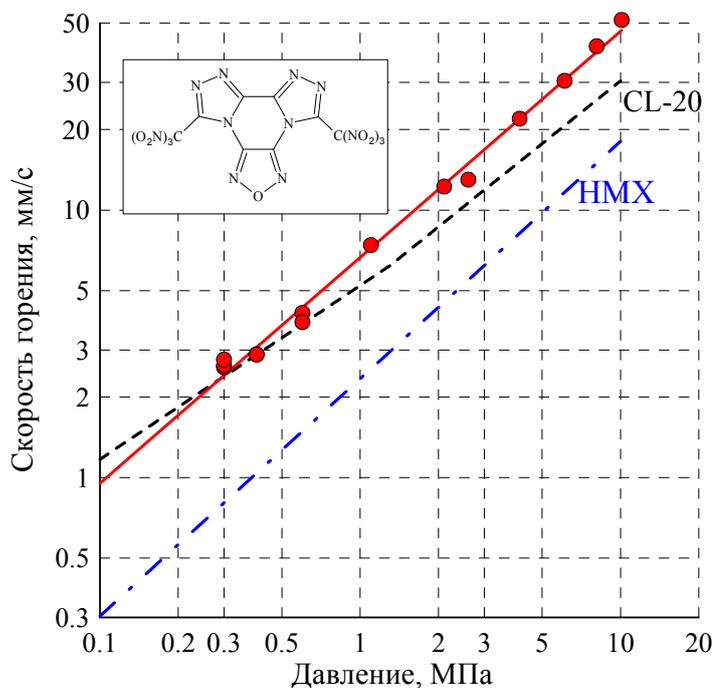


Рис. 5.4 Зависимости скорости горения исследуемого вещества **I** от давления

Распределение температуры в волне горения **I** было получено при давлении 0.1, 0.3, 0.4 и 0.6 МПа с помощью тонких вольфрам-рениевых термопар (Рис. 5.5). Профили температуры показывают двухступенчатую структуру пламени: низкотемпературное пламя, наблюдаемое при атмосферном давлении, и высокотемпературное пламя, которое загорается с некоторой задержкой.

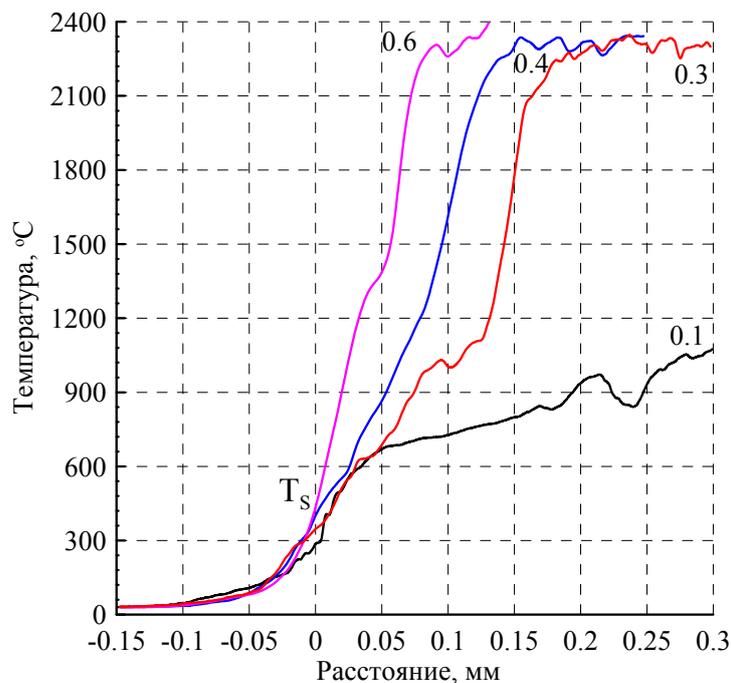


Рис. 5.5 Сравнение типичных температурных профилей **I** при 0.1, 0.3, 0.4 и 0.6 МПа.

Профили температуры в непосредственной близости от поверхности горения при атмосферном давлении показывают излом в интервале температур 142-160 °С, что, вероятно, связано с плавлением **I**. Температура поверхности хорошо определяется на профилях только при атмосферном давлении; при более высоких давлениях температуру поверхности установить сложнее. Тем не менее, температуры поверхности, полученные при различных давлениях (Рис. 5.6), в координатах P от T_S^{-1} ($\ln(p) = 14.13 - 7915/T$) позволяют оценить энтальпию испарения (L_v) в 65.8 кДж/моль (15.7 ккал/моль). 3,4-Бис(3-нитрофуразан-4-ил)фуроксан (DNTF), состоящий из двух фуразановых и одного фуроксанового цикла, имеет близкую энтальпию испарения (69.0 кДж/моль или 16.5 ккал/моль). Найденная зависимость позволяет рассчитать температуру кипения **I** при атмосферном давлении как 286°С.

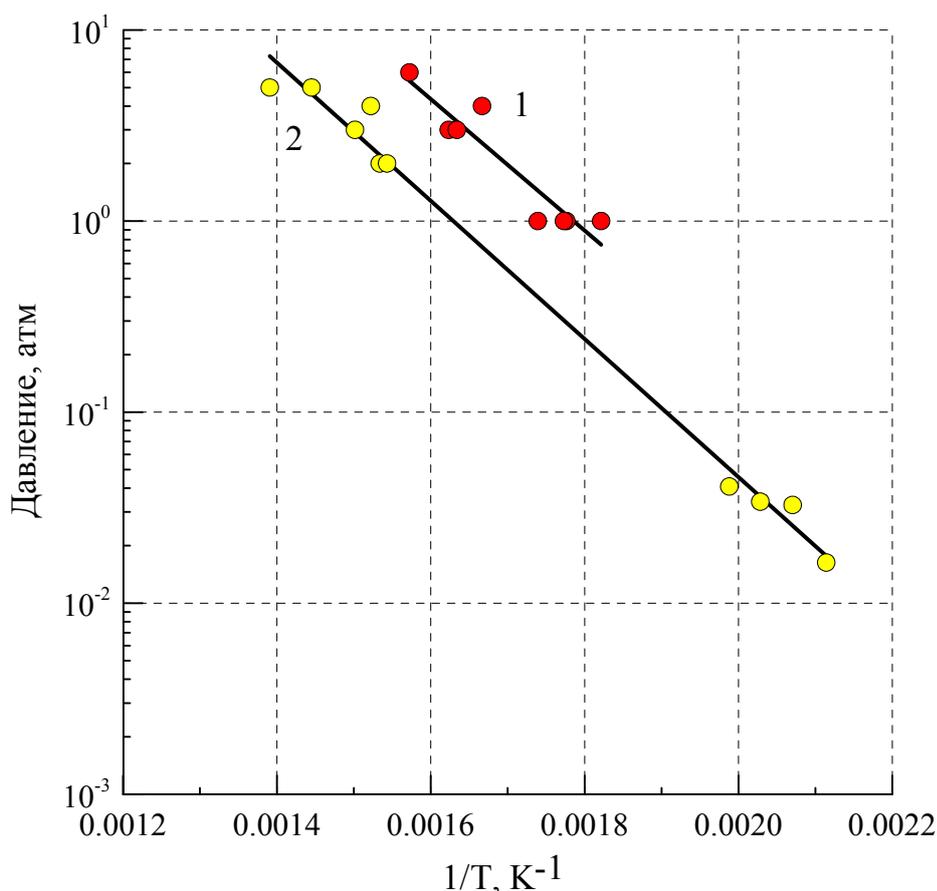


Рис. 5.6 Сравнение зависимостей температуры поверхности от давления для **I** (1) и DNTF (2).

Как видно из Рис. 5.5 на профиле при 0.1 МПа между поверхностью и газовым пламенем наблюдается участок, на котором температура растет очень

слабо, а, следовательно, теплоприход из газовой фазы отсутствует. Это указывает на ведущую роль реакций в конденсированной фазе в формировании скорости горения I. Появление высокотемпературного газового пламени при 0.3-0.4 МПа приводит к исчезновению горизонтального участка на профилях, однако тепловой поток из газовой зоны, $q = \lambda \cdot \varphi$, составляет всего 54-63 Дж/см²с (13-15 кал/см²с).

С учетом скорости горения, количество тепла, поступающего в к-фазу, $Q_g = \frac{q}{r_b \rho}$, незначительно (117-138 Дж/г или 28-33 кал/г). В то же время на прогрев конденсированной фазы и плавление $Q_{need} = c_p(T_s - T_0) + L_m$ при этих давлениях необходимо 494-514 Дж/г (118-123 кал/г). Следовательно, и при более высоких давлениях скорость горения контролируется тепловыделением в конденсированной фазе, теплоприход из газовой фазы тратится в основном на испарение неразложившегося в конденсированной фазе вещества.

Исходя из температуры пламени непосредственно над поверхностью при атмосферном давлении (630-690°C), тепловой эффект реакции, определяющей скорость горения, составляет 883-970 Дж/г (211-232 кал/г). Это несколько выше, чем тепловой эффект предложенной выше реакции разложения тринитрометильной группы. Очевидно, что при более высоких температурах в волне горения распад затрагивает и гетероциклическую систему. Необходимо отметить, что указанный тепловой эффект реакции обеспечивает прогрев до температуры поверхности и плавление I во всем исследованном интервале давлений.

Константы скорости ведущей реакции при горении I можно получить, используя к-фазную модель горения Зельдовича [114] и экспериментальные скорости горения и температуры поверхности:

$$u_m = \sqrt{\frac{2\rho^2 \chi Q_c}{c_p(T_s - T_0 + L_m / c_p)^2} \left(\frac{RT_s^2}{E_a}\right) \cdot A \cdot e^{-E/RT_s}}$$

где c_p , ρ , χ – теплоёмкость, плотность и температуропроводность конденсированной фазы, T_s и Q_c – температура поверхности и тепловой эффект, E_a

и A – энергия активации и предэкспоненциальный множитель ведущей химической реакции в конденсированной фазе. Выражение $T_s - T_0 + L_m / c_p$ учитывает нагревание конденсированной фазы от начальной температуры до температуры поверхности T_s , а также плавление (L_m теплота плавления).

Сравнение полученных констант скоростей ведущей реакции горения с константами скорости разложения **I** показано на Рис. 5.7. Как видно из рисунка, кинетические параметры, полученные из модели горения k_{br} , находятся в хорошем согласии с константами скорости реакции самоускорения (k_2), определенными в изотермических условиях при более низких температурах. Как уже отмечалось выше, константы скорости k_2 характеризуют распад **I** в жидком состоянии. Полученные в широком температурном интервале (100-560°C) кинетические параметры разложения **I** в жидком состоянии, предэкспонент $10^{12.95}$ и энергия активации 118.4 кДж/моль (28.3 ккал/моль), близки к параметрам, найденным для реакции разложения тринитрометильных производных азолов [49].

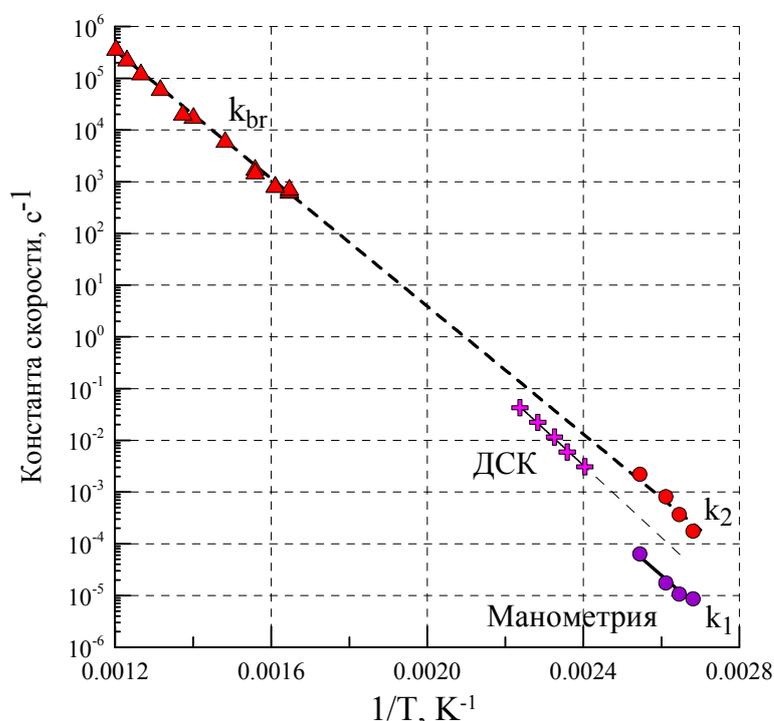
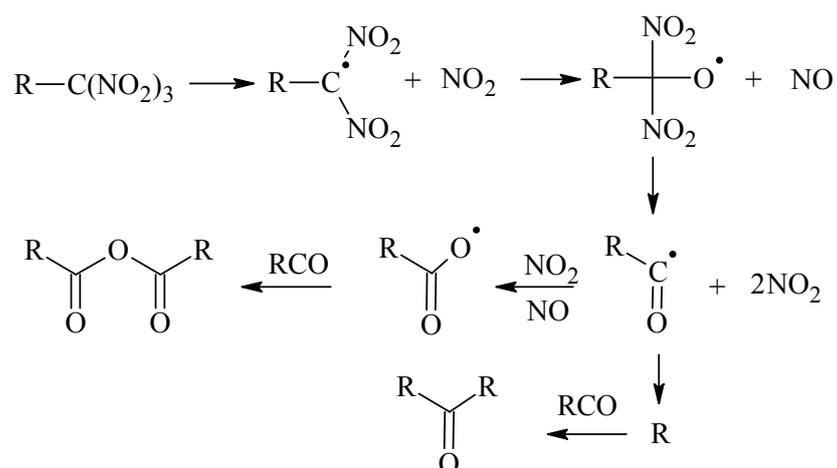


Рис. 5.7 Сравнение констант скорости ведущей реакции горения (k_{br} , точки и пунктирная линия) и констант скорости разложения **I** в изотермических (k_1 и k_2) условиях.

5.1.3 Механизм распада соединения I

Остаток после разложения соединения I представляет собой желтоватое сыпучее вещество, признаки ожигения появляются в опытах при 120°C. В ИК-спектре остатка есть широкие полосы поглощения в области валентных колебаний ОН-связей (3000-3600 см⁻¹), сильная полоса поглощения при 1750 см⁻¹, характерная для валентных колебаний С=О в карбоновых кислотах и полосы поглощения, которые характеризуют триазольные и фуразановые циклы. В масс-спектре остатка наблюдается молекулярный пик 202 у.е., что соответствует 1,2,4-триазоло[3,4-d]-1,2,4-триазоло[3,4-e]фуразано[3,4-b]пиазину.

Ранее предполагалась [49], что распад тринитрометильной группы приводит к образованию соответствующего нитропроизводного. Однако, наши исследования позволяют предположить, что механизм термического разложения тринитрометильного азола можно описать следующими реакциями:

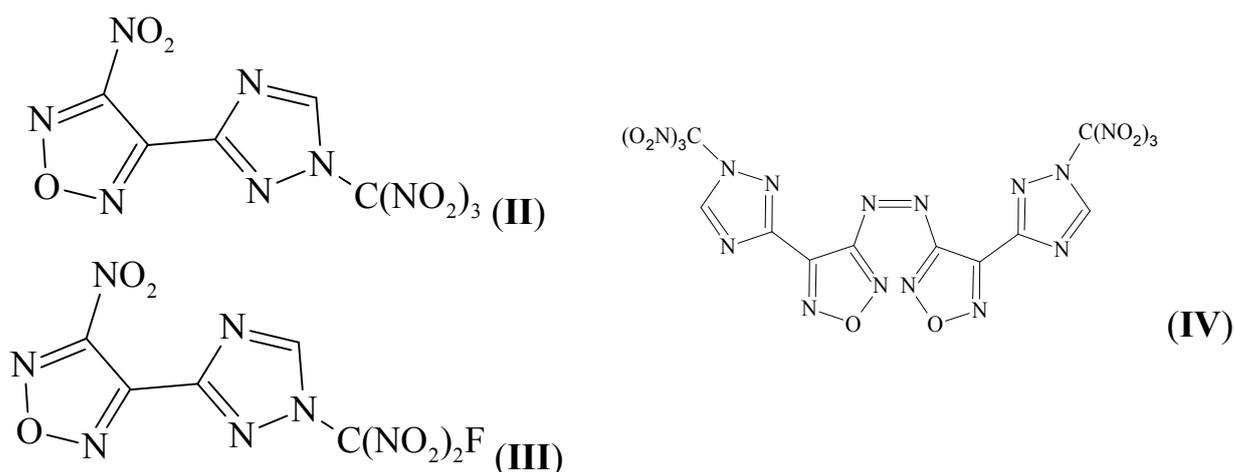


Предлагаемая схема распада предполагает выделение 3 молей газообразных продуктов на одну разлагающуюся тринитрометильную группу, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Подтверждением схемы является зафиксированный в масс-спектре 1,2,4-триазоло[3,4-d]-1,2,4-триазоло[3,4-f]фуразано[3,4-b]пиазин, который образуется в результате разрушения ангидридной группировки или карбоксильной группы при электронном ударе. Расчетная теплота реакции разложения I до ангидрида, 3 молей NO₂, 3 молей NO составляет ~586 кДж/кг (140 кал/г), что близко к тепловому эффекту разложения I в ДСК.

5.2 Механизм горения и термического распада N-замещенных фуразанотриазолов

Синтезируя и исследуя различные комбинации гетероциклов, исследователи столкнулись с негативным влиянием кислого N-H протона в триазолах и пиразолах. Это привело к развитию методологии N-функционализации N-H азолов. В ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН синтезировали новые энергетические материалы на основе триазольных циклов, содержащие полинитроалкильные группировки. Введение фрагментов, богатых нитрогруппами, улучшает кислородный баланс и плотность соединения, что, в свою очередь, повышает энергетические характеристики. Термостабильность сильно нитрированной молекулы может быть увеличена путем замены нитрогруппы тринитрометильного фрагмента атомом фтора. Как уже отмечалось, при таком превращении ухудшается кислородный баланс энергоемкого соединения, однако фторсоединения представляют интерес как компоненты ракетных топлив, содержащих алюминий [115].

В данной работе было исследовано термическая стабильность и закономерности горения новых богатых кислородом гетероциклических структур, содержащих фуразановый и триазольные циклы:



N-Тринитрометилтриазол II, содержащий в качестве заместителя нитрофуразановый фрагмент, имеет хороший кислородный баланс (0.857), положительную энтальпию образования 74.6 ккал/моль (оценка по аддитивной схеме) и высокую плотность (1.892 г/см³ при комнатной температуре). В заряде с

максимальной плотностью это вещество будет иметь скорость детонации ~ 8.8 км/с (у НМХ 9.1 км/с) и давление детонации (37 ГПа). Фтординитроаналог **III** имеет также положительную энтальпию образования ~16 ккал/моль и высокую плотность 1.901 г/см³. Такие параметры позволяют рассчитывать на скорость детонации 8.3 км/с и давление детонации 31 ГПа. Азосоединение **IV** является мощным взрывчатым веществом. Расчетная скорость и давление детонации при плотности 1,84 г/см³ составляют 8,6 км/с и 35,5 ГПа. Высокая скорость детонации обусловлена высокой положительной энтальпией образования (409 кДж/моль) и хорошим кислородным балансом.

Высокие энергетические параметры и низкие температуры плавления этих веществ (60-61°C у **II** и 62-63°C у **III**) позволяют рассматривать их как возможные пластификаторы твердых ракетных топлив [116,117,118].

5.2.1 Исследование термического распада

Дифференциально-сканирующую калориметрию соединений **II**, **III** и **IV** проводили в диапазоне температур 25—300°C с помощью термического анализатора DSC 822e Mettler Toledo или микрокалориметра DTAS-1300 при различных скоростях нагрева и массе навесок 1-3 мг.

ДСК термограммы **II** демонстрируют один эндотермический пик при 58.5-61°C ($L_m = 79.5$ Дж/г или 5.8 ккал/моль) и многостадийный распад при температурах свыше 150°C. Основной экзотермический эффект наблюдается в интервале 150-182°C при скорости нагрева 2-32°C/мин (Рис. 5.8). Тепловой эффект этой стадии мал – всего 654 кДж/кг (156 кал/г) в колпачках с отверстием и 980 кДж/кг (234 кал/г) в герметически закрытых колпачках.

Согласно данным ТГА потеря веса на первой стадии составляет 42.9%, что неплохо согласуется с полным «отгоранием» тринитрометильной группировки с образованием С=О мостика (41.1%). При дальнейшем нагреве остаток теряет в две стадии 27.5 и 12.9 % массы, оставляя в колпачке 16.7%.

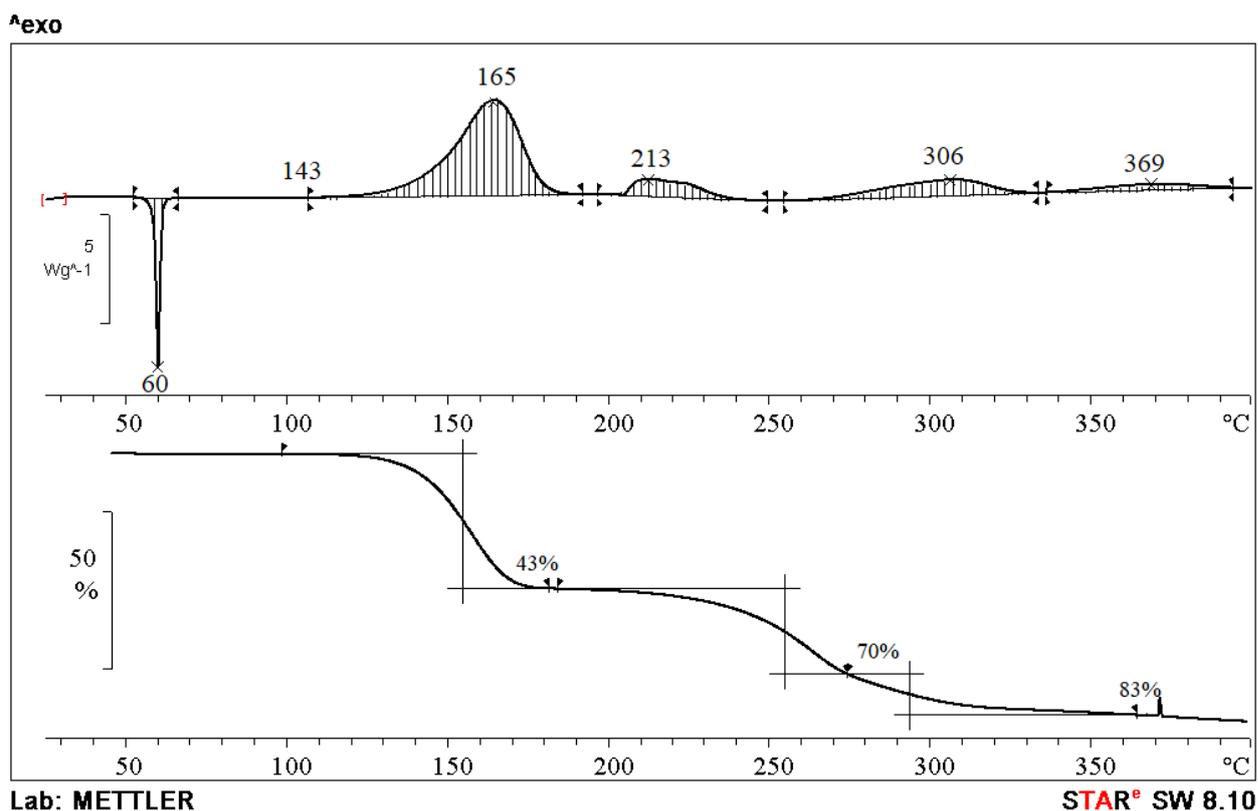


Рис. 5.8 Диаграмма ТГ и ДСК для II при скорости нагрева 10°C/мин

Фтординитропроизводное III также как и II является легкоплавким веществом ($T_m = 63^\circ\text{C}$). Однако летучесть при введении атома фтора значительно увеличилась и ДСК термограммы соединения III в колпачках с отверстием наряду с эндотермическим пиком плавления (90.2 Дж/г или 7.1 ккал/моль) демонстрируют слабые экзотермические эффекты при температурах выше 210°C (Рис. 5.9). В герметически закрытых колпачках наблюдается один экзотермический эффект в интервале 209-232°C при скорости нагрева 2-32°C/мин. Тепловой эффект этой стадии в герметически закрытых колпачках всего 665 кДж/кг (158 кал/г). О высокой летучести соединения III свидетельствуют и данные ТГА: в интервале 130-210°C еще до начала разложения вещество полностью испаряется.

Азосоединение IV разлагается до плавления. Термограмма ДСК азосоединения IV в колпачках с отверстием показывает экзотермические пики при 167 и 305°C (10 град/мин)(Рис. 5.10). Тепловые эффекты составляют 481 кДж/кг (115 кал/г) на первой стадии и 713 кДж/кг (170 кал/г) на второй стадии. Азосоединение IV в герметически закрытых колпачках разлагается в одну стадию

в диапазоне 158-182°C в зависимости от скорости нагрева и тепловой эффект этой стадии составляет 1085 кДж/кг (258 кал/г).

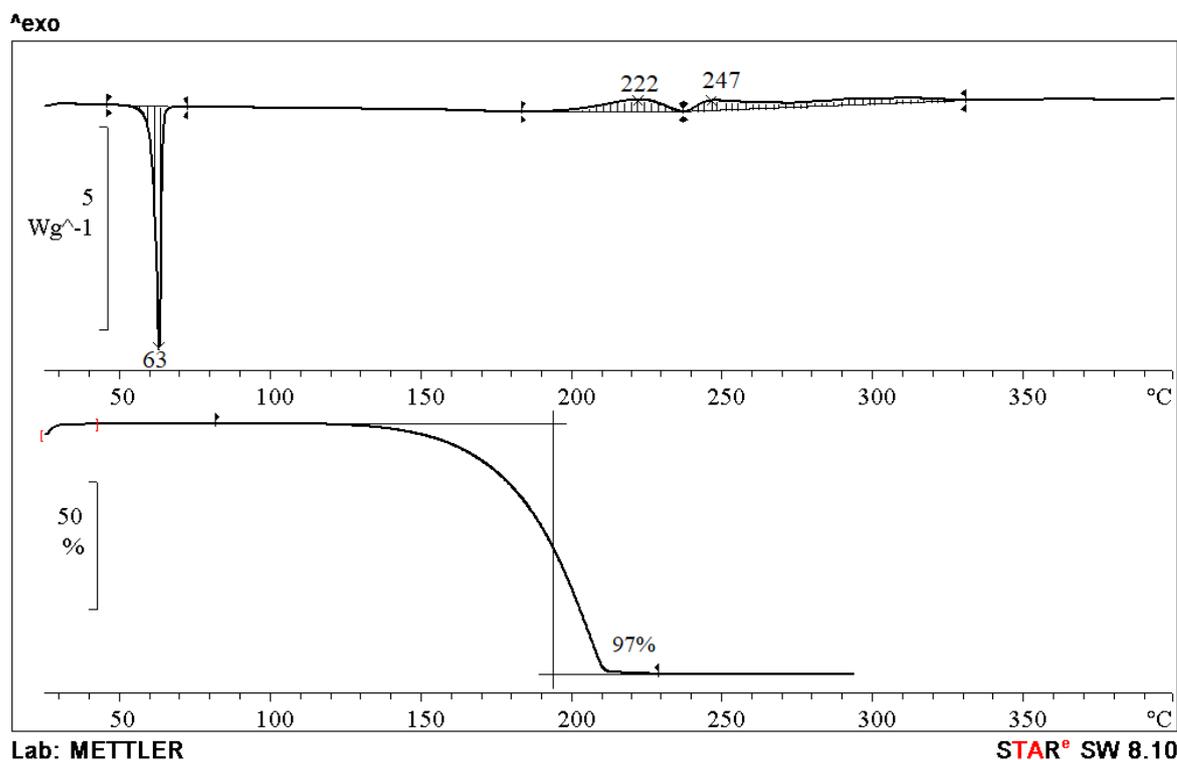


Рис. 5.9 Диаграмма ТГ и ДСК для III при скорости нагрева 10°C/мин

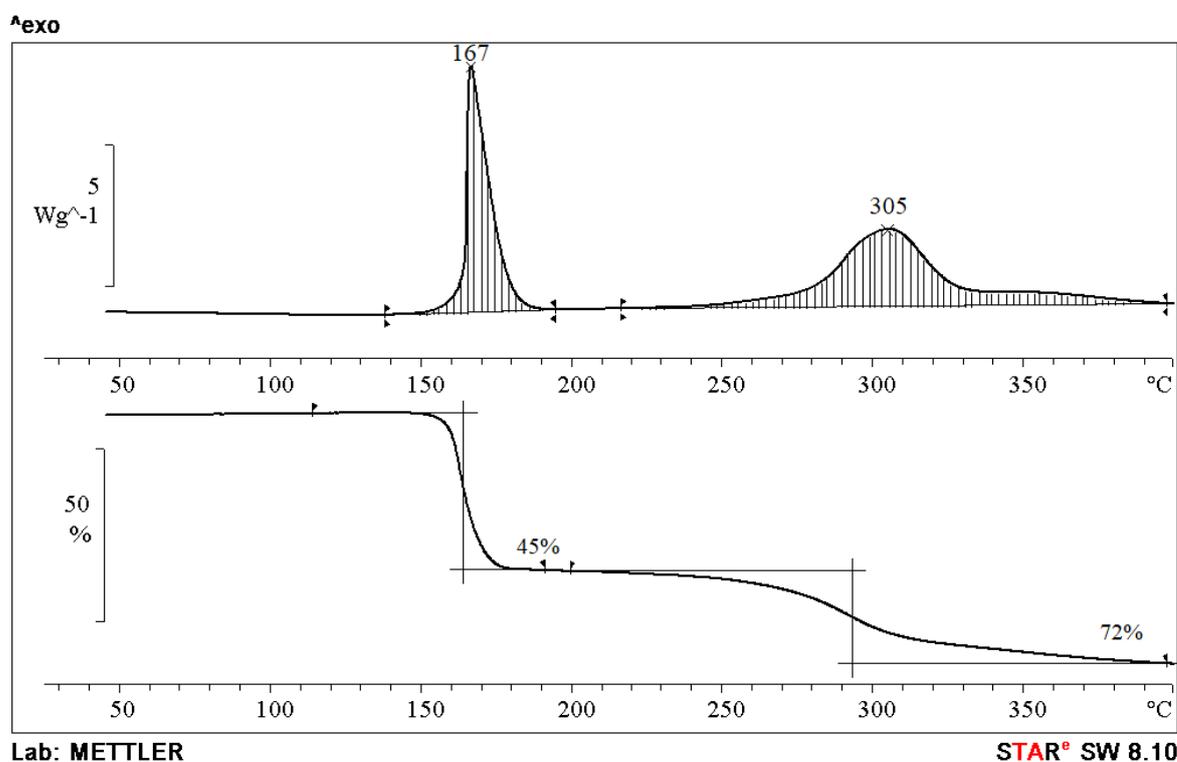


Рис. 5.10 Диаграмма ТГ и ДСК для IV при скорости нагрева 10°C/мин

Отметим, что второй пик разложения азосоединения IV близок по к

температуре разложения диаминоазофуразана 327 °С [119], начальная стадия разложения которого включает разрыв связи С-N между фуразановым циклом и азогруппой [120]. Согласно данным ТГА потеря веса на первой стадии составляет 45.1%, что хорошо согласуется с полным «отгоранием» двух тринитрометильных группировок с образованием С=О мостика (45.6%). На следующей стадии потеря массы составляет 26.5%, что хорошо согласуется с потерей азо группы и нитрильных фрагментов из фуразановых циклов (24.7%).

Кинетические параметры термического разложения **II**, **III**, и **IV** были вычислены с помощью уравнения Киссинджера, в предположении реакции первого порядка. Результаты представлены в Табл. 5.1.

Табл. 5.1 Результаты исследования ДСК для соединений **II**, **III** и **IV**

Скорость нагрева (°С /мин)	Максимальная температура (°С) и константа скорости (с ⁻¹) для исследованных соединений					
	II		III		IV	
	T_{max}	$k \cdot 10^2$	T_{max}	$k \cdot 10^2$	T_{max}	$k \cdot 10^2$
2	150	0.28	210	0.24	158	0.39
4	155	0.56	217	0.47	163	0.77
8	163	1.07	229	0.9	169	1.51
16	172	2.07	237	1.76	173	2.97
32	182	3.96	-	-	182	5.72

Эксперименты по термическому разложению **II** в изотермических условиях проводили в стеклянных манометрах компенсационного типа (манометр Бурдона) в интервале температур 90-130°С. Кривые выделения газа при разложении **II** ($m/V = 10^{-3}$ г/см³) представлены на Рис. 5.11. Распад подчиняется первому порядку до больших глубин разложения, полное разложение **II** дает 236 см³/г или 3.5 молей газов с моля исходного соединения. Охлаждение газов до комнатных температур приводит к конденсации 12% (~0.4 моль/моль) газов.

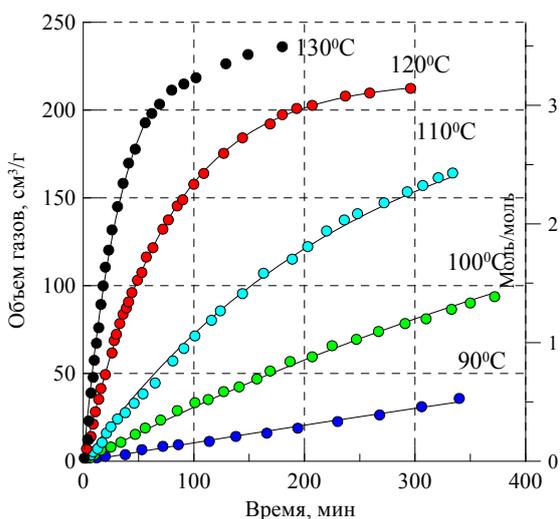


Рис. 5.11 Выделение газообразных продуктов разложения **II** при различных температурах. Точки - экспериментальные данные, линии - описание по модели автокатализа первого порядка.

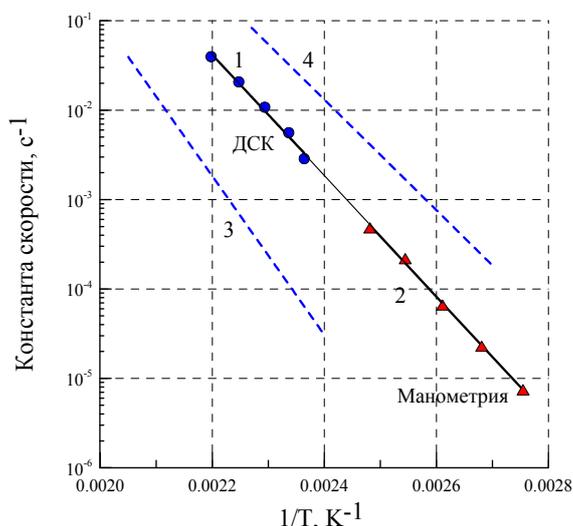


Рис. 5.12 Сравнение констант скорости разложения соединения **II** в различных условиях, нитроглицерина (3) [121], описание по модели автокатализа соединения **I** (4).

Константы скорости, полученные как в изотермических условиях с помощью манометрической методики, так и в неизотермических условиях с помощью ДСК хорошо ложатся на одну прямую, описываемую уравнением $k(c^{-1}) = 10^{13.5} \cdot \exp(-30960/T)$. Как видно из Рис. 5.12 стабильность N-тринитрометильного производного **II** выше, чем стабильность ранее исследованного С-тринитрометильного производного **I**, однако ниже стабильности нитроглицерина [121].

Эксперименты по термическому разложению соединения **III** в изотермических условиях проводили в интервале температур 170-200°C. Распад **III** ($m/V = 10^{-3}$ г/см³) подчиняется первому порядку до больших глубин разложения, полное разложение дает 356 см³/г или 4.8 молей газов с моля исходного соединения (Рис. 5.13). Охлаждение газов до комнатных температур приводит к конденсации 15% (~0.7 моль/моль) газов. Конденсированный остаток представляет собой практически прозрачный затвердевший расплав.

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. 5.14). Замена одной

нитрогруппы в тринитрометильном заместителе на фтор приводит к заметному увеличению термостабильности, при этом возрастает и энергия активации до $E_a = 143-153$ кДж/моль (35-36 ккал/моль).

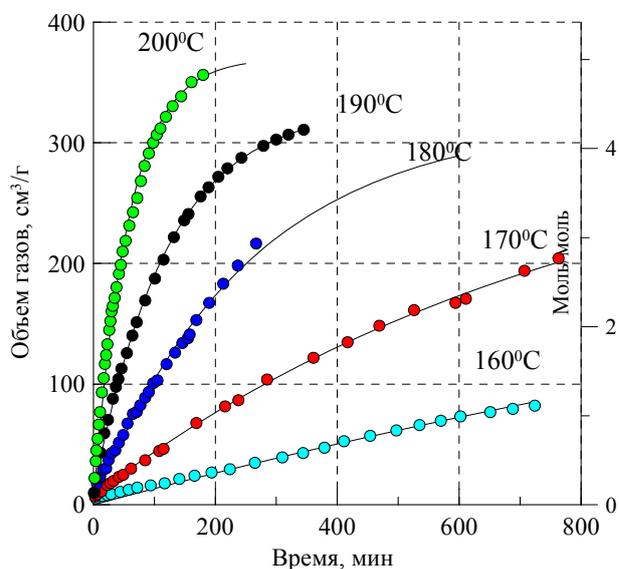


Рис. 5.13 Выделение газообразных продуктов разложения **III** при различных температурах. Точки - экспериментальные данные, линии - описание по модели автокатализа первого порядка.

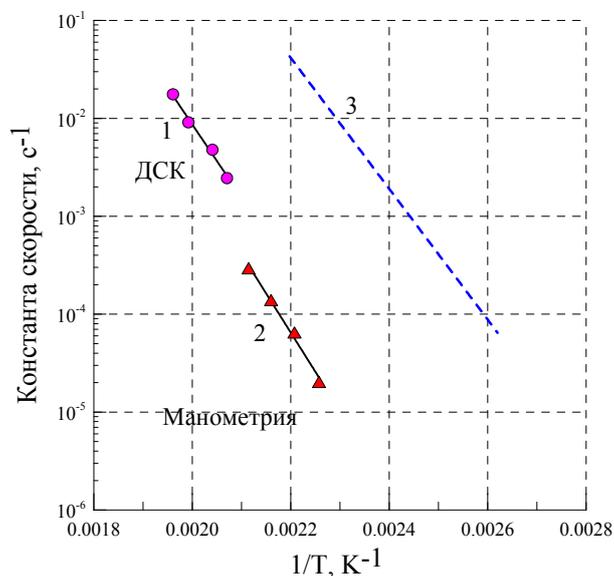


Рис. 5.14 Сравнение констант скорости разложения соединения **III** в неизоотермических (1) и изотермических (2) условиях и соединения **II** (3).

Разложение азосоединения **IV**, содержащего две N-тринитрометильной группы, приводит к образованию двойного количества молей газов (7 моль/моль или 270 см³/г) по сравнению с **II** (Рис. 5.15). Охлаждение газов до комнатных температур приводит к конденсации 17% (~ 1.2 моль/моль) газов.

Поскольку объем газа при разложении соединения **IV** в интервале температур 115-140°C увеличивается во времени, константы скорости рассчитывались с использованием модели реакции первого порядка с самоускорением. Разложение подчиняется этой модели только до половины степени конверсии. В координатах Аррениуса наши экспериментальные результаты для соединения **IV** можно описать следующими уравнениями:

$$k_1 (c^{-1}) = 9.8 \cdot 10^{20} \cdot \exp(-23741/T)$$

$$k_2 (c^{-1}) = 5.5 \cdot 10^{22} \cdot \exp(-24719/T)$$

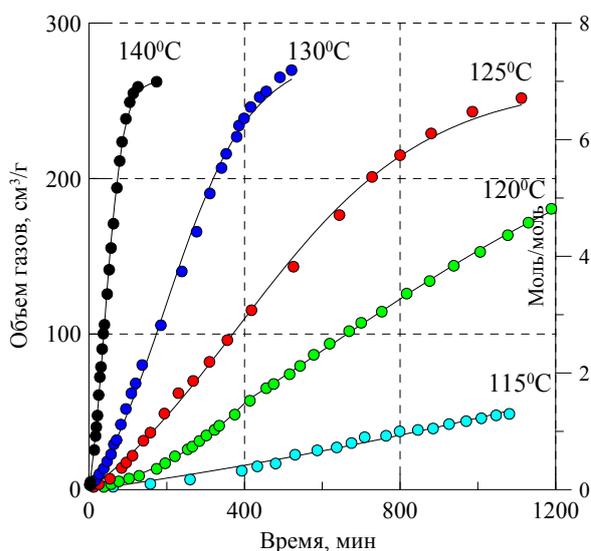


Рис. 5.15 Выделение газообразных продуктов разложения **IV** при различных температурах. Точки – экспериментальные данные, линии – описание по модели автокатализа первого порядка.

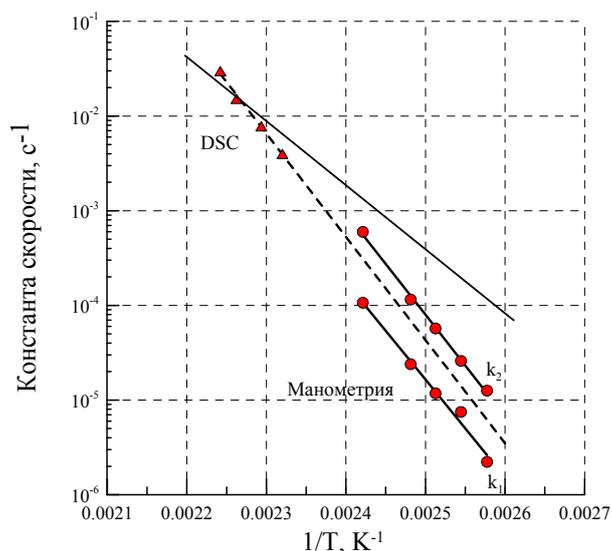


Рис. 5.16 Сравнение констант скорости разложения соединения **IV** в неизотермических (ДСК) и изотермических (манометрия) условиях. Линия- константы разложения **II**.

Как видно из Рис. 5.16, кинетические данные, полученные в неизотермических условиях (ДСК) являются усреднением констант автокаталитического процесса и их следует рассматривать как формальные. Разница в скоростях начальной стадии k_1 и самоускорения k_2 составляет всего 5-8 раз и, скорее всего, самоускорение обусловлено подплавлением вещества.

Соединение **II** является наименее термостабильным из всех исследованных фуразанотриазолов. Энергия активации реакции разложения **II** также заметно меньше и составляет всего 129.5 кДж/моль (30.4 ккал/моль). Соединения **II** и **IV** обладают практически одинаковой термостабильностью при высоких температурах (Рис. 5.16). Однако при низких температурах, начальная стадия разложения соединения **IV** имеет значительно более низкие скорости из-за высокой энергии активации $E_a = 184.2$ кДж/моль (43.96 ккал/моль).

5.2.2 Исследование закономерностей горения

Эксперименты по горению проводились в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1.5 литра в интервале давлений 0.1 – 10 МПа в атмосфере азота. Заряды готовились прессованием в плексигласовые трубки диаметром 4 мм

тонко измельченного вещества **III** до плотности прессования 1.7 г/см^3 (0.89 от максимальной плотности). При поджигании зарядов соединения **II** в трубках происходили взрывы, поэтому горение этого соединения исследовали в зарядах в виде хорошо пропрессованных пластинок толщиной 1 мм, шириной 2 мм и высотой 8-10 мм и плотностью 1.74 г/см^3 (0.92 от максимальной плотности).

Соединение **II** в виде зарядов из тонких пластинок, погруженных в эпоксидную смолу, начинает гореть с 4 атмосфер. Горение сопровождается ярким пламенем, зависимость скорости горения от давления описывается законом $u (\text{мм/с}) = 4.7P^{0.91}$ в интервале давлений 0.4-10 МПа (Рис. 5.17).

Соединение **III** в виде зарядов, запрессованных в 4 мм акриловые трубки (плотность запрессовки 1.6 г/см^3), начинает гореть уже при атмосферном давлении ярким светящимся пламенем. При давлении свыше 3 МПа заряды в трубках взрываются, что связано с относительно невысокой плотностью прессования и переходом горения на конвективный режим. Зависимость скорости горения от давления описывается законом $u (\text{мм/с}) = 3.2P^{0.85}$ в интервале давлений 0.1-3.0 МПа (Рис. 5.17).

Соединение **IV** в виде зарядов, запрессованных в 4 мм акриловые трубки, начинает гореть при атмосферном давлении ярким светящимся пламенем, и соединение обычно горит во всех исследованных интервалах давления. Плотность прессования для **IV** 1.79 г/см^3 (0.95 от максимальной плотности). Зависимость скорости горения от давления описывается законом $u (\text{мм/с}) = 8.5P^{0.76}$ в интервале давлений 0.3-10 МПа (Рис. 5.18).

Все соединения имеют одинаковые показатели давления (ν) в законе скорости горения $u = Bp^\nu$ (0.85-0.92). Скорость горения наиболее быстро горящего соединения **IV** (52.1 мм/с при 10 МПа) почти в 2 раза выше скорости горения соединения **III** (25.5 мм/с при 10 МПа). Скорость горения соединения **IV** выше, чем у типичных нитраминных взрывчатых веществ НМХ (18 мм/с [122]) и гексанитрогексазаизовюртцитана (CL-20, 30 мм/с [123,124]) при аналогичном

давлении. Кроме того, скорость горения соединения **IV** выше, чем у 3,3'-диамино-4,4'-азофуразана (DAAzF) [120] в 10-15 раз.

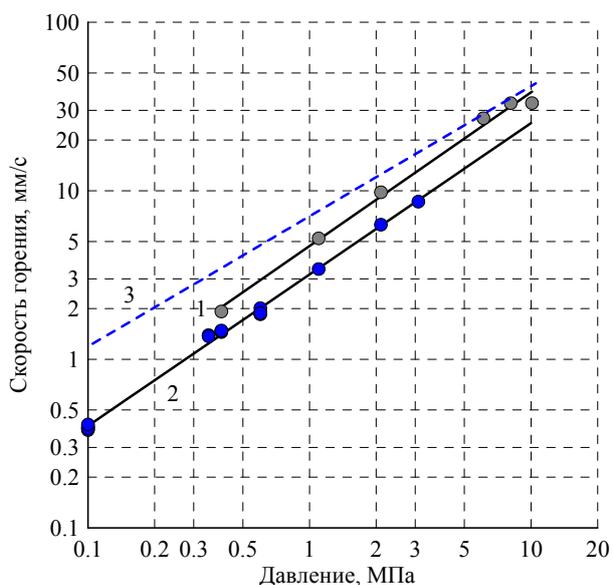


Рис. 5.17 Сравнение зависимости скорости горения от давления для соединений **II** (1), **III** (2) и нитроглицерина (3).

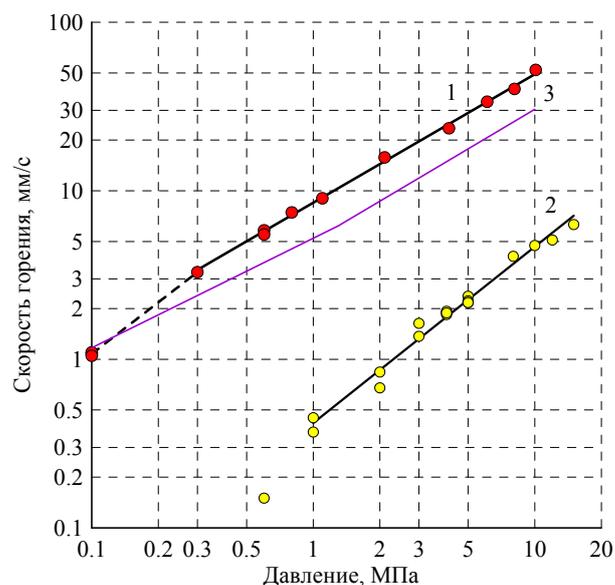


Рис. 5.18 Сравнение зависимости скорости горения от давления для соединений **III** (1) и 3,3'-диамино-4,4'-азофуразана (DAAzF) [120] (2) и CL-20 (3).

В работе с помощью тонких вольфрам-рениевых термопар было исследовано распределение температуры в волне горения соединений **III** и **IV** при давлениях 0.3-0.6 МПа. Характерные температурные профили представлены на Рис. 5.19, Рис. 5.20. Высокотемпературное пламя расположено на расстоянии 50-100 мкм над поверхностью горения уже при давлении 0.3-0.6 МПа. Разница между измеренной температурой пламени (2700 К) и адиабатической (3300 К), скорее всего, обусловлена потерями термопары на излучение. Профили при атмосферном давлении на нижнем пределе горения соединений **III** характеризуются небольшой температурой пламени и «залипанием» термопары, когда спай термопары удерживается в жидком слое силами поверхностного натяжения, а затем резко выбрасывается в газовую фазу. Полученный таким образом профиль позволяет определять T_S и T_f , а вот распределение температуры в газовой фазе записывается неправильно.

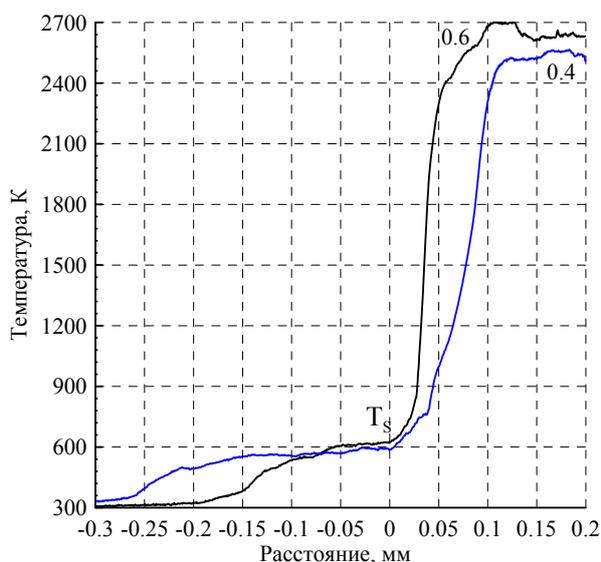


Рис. 5.19 Сравнение типичных температурных профилей при 0,4-0,6 МПа для соединений III.

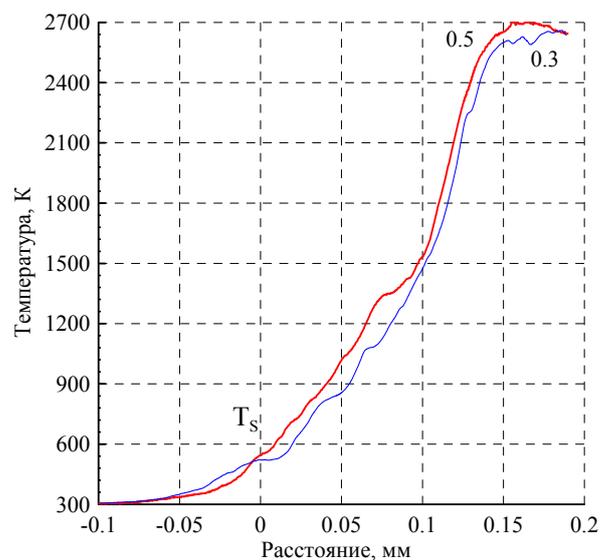


Рис. 5.20 Сравнение типичных температурных профилей при 0,3-0,5 МПа для соединений IV.

При горении энергетических соединений, конденсированная фаза (расплав) может нагреваться только до температуры испарения. При этом температура поверхности соответствует температуре кипения энергетического соединения при соответствующем давлении. Поэтому измерения термопарой распределения температуры в волне горения могут дать уникальные данные о зависимости температуры кипения от давления, где другие методы неприменимы. Сочетание экспериментальных данных о температуре поверхности и температурных зависимостей давлений паров позволяет описать зависимость температуры от давления в расширенном диапазоне давлений. В свою очередь, понимание взаимосвязи $T_s(p)$ необходимо для установления механизма горения энергетических соединений. Зная температуру поверхности и кинетику разложения, можно рассчитать глубину разложения в приповерхностном слое и, таким образом, установить влияние реакций в конденсированной фазе на процесс горения.

При разложении изучаемых веществ в манометре Бурдона было обнаружено, что при погружении манометра в нагретую баню даже в первые 2-4 минуты прогрева фиксируется определенное давление. Полагая, что это давление обусловлено, в первую очередь, давлением паров самих веществ, были построены

зависимости давления от температуры (Рис. 5.21). Температуры поверхности для соединения **III**, полученные при разных давлениях, попадают на зависимость $\ln(p) = -9500/T + 16.9$, экстраполированную в область высоких температур. Согласно этой зависимости энтальпия испарения (L_v) соединения **III** равна 79 кДж/моль (18.9 ккал/моль), а температура кипения - 290°C.

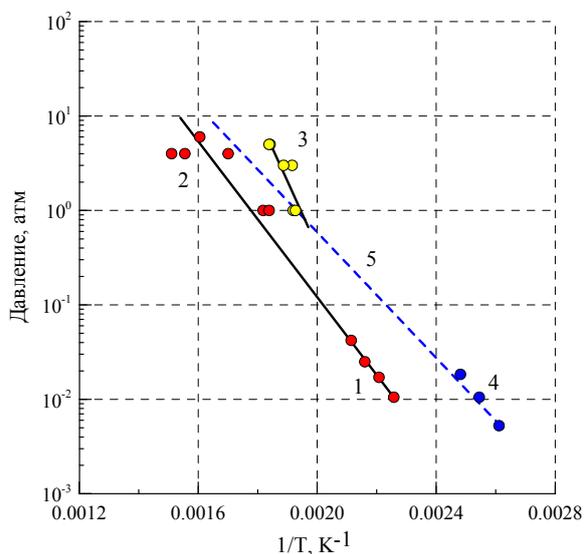


Рис. 5.21 Давление паров соединений **III** (1,2), **IV** (3) и **II** (4). (5)- расчетная зависимость $P(T_s)$.

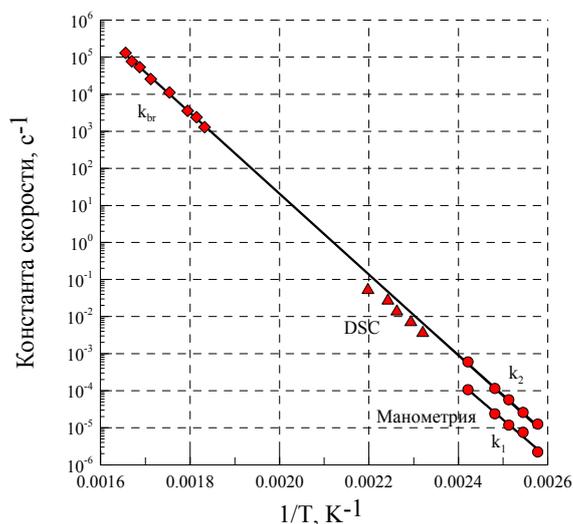


Рис. 5.22 Сравнение констант скорости ведущей реакции при горении соединения (k_{br}) и констант скорости **IV** в неизотермическом (ДСК) и изотермическом условиях (Манометрия).

Зная скорость горения вещества **III**, кинетику его разложения и зависимость температуры его кипения от давления, можно оценить глубину разложения этого вещества в расплаве при температуре поверхности. Такие расчеты дают в интервале давлений 0.3-10 МПа глубину распада соединения **III** от 7 до 10%, что недостаточно для прогрева вещества до температуры поверхности и плавления и, следовательно, указывают на газофазный (т.е. ведущая реакция горения расположена в газовой фазе) механизм горения.

Для соединения **II** термодинамические исследования не проводились, поскольку из-за плохой прессуемости горение вещества исследовалось в тонких пластинках. Однако, если принять начальное давление в манометре Бурдона за давление паров соединения **II**, то можно провести такие же расчеты и для этого вещества. Расчет дает глубину разложения при температуре поверхности в интервале давлений 0.1-

10 МПа более 50%, что даже при небольшом тепловом эффекте в конденсированной фазе (980 кДж/кг) обеспечивает прогрев вещества до температуры поверхности. Следовательно, несмотря на более низкую температуру поверхности по сравнению с фтординитроаналогом, соединение **II** горит по механизму с ведущей реакцией в конденсированной фазе (к-фазной модели) из-за более высокой скорости разложения.

По к-фазной модели горения [114], зная кинетику разложения можно найти температуры поверхности при различных давлениях, которые обеспечивают наблюдаемые скорости горения соединения **II**. Полученная зависимость $\ln(p) = 14.8 - 7660/T$, экстраполированная в область низких давлений, хорошо согласуется (Рис. 5.21) с давлением паров соединения **II**, полученной с помощью манометрической методики. Такое согласие подтверждает корректность сделанных выводов о механизме горения соединения **II**. Согласно этой зависимости энтальпия испарения (L_v) соединения **II** равна 64 кДж/моль (15.2 ккал/моль), а температура кипения - 244°C.

Давление паров соединений **IV** определялось только термодинамическим методом (Рис. 5.22). Полученные результаты могут быть описаны следующей зависимостью $\ln(p) = -15990/T + 31.1$. Согласно этой зависимости энтальпия испарения (L_v) соединения **IV** равна 132.9 кДж/моль (31.7 ккал/моль), а температура кипения - 241°C. Удивительно, что азосоединение, имеющее самую большую массу из исследованных фуразантриазолов, имеет такую невысокую температуру кипения. Однако отметим, что из-за высокой энтальпии кипения соединения **IV** его летучесть при комнатной и близкой к ней температурах будет очень низкой, что согласуется с данными ДСК и ТГ анализа.

Термодинамические исследования соединения **IV** показывают (Рис. 5.22), что при 0.3 МПа над поверхностью наблюдается участок (~10 мкм) на котором практически отсутствует подъем температуры, то есть газовое пламя возникает на некотором расстоянии от поверхности, что характерно для механизма горения конденсированной фазы [125]. При давлении 0.5 МПа над поверхностью

фиксируется градиент температуры $\varphi = 5 \cdot 10^4$ К/см, однако тепловой поток из газовой зоны, $q = \lambda \cdot \varphi$, составляет всего 5-10 кал/см²с. С учетом скорости горения, количество тепла, поступающего в к-фазу, $Q_g = \frac{q}{r_b \rho}$, незначительно (26-52 Дж/г или 6-12 кал/г). В то же время на прогрев конденсированной фазы и плавление $Q_{need} = c_p(T_s - T_0) + L_m$ при этом давлении необходимо 477 Дж/г (114 кал/г). Следовательно, и при более высоких давлениях скорость горения контролируется тепловыделением в конденсированной фазе, теплоприход из газовой фазы тратится в основном на испарение неразложившегося в конденсированной фазе вещества.

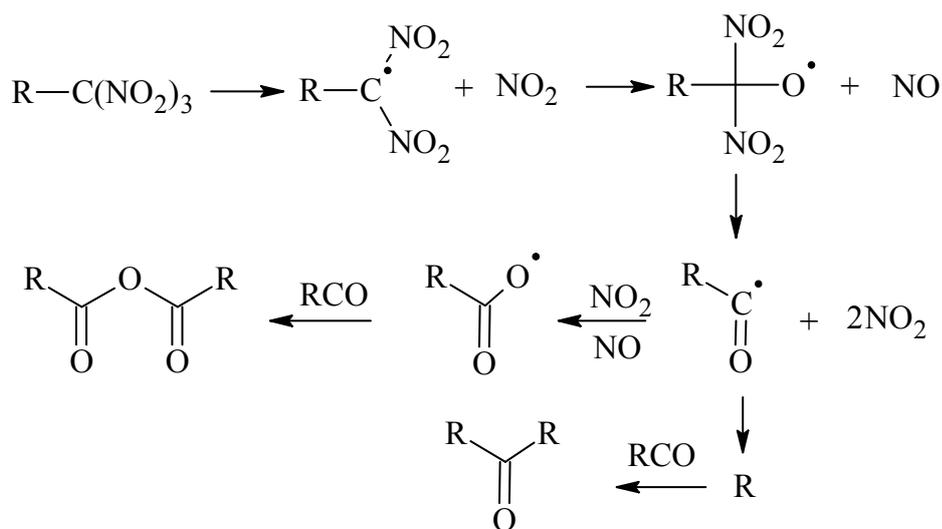
Константы скорости ведущей реакции при горении **IV** можно получить, используя к-фазную модель горения Зельдовича [114] и экспериментальные зависимости скорости горения и температуры поверхности от давления. При расчете использовали среднюю теплоемкость $c_p = 0.35$ кал/г·К и температуропроводность конденсированной фазы $\chi = 0.00106$ см²/с, определенную из термопарных измерений. За теплоту реакции ($Q = 365$ кал/г) принимали тепловой эффект быстрой стадии разложения, оцененный по температуре пламени (1300-1400 К).

Сравнение полученных констант скорости ведущей реакции горения **IV** $k(c^{-1}) = 1.4 \cdot 10^{23} \cdot \exp(-25125/T)$, $E_a = 208.8$ кДж/моль (49.9 ккал/моль) с константами скорости разложения приведено на Рис. 5.22. Как видно на Рис. 5.22, кинетика для **IV**, полученная из модели горения, хорошо согласуется с экспериментальными константами скорости реакции самоускорения (k_2), определенной в изотермических условиях при более низких температурах. Константы скорости реакции самоускорения (k_2) определяются разложением соединения **IV** в расплавленном состоянии. Таким образом, скорость горения соединения **IV** определяется его кинетикой разложения в расплаве при температуре поверхности.

5.2.3 Анализ продуктов разложения и механизм распада

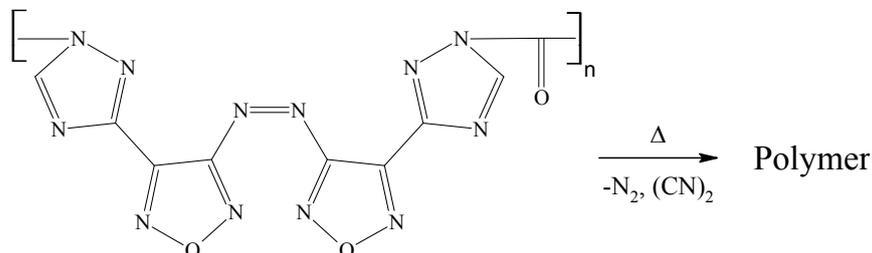
Во всех случаях после разложения соединений манометр Бурдона был заполнен коричневыми газами (NO₂). Конденсированные продукты разложения **II** и **IV** имеют желто-коричневый цвет. Инфракрасные спектры остатка демонстрируют интенсивные полосы поглощения групп NO₂ (1556, 1523, 137 см⁻¹), C-H (~ 3145 см⁻¹) и N-H (3440-3460 см⁻¹). Все это свидетельствует о том, что первая стадия разложения происходит без разрушения фуразановых и триазольных ядер. Механизм разложения с сохранением гетероциклического циклов подтверждается данными масс-спектропии продуктов разложения **II**, в которых обнаружено соединение с *m/z* = 182, что соответствует 3-(3-нитрофуразан-4-ил) -1,2, 4-триазолу.

Аналогично соединению **I** начальная стадия разложения соединений **II** и **IV** протекает по следующей схеме:

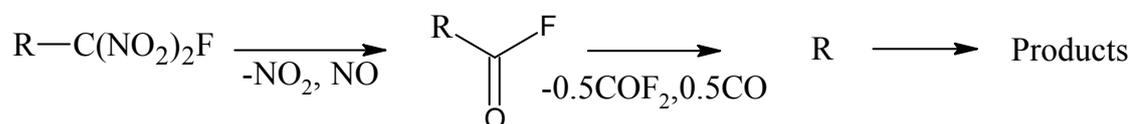


Предлагаемая схема распада предполагает выделение 3 молей газообразных продуктов на одну разлагающуюся тринитрометильную группу, что несколько ниже экспериментальных данных (3.5 молей/моля). Кажущееся завышение обусловлено давлением паров оставшегося после «отгорания» тринитрометильной группы фуразанотриазольного остова. Действительно, именно этот избыток (0.4-0.6 молей/моля) конденсируется при охлаждении газообразных продуктов, согласно вышеприведенной схеме не содержащих конденсирующихся газов.

На второй стадии разложения азосоединения **IV**, температура разложения близка к температуре разложения диаминоазофуразана 327°C (Рис. 5.10), начальная стадия разложения которого включает разрыв связи C-N между фуразановым циклом и азогруппой:



Фтординитрометильное соединение **III** разлагается похожим образом, но состав газообразных продуктов разложения отличается:

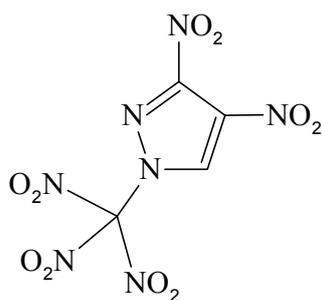


Поскольку в условиях манометрического метода выделяется 4.8 моль газообразных продуктов, можно предположить, что COF_2 реагирует со связью C – N в триазольном кольце, что приводит к образованию дополнительных газообразных молекул HF и CO.

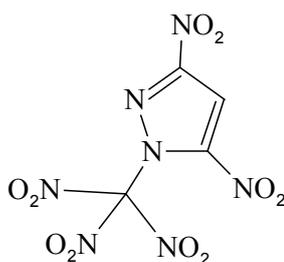
5.3 Термическая стабильность и закономерности горения богатых кислородом пиразолов

Новые стратегии создания богатых кислородом соединений представляют большой интерес для развития энергетических материалов. Динитропиразольный фрагмент стал довольно популярным строительным блоком, позволяющий получать на его основе термически стабильные и относительно малочувствительные к трению и удару энергетические материалы [126,127,128]. Наличие N-H связи обеспечивает возможность функционализации нитропиразолов. В настоящее время синтезирован ряд высокоэнергетических N-замещенных соединений, содержащих богатые кислородом нитрометильные группы [63,73].

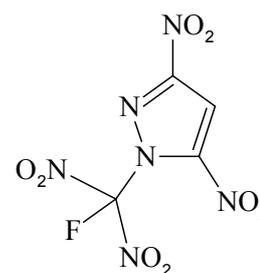
Для того, чтобы эффективно использовать эти соединения, необходимо знание их основных свойств, определяющих производительность и стабильность. С учетом этого в данной работе были исследованы термические свойства и горение двух изомерных динитропиразолов, N-тринитрометил-3,4-нитропиразола (V) и N-тринитро-метил-3,5-нитропиразола (VI) [73], а также N-фтординитрометил-3,5-нитропиразола (VII).



(V)



(VI)



(VII)

Богатое кислородом соединение V является мощным взрывчатым веществом. Расчетная скорость и давление детонации при плотности монокристалла 1.906 г/см^3 составляет 8.67 км/с и 35.51 ГПа [73]. Высокая скорость детонации обусловлена высокой положительной энтальпией образования ($261 \pm 5 \text{ кДж/моль}$ [116]) и хорошим кислородным балансом.

Ее изомер VI имеет несколько более низкую энтальпию образования $246.4 \pm 6.7 \text{ кДж/моль}$ [116], однако плотность составляет 1.937 г/см^3 [73]. Расчетная скорость и давление детонации при плотности монокристалла составляет 8.73 км/с и 36.64 ГПа .

Хороший кислородный баланс, а также высокие плотности и энтальпии образования V и VI позволяют надеяться, что эти соединения могут стать довольно эффективными компонентами для твердых ракетных топлив. Изучение баллистической эффективности этих потенциальных окислителей в ТРТ показало [116,129], что эти соединения могут быть успешно применены в композициях без металла или с небольшим содержанием металла. Эти окислители позволяют создавать безметалльные твердые ракетные топлива с удельным

импульсом I_{sp} равным 256.5-257 c^{-1} (при $R_k:Pa = 40: 1$) и плотностью 1.72-1.74 $г/см^{-3}$.

Оба соединения **V** и **VI** представляют собой легкоплавкие взрывчатые вещества: температура плавления **V** составляет 81-83°C ($L_m = 84$ Дж/г), а для **VI** - 79-80°C ($L_m = 90$ Дж/г) [73]. Этот факт позволяет рассматривать эти материалы как компоненты жидких взрывчатых составов или возможных пластификаторов твердых ракетных топлив [116,117,118].

Замещение одной нитрогруппы фтором в тринитрометиленовом фрагменте приводит к небольшому увеличению температуры плавления соединения **VII**, 92-94°C. Введение заместителя фтора сильно влияет на плотность соединения **VII** (1.931 $г/см^{-3}$), тогда как энтальпия образования значительно уменьшалась (1 кДж/моль). В результате расчетные скорость и давление детонация при плотности монокристалла соединения **VII** составляет 8.57 км/с и 33.1 ГПа.

Расчеты также показывают, что замена нитроглицерина в пороховых композициях соединениями **V-VII** приводит к увеличению их теплоты сгорания и увеличению удельного импульса (соединения **V**, **VI**).

5.3.1 Закономерности термического разложения исследуемых соединений

Термическая стабильность нитропиразолов **V** и **VII** была исследована с использованием ДСК и ТГА-анализа в неизотермических условиях (Рис. 5.23, Рис. 5.24). Все термограммы ДСК показали эндотермические пики плавления в интервале температур 37–91°C, за которыми следуют основные экзотермы в интервале 137–229°C (Табл. 4.14).

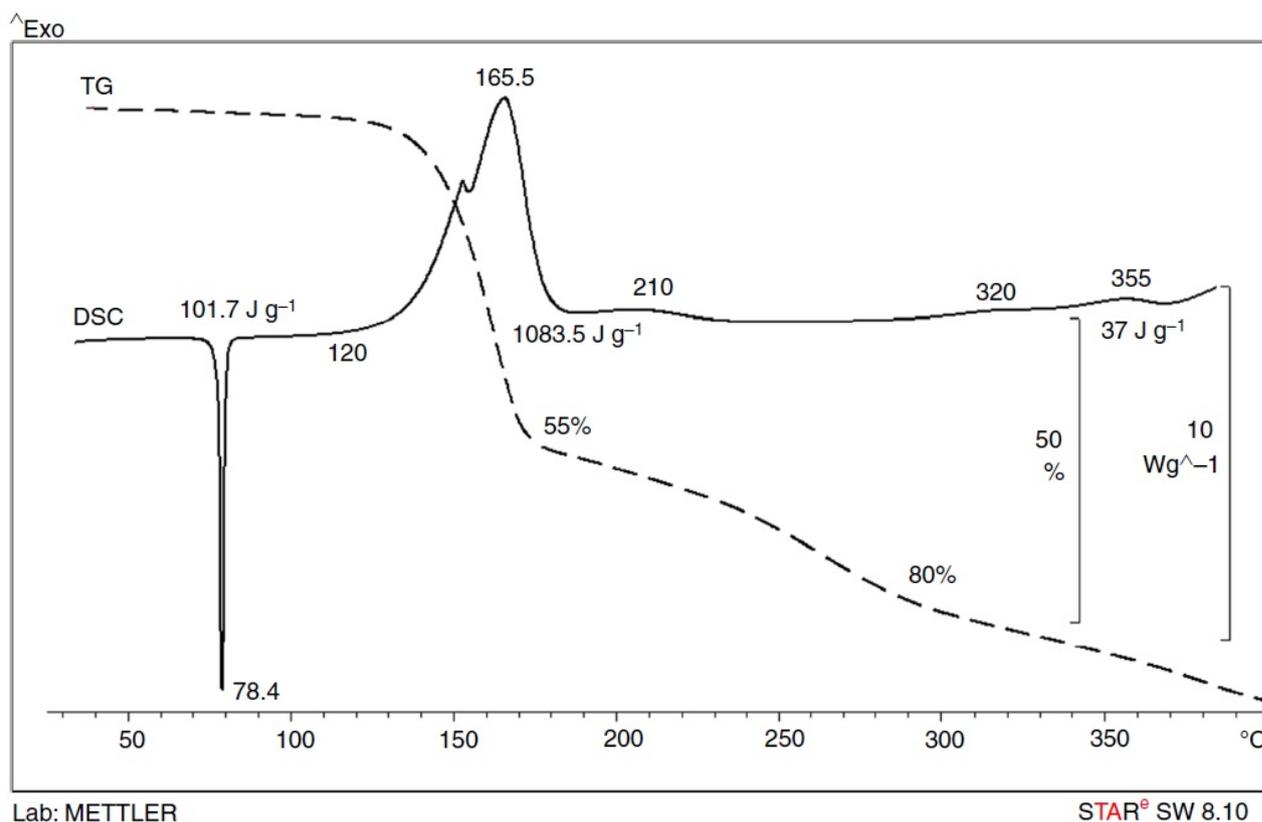


Рис. 5.23 Диаграммы ТГ и ДСК для V при скорости нагрева 10°C/мин

Основной экзотермический пик связан с разложением N-тринитро- или N-(R-динитрометил) фрагмента. Значения первого экзотермического эффекта для нитропиразолов V-VII составляли менее 20% максимального теплового эффекта их взрывного превращения. Тепловой эффект уменьшается с увеличением скорости нагрева, что свидетельствует о летучести исследуемых соединений при высоких температурах. Все соединения в экспериментах ДСК с образцами в колпачках с небольшим отверстием в крышке демонстрировали относительно низкие экзотермические пики в диапазоне 230-350°C (Рис. 5.23, Рис. 5.24). Эти температуры типичны для разложения динитропиразольного фрагмента [83,84,85].

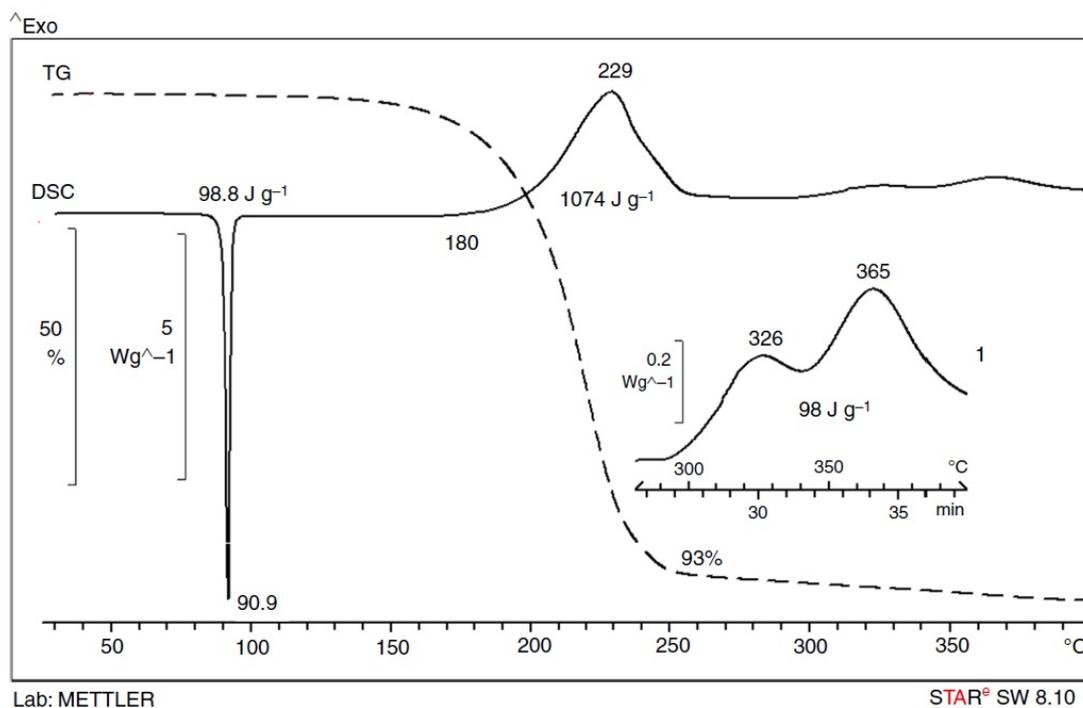


Рис. 5.24 Диаграммы ТГ и ДСК для VII при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

По данным ТГА потеря массы исследуемых соединений происходит поразному (Рис. 5.23, Рис. 5.24). Так, изомер V теряет 55% (57% в [73]) массы в температурном интервале, соответствующем основному тепловыделению. Дальнейшая потеря массы (25% в диапазоне $170\text{--}280^{\circ}\text{C}$ и 15% в диапазоне $280\text{--}390^{\circ}\text{C}$) происходит с низкими скоростями и очень малым тепловыделением (Рис. 5.23).

Наиболее термостабильное соединение VII теряет массу в одностадийном режиме (93%) при $120\text{--}270^{\circ}\text{C}$ (Рис. 5.24).

Кинетические данные термического разложения соединений V-VII рассчитывали с помощью уравнения Киссинджера, используя температуры первого экзотермического пика и предполагая, что реакция имеет первый порядок (Табл. 5.2).

Эксперименты по разложению изомеров V и VI в изотермических условиях проводились в тонкостенных стеклянных приборах Бурдона при $m/V \sim 1 \text{ мг}/\text{см}^3$ (отношение массы образца к объему) в диапазоне температур $100\text{--}130^{\circ}\text{C}$. Разложение VI дает около $283 \text{ см}^3/\text{г}$ или 3.5 моль газов на один моль исходного вещества и подчиняется реакции первого порядка (Рис. 5.26).

Табл. 5.2 Результаты исследования ДСК для соединений V, VI и VII

Скорость нагрева (°C /мин)	Максимальная температура (°C) и константа скорости (с ⁻¹) для исследованных соединений					
	V		VI		VII	
	T_{max}	$k \cdot 10^3$	T_{max}	$k \cdot 10^3$	T_{max}	$k \cdot 10^3$
2	150	3.0	152	3.2	208	2.9
4	155	5.8	160	6.2	217	5.5
8	165	11.1	163	12.1	223	10.8
16	171	21.6	172	23.3	233	20.7
32	181	41.4	182	44.6	241	40.0

Скорость разложения изомеров V и VI на начальной стадии полностью одинакова (Рис. 5.25, Рис. 5.26). Однако, когда глубина разложения составляет более 0.4, скорость разложения изомера V начинает увеличиваться. Полное разложение V дает около 292 см³/г или 4.0 моль газов на один моль исходного соединения (Рис. 5.25).

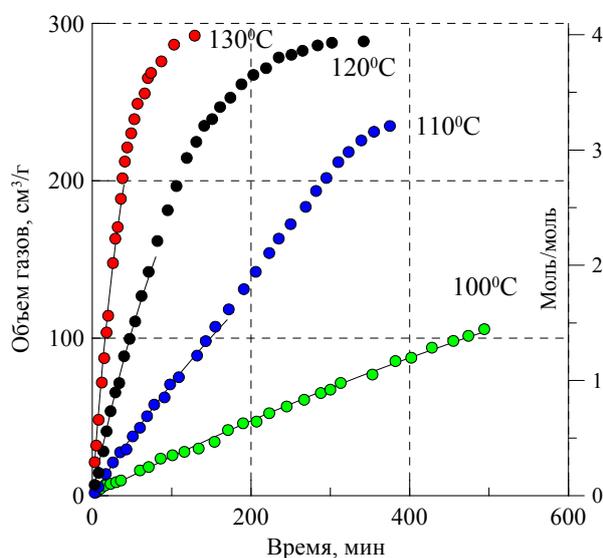


Рис. 5.25 Зависимость газовой выработки от времени при разложении вещества V при различных температурах.

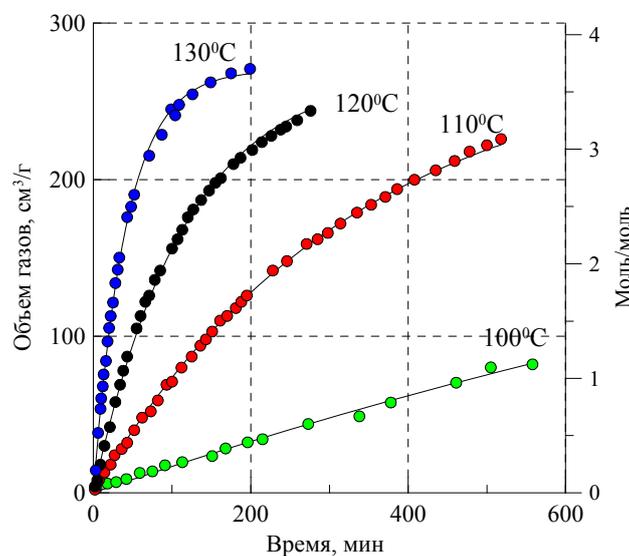


Рис. 5.26 Зависимость газовой выработки от времени при разложении вещества VI при различных температурах.

Разложение соединения VII подчиняется реакции первого порядка практически до конца процесса. При полном распаде фтординитрометильное соединение VII выделяет около 300 см³/г (3.7 моль/моль) (Рис. 5.27).

Для того, чтобы подтвердить, что на этой стадии разложения происходит неполное разрушение молекулы, был проведен специальный эксперимент. После завершения эксперимента при 130°C манометр Бурдона с соединением V поместили в термостат при 200°C. Разложение протекало по закону первого порядка и в течение 250 мин дополнительно выделилось 2.3 моль/моль газа.

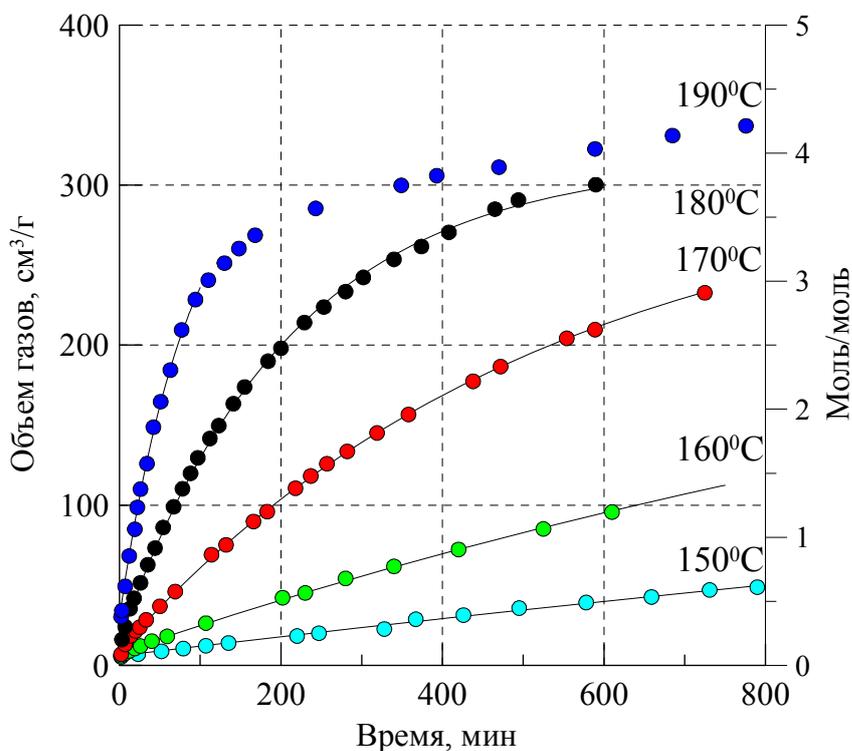


Рис. 5.27 Зависимость газовой выделения от времени при разложении вещества VII при различных температурах.

Константы скорости разложения V-VI, полученные как в изотермических, так и в неизотермических условиях, хорошо описываются в координатах Аррениуса едиными прямыми линиями (Рис. 5.28). Соединение VII является исключением: его разложение в экспериментах с ДСК происходит немного быстрее. Изомерные соединения V и VI имеют практически одинаковую термостабильность. Энергии активации их разложения $E_a = 143-144$ кДж/моль (33.1–34.5 ккал/моль) близки к энергии активации, полученной для разложения тринитрометилазолов [49]. Замена одной нитрогруппы в тринитрометильном фрагменте фтором (соединение VII) приводит к заметному увеличению термостабильности, причем энергия активации возрастает до $E_a = 163.8$ кДж/моль (39.2 ккал/моль). Согласно кинетическим данным скорость разложения

соединения VII ниже скорости начальной стадии разложения нитроглицерина [121].

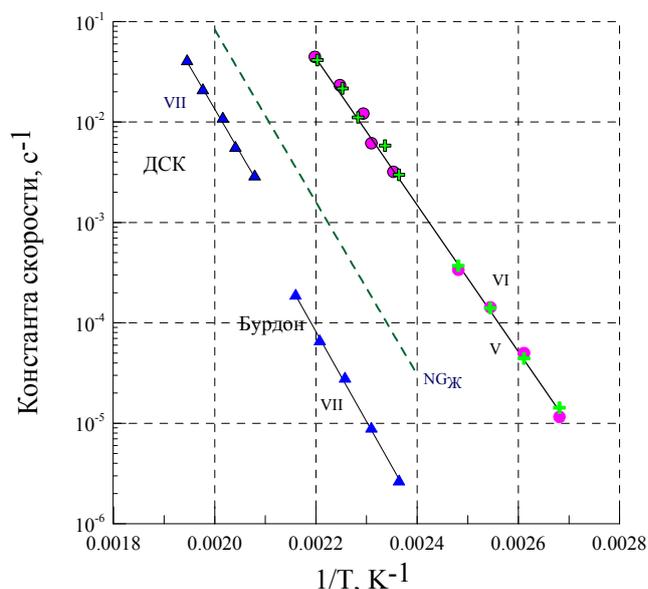


Рис. 5.28 Сравнение констант скоростей термораспада соединений V – VII, полученных в изотермических и неизотермических условиях и нитроглицерина [121]

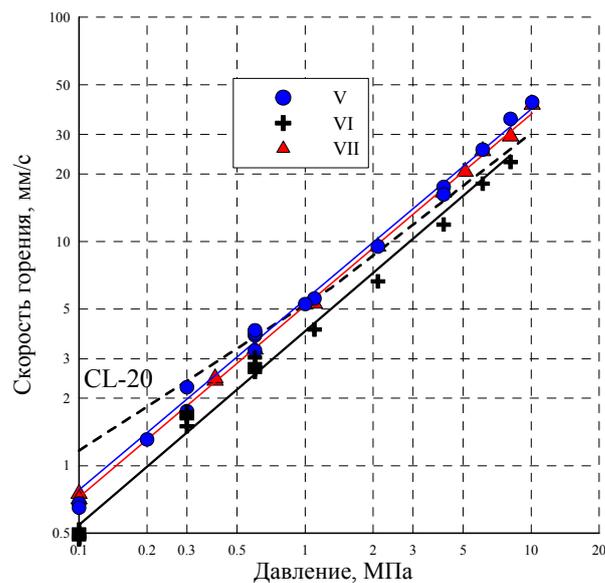


Рис. 5.29 Сравнение скорости горения соединений V, VI, VII и CL-20

Как и в предыдущем разделе, исследования показывают, что тринитрометильный заместитель обладает заметно более низкой термостабильностью по сравнению с фтординитрометильным заместителем.

5.3.2 Закономерности горения исследованных веществ

Полученные результаты (Табл. 4.12 и Рис. 5.29) показывают, что скорости горения производных динитропиразолов во всем интервале давлений имеют практически одинаковую зависимость от давления с $\nu=0.86-0.89$. Все исследованные соединения обладают довольно высоким уровнем скорости горения – сопоставимым или даже выше скорости горения CL-20 в области высокого давления.

Распределение температуры в волне горения нитропиразолов V-VII исследовалось с помощью тонких вольфрам-рениевых термопар. Поскольку скорости горения всех соединений велики, измерения проводились только при низких давлениях. Типичные температурные профили при 0.1 и 0.3 МПа

показаны на Рис. 5.30 и Рис. 5.31. Были определены характерные температуры в волне горения соединений, температура поверхности (T_s), температура первого пламени (T_1) и максимальная температура горения (T_f).

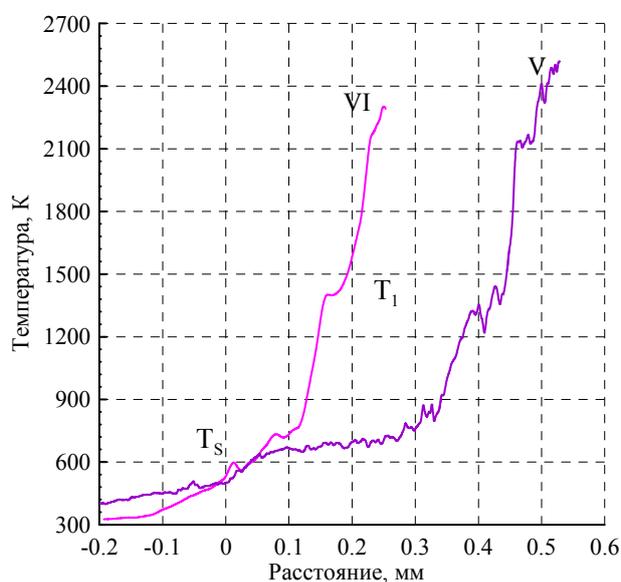


Рис. 5.30 Типичные температурные профили при атмосферном давлении для соединений V и VI

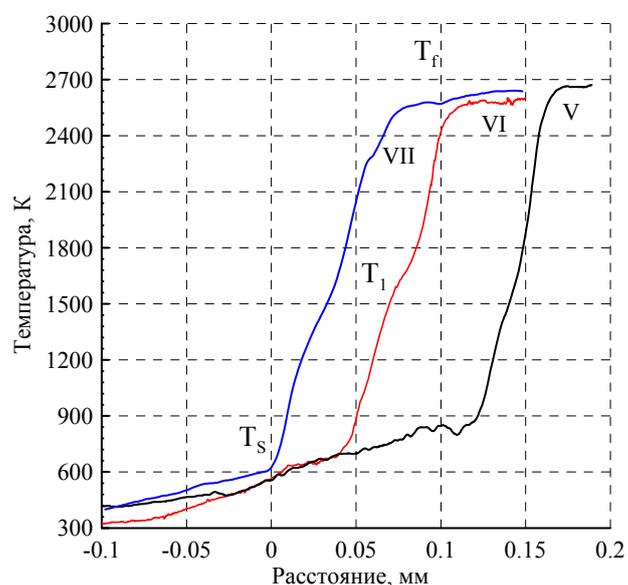


Рис. 5.31 Типичные температурные профили для соединений V и VI при 0,3 МПа и для соединений VII при 0,4 МПа

Явление «залипания» термопары имело место при горении соединения VII при атмосферном давлении. Это явление связано с задержкой перехода термоспая из жидкой фазы в газовую из-за поверхностных сил натяжения. При увеличении давления искажение профиля не наблюдается (Рис. 5.31).

Расчетная адиабатическая температура пламени нитропиразолов при 0,3 МПа составляет около 2930°C, а измеренная температура горения не превышает 2480°C (Рис. 5.30). Причиной более низкой измеренной температуры являются радиационные тепловые потери от излучения термопары, что заметно при температурах выше 1700°C.

Как уже отмечалось выше, сочетание экспериментальных данных о температуре поверхности и температурных зависимостей давления паров позволяет описать зависимость температуры от давления в расширенном диапазоне давлений. Хорошая термическая стабильность соединения VII позволила применить манометрический метод определения давления его паров. Общая температурная зависимость давления пара VII в широком диапазоне

температур (между 150 и 640°C), оцененная по поверхностным температурам при различных давлениях и начальных давлениях в Бурдон при различных температурах (Рис. 5.32), описывается следующим уравнение: $\ln(p) = -9440/T + 14.85$. Согласно этому уравнению теплота испарения и температура кипения VII при атмосферном давлении составляет 78.2 кДж/моль (18.7 ккал/моль) и 277°C, соответственно.

Давление паров соединений V и VI определялось только термопарным методом. Испарение этих нитропиразолов может быть описано следующими зависимостями:

$$\text{Для V: } \ln(p) = -9230/T + 15.48$$

$$\text{Для VI: } \ln(p) = -9300/T + 15.44$$

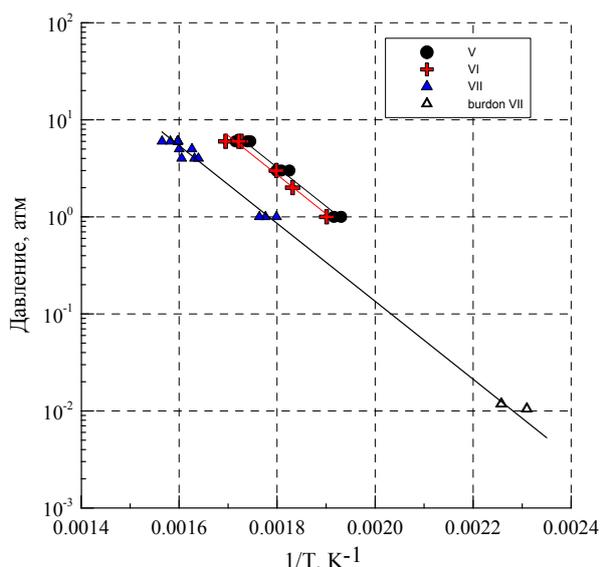


Рис. 5.32 Сравнение зависимостей температур поверхности от давления в координатах $P - 1/T_S$ для исследованных соединений V-VII.

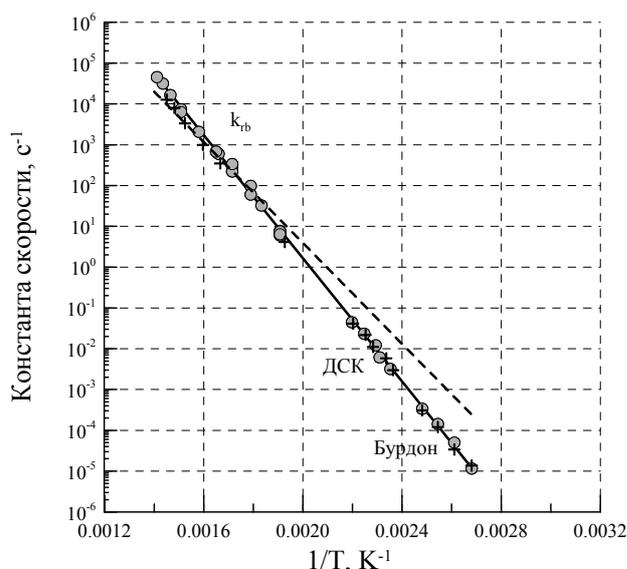


Рис. 5.33 Сравнение констант скорости ведущей реакции горения, k_{rb} , соединения V (крестики) и VI (кружки и сплошная линия) и констант скорости разложения V и VI в неизотермических (ДСК) и изотермических условиях (Бурдон). Пунктир - константы скорости разложения соединения I.

Согласно вышеприведенным уравнениям, температуры кипения изомерных N-тринитрометильных соединений V и VI при атмосферном давлении составляют 246 и 251°C, соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что расчетные температуры кипения нитропиразолов сопоставимы с температурой кипения NG ($T_{кип.} = 250^\circ\text{C}$) [130]. Соединение VII, содержащее

фтординитрометильную группу, имеет самую высокую температуру кипения в этой серии соединений.

Для соединений **V** и **VI** высокотемпературное пламя возникает на расстоянии 0,25–0,5 мм от поверхности (Рис. 5.30). Соединение **VII** имеет похожий профиль (Рис. 5.31), но температура поверхности в этом случае несколько выше.

Появление газового пламени на некотором расстоянии от поверхности для изомеров **V** и **VI** характерно для механизма горения в конденсированной фазе [123,125]. Как известно, для таких процессов уникальную информацию о кинетике разложения энергетических соединений при высоких температурах можно получить из экспериментальных данных по скоростям горения и температурным поверхностям [131]. Горение в конденсированной фазе хорошо описывается классической моделью Зельдовича [114]. Средняя удельная теплоемкость конденсированной фазы c_p была принята равной 1464 Дж/кг·К, а теплота плавления L_m была взята из данных ДСК. Теплота реакции Q была принята равной 1570 Дж/г (375 кал/г), исходя из количества тепла, выделенного в первом пламени.

Сравнение полученных констант скорости ведущей реакции горения **V** и **VI** с константами скорости их разложения показано на Рис. 5.33. Как видно на Рис. 5.33, кинетика реакции для **VI**, полученная из модели горения хорошо согласуется с экспериментальными константами скорости разложения, определенными в изотермических и неизотермических условиях при более низких температурах. Кинетические данные в широком диапазоне температур от 100 до 435°C описываются уравнением $k (c^{-1}) = 2.02 \cdot 10^{15} \exp(-17370/T)$, $E_a = 144.4$ кДж/моль (34.5 ккал/моль). В свою очередь, константы скорости для соединения **V**, полученные различными методами, попадают на прямую линию практически во всем температурном интервале. Слабое отклонение наблюдается только при высоких температурах (Рис. 5.33). Объединенные кинетические данные для разложения соединения **V** в интервале температур 100-410°C описываются уравнением $k (c^{-1}) = 5.07 \cdot 10^{14} \exp(-16820/T)$, с несколько меньшей энергией

активации $E_a = 139.8$ кДж/моль (33.4 ккал/моль), чем для изомера VI. Это небольшая разница в скоростях разложения изомеров при высоких температурах объясняет разницу в скоростях их горения, поскольку температуры поверхности изомеров близки.

На Рис. 5.33 для сравнения приведена кинетика разложения соединения I, где тринитрометильные группы присоединены к гетероциклическому остову связью С-С. Как видно из Рис. 5.33, стабильность N-тринитрометильных соединений выше стабильности С-тринитрометильных соединений.

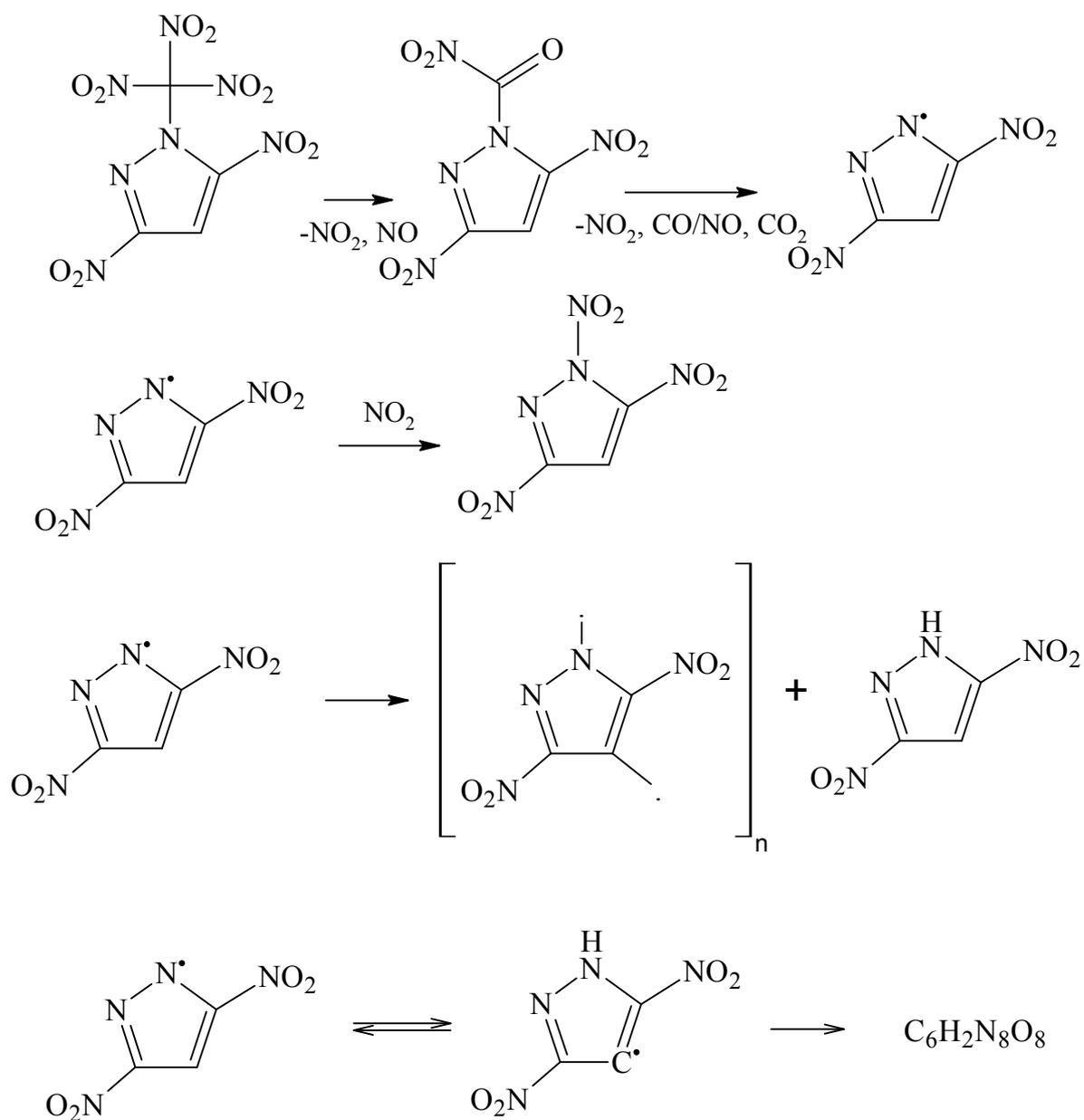
Анализ термопарных данных показывает, что тепла, приходящего из газовой фазы к поверхности, Q_{gas} (740-830 Дж/г) достаточно для нагревания соединения VII до температуры поверхности, плавления и испарения Q_{need} (716-804 Дж/г). Это означает, что горение соединения VII подчиняется газофазному механизму. Дополнительные доказательства в поддержку режима газофазного горения могут быть получены из расчета глубины разложения в приповерхностном расплавленном слое с использованием кинетических параметров и времени пребывания, которое определяется скоростью горения. Расчеты глубины разложения $\eta \sim 1-5.7\%$ указывают на чрезвычайно малую степень разложения в расплаве и соответственно, небольшое тепловыделение в конденсированной фазе.

5.3.3 Анализ продуктов разложения и механизм распада

При разложении соединений V–VII, доля конденсируемых продуктов довольно мала. После разложения всех соединений манометр Бурдона был заполнен коричневыми газами (NO_2). Остаток после разложения представляет собой желто-коричневый маслянистый продукт, который кристаллизуется при комнатной температуре (игольчатые кристаллы). Инфракрасные спектры остатка демонстрируют интенсивные полосы поглощения связей групп NO_2 (1556, 1523, 1371 cm^{-1}), С – Н (~ 3145 cm^{-1}) и N–H (3440–3460 cm^{-1}). Все это свидетельствует о том, что первая стадия разложения происходит без какого-либо разрушения динитропиразольного фрагмента этих молекул. По данным ВЭЖХ-МС остаток

разложения **VII** содержит динитропиразол ($m/z = 158$) и продукты его полимеризации (с $m/z = 250$).

В главе 5.1.3 показано, что разложение при низких температурах сопровождалось превращением тринитрометильных групп в карбоксильные группы. Однако ИК-спектры твердых продуктов разложения соединений, изученных в настоящей главе, не показали колебаний связи $C = O$. На основе анализа результатов ДСК, ТГА и манометрической техники для соединения **V** может быть предложен механизм разложения, представленный на следующей схеме:



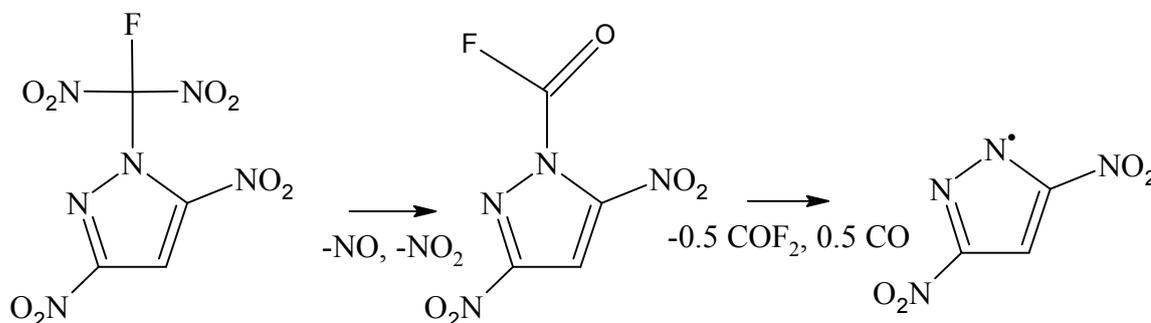
Тринитрометильная группа разлагается с образованием оксидов азота и CO/CO₂. Радикал динитропиразола может реагировать с NO₂ с образованием N-нитропиразола. N-нитропиразолы являются более термостабильными соединениями [132,133], чем N-тринитрометилпроизводные пиразолов. Вполне возможно, что слабое тепловыделение на термограмме ДСК соединения V при 210°C (Рис. 5.23) соответствует разложению промежуточного N-нитропиразола. Однако, согласно реакции образования N-нитропиразола, количество газообразных продуктов разложения не должно превышать 3 моль, что не согласуется с экспериментальными данными манометрических экспериментов (4 и 3,5 моль газов для V и VI, соответственно). Очевидно, процесс разложения не останавливается на образовании N-нитропиразола. Кроме того, небольшая потеря массы (35,7%) и низкий тепловой эффект образования N-нитропиразола не согласуются с результатами термического разложения в неизотермических условиях (ДСК и ТГА). Одной из возможных реакций радикала пиразола может быть отрыв атома водорода от соседней молекулы с образованием динитропиразола и его продукта полимеризации.

Ранее в работе [85] было найдено, что после потери C-нитрогруппы радикальный центр в пиразольном кольце является устойчивым к окислению NO₂, но склонен реагировать с соседним нитропиразолом с образованием олигомерных продуктов. Другой возможной реакцией радикала пиразола может быть изомеризация с последующей рекомбинацией с образованием нитрованных бипиразолов, где пиразольные кольца связаны через связи N – N, C – N и C – C.

Полное разложение тринитрометильной группы соединения V дает 4 моль газов (потеря массы 46%). Тепловой эффект образования вышеуказанных продуктов составляет 625 Дж/г и может быть увеличен до 930 Дж/г в случае окисления CO до CO₂ диоксидом азота. Эти значения находятся в хорошем согласии с данными ТГА и ДСК (потеря массы 55% и 1084 Дж/г) в диапазоне температур 140-170°C (Рис. 5.23). Следует отметить, что разрушение и испарение динитропиразола начинаются при более высоких температурах (170-280°C) [85]. При температуре выше 300°C олигомерные продукты разлагаются.

Разложение изомера **VI** происходит аналогично и отличается только локализацией радикального центра.

Соединение **VII** разлагается близким образом, но состав газообразных продуктов разложения отличается:

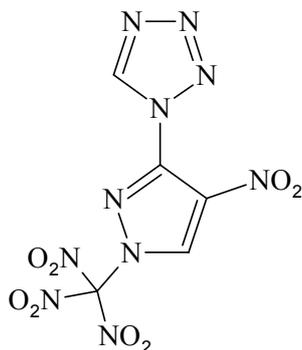


Дальнейшие реакции радикала пиразола, как и в случае соединений **V** и **VI**, приводят к образованию динитропиразола и олигомерных продуктов. Наличие динитропиразола в смеси твердых продуктов разложения было подтверждено методом ЖХ-МС. Поскольку 3.7 моль газообразных продуктов выделяется только в условиях манометрического метода, можно предположить, что COF₂ реагирует со связью С – Н в пиразольном кольце, что приводит к образованию дополнительных газообразных молекул HF и CO.

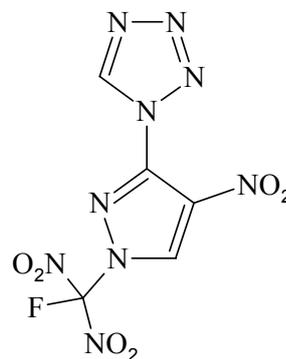
5.4 Термическая стабильность и закономерности горения пиразолилтетразолов

Исследования горения N-замещенных динитропиразолов показали, что скорости их горения варьируются незначительно. Чтобы регулировать баллистические характеристики твердых ракетных топлив необходимы соединения, скорости горения которых меняются в широком диапазоне. Одним из способов увеличения скорости горения энергетических соединений является включение в состав молекулы гетероцикла тетразола с высокой энтальпией образования, поскольку обычно производные тетразола имеют высокую скорость горения [134, 135]. В этой связи в данной работе были исследованы термические свойства и горение двух недавно синтезированных соединений, содержащих тетразольный фрагмент [136]: 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).



(VIII)



(IX)

Соединения VIII и IX имеют довольно высокую плотность монокристаллов (1,794 и 1,81 г/см³, соответственно), высокую положительную энтальпию образования (623,2 и 386 кДж/моль, соответственно) и соответственно высокие расчетные характеристики (скорость детонации – 7.86 и 8.47 км/с соответственно) [136,137].

5.4.1 Закономерности термического разложения пиразолилтетразолов

Термограммы ДСК соединения IX (Рис. 5.34) показывают эндотермический пик плавления в интервале температур 111-112°C, за которым следуют два экзотермических пика в интервале 132-163°C и 204-241°C в зависимости от скорости нагрева. Термограммы ДСК для соединения VIII (Рис. 5.35) показали отсутствие эндотермического пика плавления и наличие только одного экзотермического пика в диапазоне 133-157°C. Термограммы ДСК аналогичны полученным в работе [136]. По данным ТГА потеря массы для исследуемых соединений происходит различным образом.

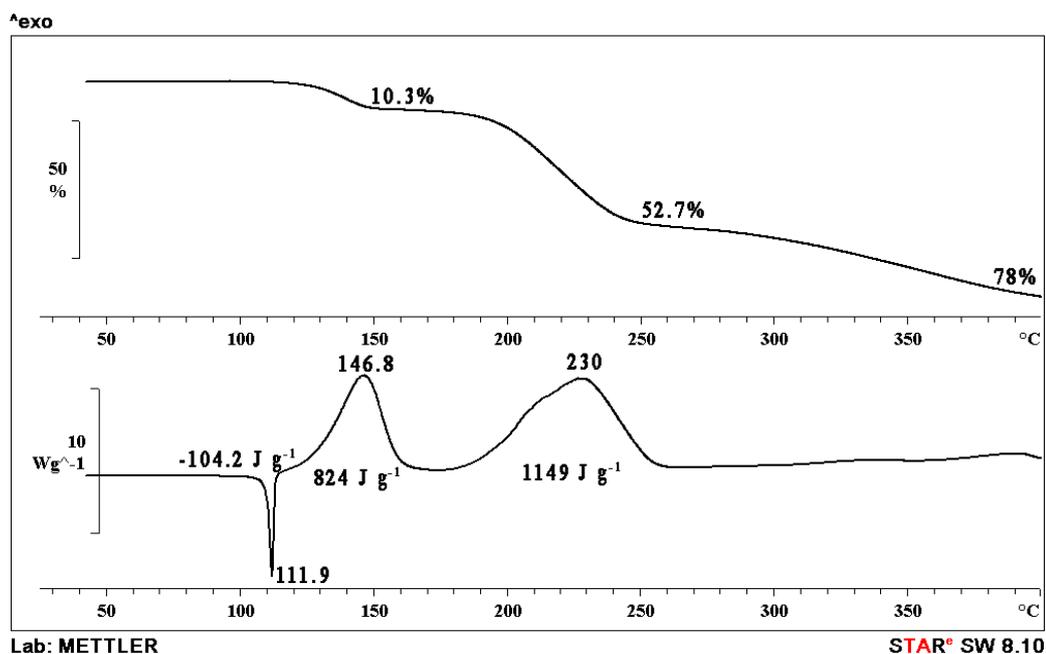


Рис. 5.34 Диаграммы ТГ и ДСК для IX при скорости нагрева 10°C/мин

Так, фтординитрометильное производное IX (Рис. 5.34) теряет 10,3% своей массы (соответствует высвобождению одной молекулы N₂) в температурном интервале, соответствующем первому тепловыделению, тогда как на второй стадии потеря массы увеличивается до 52,7%, что соответствует полной потере тринитрометильной группировки (51,3%). Напротив, тринитрометильное производное VIII сразу в одну стадию теряет более 50% веса, что указывает на одновременное разрушение тетразольного кольца и тринитрометильной группы.

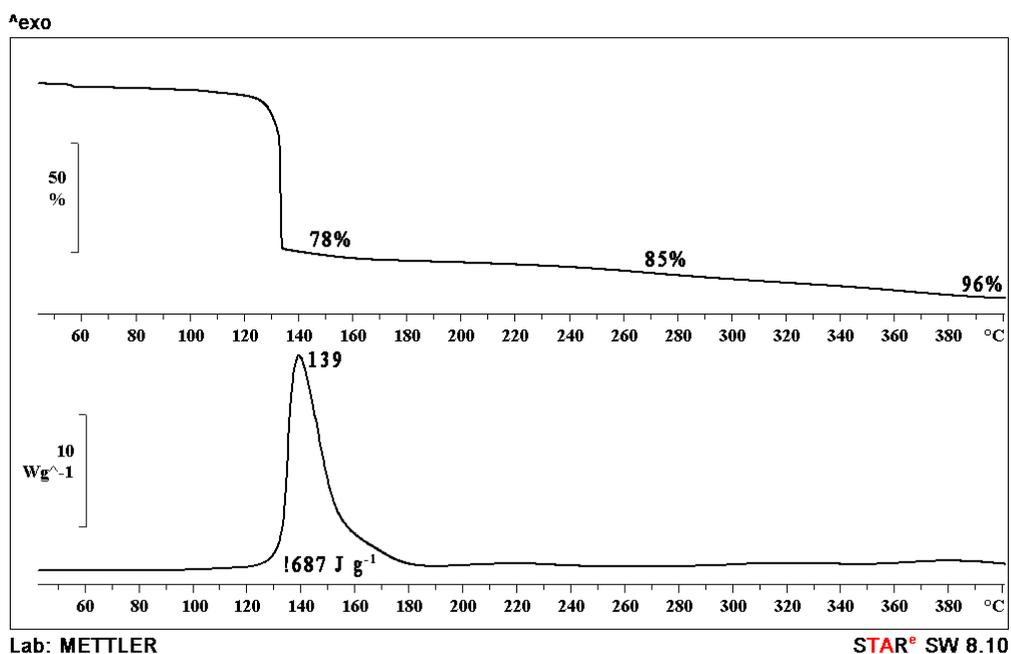


Рис. 5.35 Диаграммы ТГ и ДСК для VIII при скорости нагрева 10°C/мин

Значение первого экзотермического эффекта для **IX** составляет 824 Дж/г. Значение второго экзотермического эффекта (1149 Дж/г) заметно выше. Тепловыделение единственной стадии разложения соединения **VIII** составляет (1687 Дж/г), что близко к суммарному тепловому эффекту двух экзотермических пиков для соединения **IX**. Таким образом, анализ полученных данных ДСК/ТГА позволяет сделать предварительный вывод о том, что первая стадия термического разложения соединения **IX** представляет собой разрушение тетразольного гетероциклического заместителя, а вторая стадия представляет собой распад фтординитрометильного фрагмента, в отличие от соединения **VIII**, для которого происходит одновременное разложение тетразольного цикла и тринитометильного заместителя.

Кинетические данные термического разложения соединений **VIII** и **IX** рассчитывали с помощью уравнения Киссинджера, используя температуры максимумов экзопиков и предполагая реакцию первого порядка. Результаты представлены в Табл. 5.3.

Табл. 5.3 Результаты исследования ДСК для соединений **VIII** и **IX**

Скорость нагрева (°С /мин)	Максимальная температура (°С) и константа скорости (с ⁻¹) для исследованных соединений					
	VIII		IX			
	T_{max}	$k \cdot 10^3$	$T_{max(1)}$	$k \cdot 10^3$	$T_{max(2)}$	$k \cdot 10^3$
2	133	3.13	132	3.01	204	3.12
4	137	6.13	138	5.84	212	6.04
8	142	12.0	146	11.24	223	11.54
16	148	22.27	154	21.64	233	22.18
32	157	44.61	163	41.51	241	43.0

Эксперименты по разложению **VIII** и **IX** в изотермических условиях проводились в интервале температур 90-120°С (Рис. 5.36, Рис. 5.37).

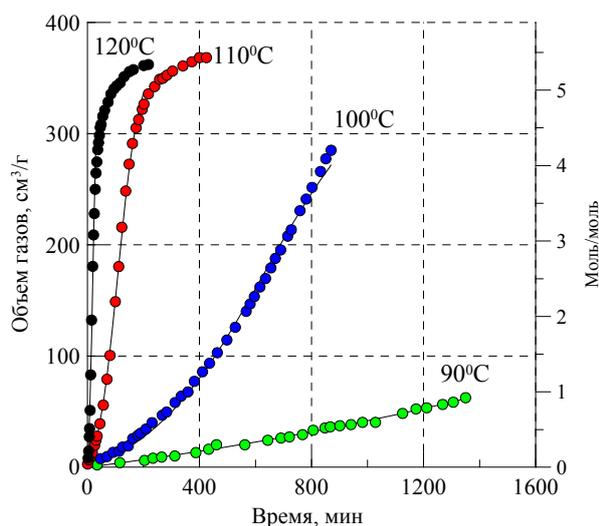


Рис. 5.36 Зависимость газовыделения от времени при разложении вещества VIII при различных температурах.

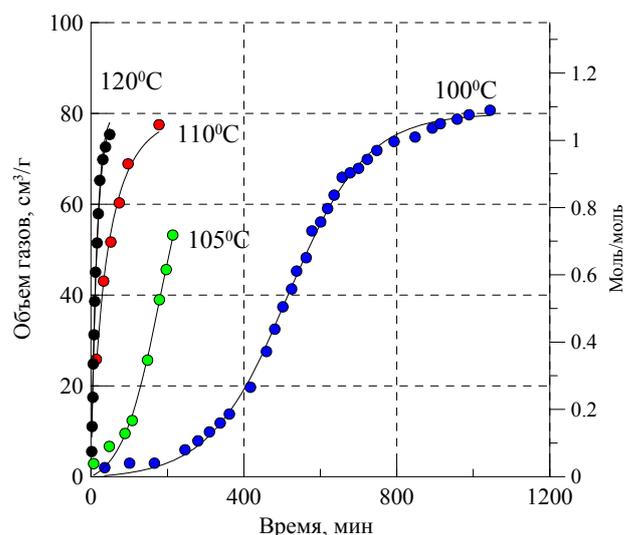


Рис. 5.37 Зависимость газовыделения от времени при разложении вещества IX при различных температурах.

Разложение тринитрометилзамещенного соединения VIII дает около $368 \text{ см}^3/\text{г}$ газообразных продуктов или 5.4 моль газов на один моль исходного вещества (Рис. 5.36). Это гораздо больше, чем на первой стадии разложения соединения V ($4,0 \text{ моль/моль}$), которое можно рассматривать как аналог, содержащий нитрогруппу вместо тетразола. Это количество газообразных продуктов примерно соответствует суммарному выделению газа на двух стадиях разложения соединения IX и хорошо согласуется с данными анализа ДСК/ТГА. Газовая фаза коричневого цвета, что указывает на присутствие NO_2 . Остаток после разложения соединения VIII представляет собой желто-коричневый продукт, инфракрасный спектр которого демонстрирует наличие полос поглощения группы NO_2 . Все эти факты свидетельствуют о том, что первая стадия разложения соединения VIII происходит без какого-либо разрушения нитропиразольного фрагмента молекулы. В отличие от этого при распаде соединения IX разложение гетероцикла тетразола и тринитометильного заместителя происходит одновременно в одну стадию.

Разложение IX дает только $80 \text{ см}^3/\text{г}$ бесцветных газов (1 моль газов на один моль исходного вещества). Это соответствует высвобождению одной молекулы N_2 и хорошо согласуется с данными анализа TGA на первой стадии разложения. Следует отметить, что кривые выделения газа при экспериментальных температурах 100 и 105°C (чуть меньше температуры плавления) имеют

типичный вид для процессов разложения с автокаталитическим ускорением. Это связано с частичным плавлением вещества в процессе термического разложения при этих температурах. Эти кривые хорошо аппроксимируются кинетическими уравнениями реакции первого порядка с автокатализом (Рис. 5.37). Разложение этого соединения при более высоких температурах (110 и 120°C) протекает в расплаве и подчиняется реакции первого порядка.

Остаток после разложения соединения **IX** представляет собой светло-желтый продукт. ИК-спектр остатка демонстрирует интенсивные полосы поглощения группы NO₂. Все это свидетельствует о том, что первая стадия разложения происходит без какого-либо разрушения нитропиразольного фрагмента и фтординитрометильного фрагмента этой молекулы.

Дополнительное подтверждение того факта, что первая стадия разложения происходит без разрушения нитропиразольного фрагмента и фтординитрометильного фрагмента, было получено в специальном эксперименте. После окончания эксперимента при 120°C манометр Бурдона с соединением **IX** помещали в термостат при 180°C. Возобновленное разложение подчиняется реакции первого порядка и 4 моль/моль газа выделилось дополнительно через 380 мин, что все еще существенно ниже, чем теоретически возможное количество газообразных продуктов с полным разложением. Инфракрасный спектр твердого остатка после разложения все еще демонстрирует полосы поглощения группы NO₂. Все эти факты хорошо согласуются с данными ДСК/ТГА, которые свидетельствуют о том, что вторая стадия разложения является результатом разложения фтординитрометильной группы и происходит без разрушения нитропиразольного фрагмента этой молекулы.

Кривые выделения газа для соединения **VIII** хорошо подчиняются кинетическими уравнениями реакции первого порядка с автокатализом (Рис. 5.36). Ускорение разложения связано с переходом части вещества в жидкую фазу (подплавление). В этом случае при обработке кривой газообразования можно получить константы разложения в твердой и жидкой фазах. Константа

разложения соединения VIII в интервале 90-110°C описывается уравнением k_S (c^{-1}) = $9.2 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-18280/T)$ с энергией активации 36.3 ккал/моль (Рис. 5.38). По данным ДСК разложение вещества VIII начинается до плавления. Однако, как видно из Рис. 5.38, константы скорости, полученные в неизотермических условиях, имеют излом при 143°C. Можно предположить, что этот излом связан с плавлением соединения. Действительно, экстраполяция уравнения Аррениуса (k_{liq} (c^{-1}) = $1.9 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-15465/T)$) в низкотемпературную область показывает хорошую сходимость с константами для жидкой фазы, полученной манометрическим методом при 120 и 110°C. Энергия активации этого процесса составляет 30.7 ккал/моль.

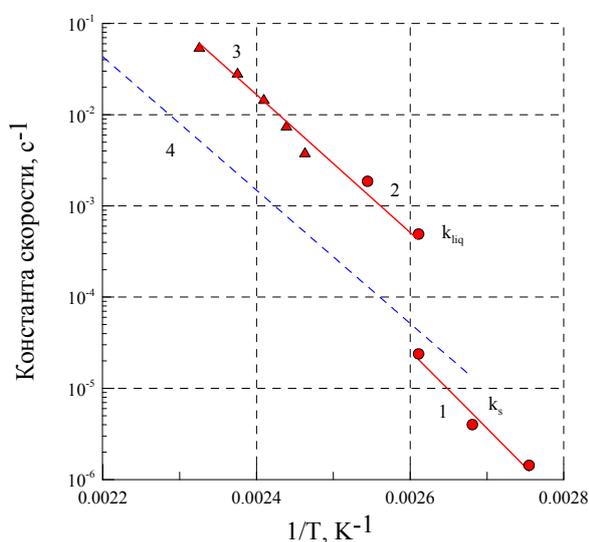


Рис. 5.38 Сравнение констант скорости разложения VIII (1-3) в твердом k_S (1) и жидком состоянии k_{liq} (2, 3) и V (4) в жидком состоянии.

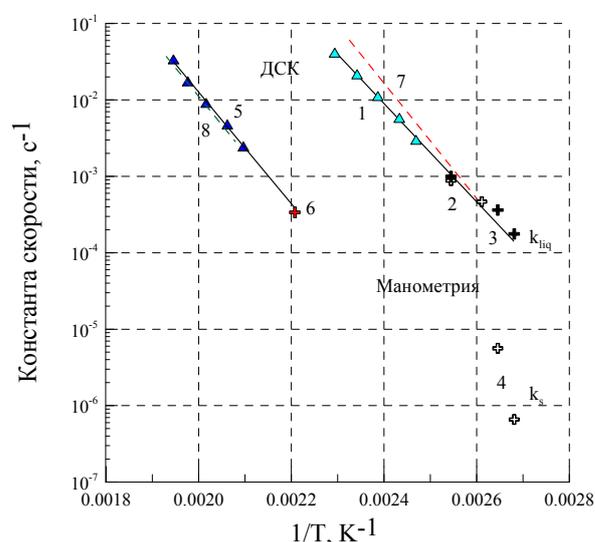


Рис. 5.39 Сравнение констант скорости разложения IX (1-6), VIII (7) и VII (8). 1,2,3 - первая стадия для IX в жидком состоянии, 4 - первая стадия для IX в твердом состоянии, 5,6 - вторая стадия для IX. 1,5 - данные ДСК, 2,3,4,6-манометрическая методика.

Значения этих констант скорости примерно на порядок превышают значения для аналога динитропиразола V. Как показано в предыдущем разделе, первой стадией разложения V является разрушение тринитрометильного заместителя. Можно предположить, что увеличение скорости разложения соединения VIII связано с появлением в молекуле тетразольного кольца. Большое количество выделяющихся газов, присутствие NO_2 в газовой фазе и большой

тепловой эффект (ДСК) указывают на то, что тринитрометильный фрагмент разрушается одновременно с разложением тетразольного кольца.

Константы скорости разложения, полученные для фтординитрометильного замещенного соединения **IX** в неизотермических условиях (с использованием первого пика ДСК), хорошо описываются в координатах Аррениуса одной прямой линией: $k (c^{-1}) = 4.79 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-14110/T)$ (Рис. 5.39). Эти константы хорошо согласуются с константами скорости разложения соединения **IX**, полученными с помощью манометрического метода: константы в жидкой фазе при 110 и 120°C (точки 2 на Рис. 5.39) - константы самоускорения в твердой фазе при 105 и 100°C (точки 3 на Рис. 5.39). Константы скорости разложения в твердой фазе, как видно на Рис. 5.39, сильно искажены влиянием подплавления вещества. Энергия активации разложения **IX** в жидкой фазе $E_a = 117.3$ кДж/моль (28 ккал/моль) значительно меньше энергии активации, присущей разложению тетразолов ($E_a \sim 45-47$ ккал /моль) [121,138].

Константы скорости, полученные для второй стадии разложения соединения **IX** (с использованием второго пика ДСК), хорошо описываются в координатах Аррениуса прямой линией и хорошо согласуются с константами скорости, полученными в изотермических условиях при возобновленном разложении при 180°C: $k (c^{-1}) = 2.04 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-19700/T)$ (Рис. 5.39). Все эти константы могут быть описаны одной прямой в координатах Аррениуса, давая энергию активации $E_a = 163.8$ кДж/моль (39.2 ккал/моль). Более того, эти константы скорости практически полностью совпадают с константами скорости, полученными при разложении в неизотермических условиях фтординитрометильного фрагмента производного динитропиразола **VII** (Рис. 5.39). Этот факт подтверждает, что разрушение фтординитрометильного заместителя происходит на второй стадии термического разложения соединения **IX**.

5.4.2 Закономерности горения пиразолилтетразолов

Полученные результаты (Табл. 4.12 и Рис. 5.40) показывают, что соединения VIII и IX, в которых одна нитрогруппа в пиразольном кольце заменена на тетразол, имеют показатель степени горения $\nu=0.38$ и $\nu=0.67$, соответственно. Введение тетразольного цикла, как и ожидалось, привело к значительному увеличению скорости горения (Рис. 5.29, Рис. 5.40).

Распределение температуры в волне горения соединения IX было исследовано с использованием тонких вольфрам-рениевых термопар. Поскольку скорость горения соединения высока, измерения проводились только в области низкого давления. Скорость горения соединения VIII слишком высока даже при низких давлениях для использования тонких вольфрам-рениевых термопар. Типичные температурные профили соединения IX при 0.1 МПа показаны на Рис. 5.42. Были определены характерные температуры в волне горения: температура поверхности (T_S), температура первого пламени (T_I) и максимальная температура горения (T_f) (Табл. 4.13).

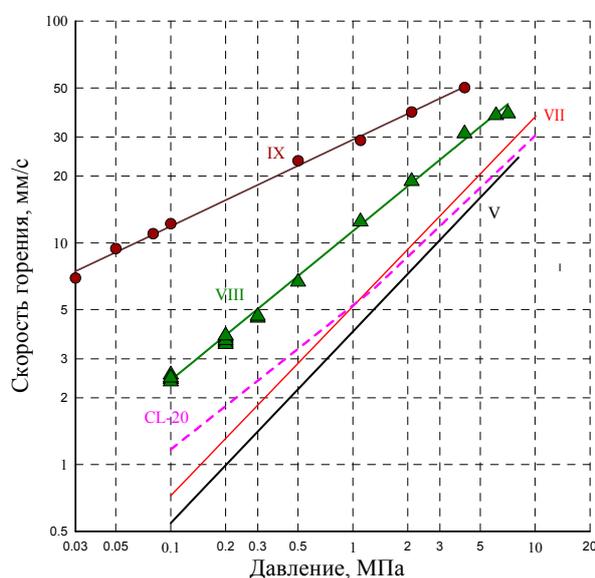


Рис. 5.40 Сравнение скорости горения соединений VIII, IX и V, VII и CL-20

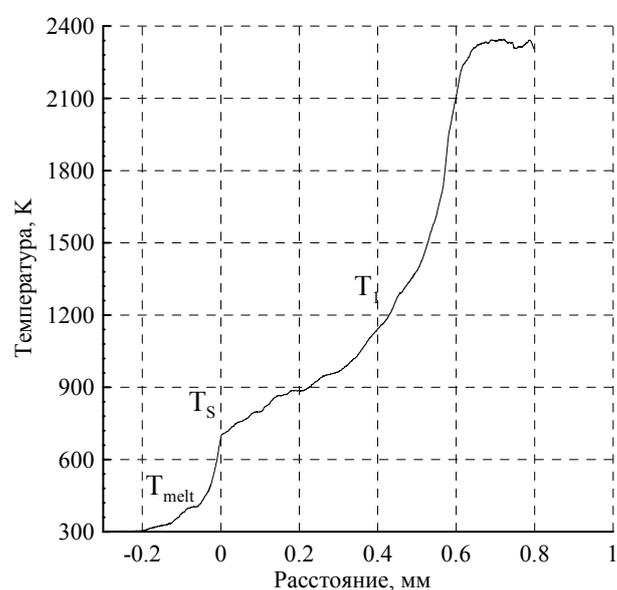


Рис. 5.41 Типичный температурный профиль при 0,1 МПа для соединения IX

Расчетная адиабатическая температура пламени соединения IX при 0.3 МПа составляет около 3300 К, измеренная температура горения не превышает 2600К (Табл. 4.13). Причиной наблюдаемого различия измеренной и расчетной

температур являются тепловые потери термодпары на излучении, что заметно при температурах выше 2000 К.

Термопарные исследования показывают, что появление газового пламени для соединения **IX** происходит на определенном расстоянии от поверхности, что характерно для механизма горения в конденсированной фазе [123,125]. Как уже говорилось выше, для таких процессов уникальную информацию о кинетике разложения энергетических соединений при высоких температурах можно получить из экспериментальных данных по скоростям горения и температурным поверхностям [131]. Средняя удельная теплоемкость конденсированной фазы c_p бралась как 1464 Дж/кг·К, теплота плавления L_m была взята из данных ДСК. Теплота реакции $Q \sim 1670$ Дж/г (400 кал/г), была взята в соответствии с расчетом тепловыделения в первом пламени.

Сравнение полученных констант скорости ведущей реакции горения соединения **IX** с константами скорости разложения приведено на Рис. 5.42. Как видно из Рис. 5.42, полученная из модели горения кинетика находится в хорошем согласии с экспериментальными константами скорости разложения, определенными при неизотермических (пик 2 термограммы ДСК) и изотермических условиях при более низких температурах. Объединенные кинетические данные в широком диапазоне температур описываются уравнением $k (c^{-1}) = 7.65 \times 10^{12} \exp(-16945/T)$, $E_a = 140.9$ кДж/моль (33.7 ккал/моль). Этот факт говорит о том, что реакция, контролирующая скорость горения соединения **IX** (как и в случае его аналога динитропиразола **VII**), является реакцией термического разложения фтординитрометильного фрагмента, которая протекает в конденсированной фазе при температуре поверхности. Вероятно, более быстрая реакция разложения тетразольного гетероциклического фрагмента (первая стадия разложения) не способна контролировать скорость горения из-за недостаточного тепловыделения.

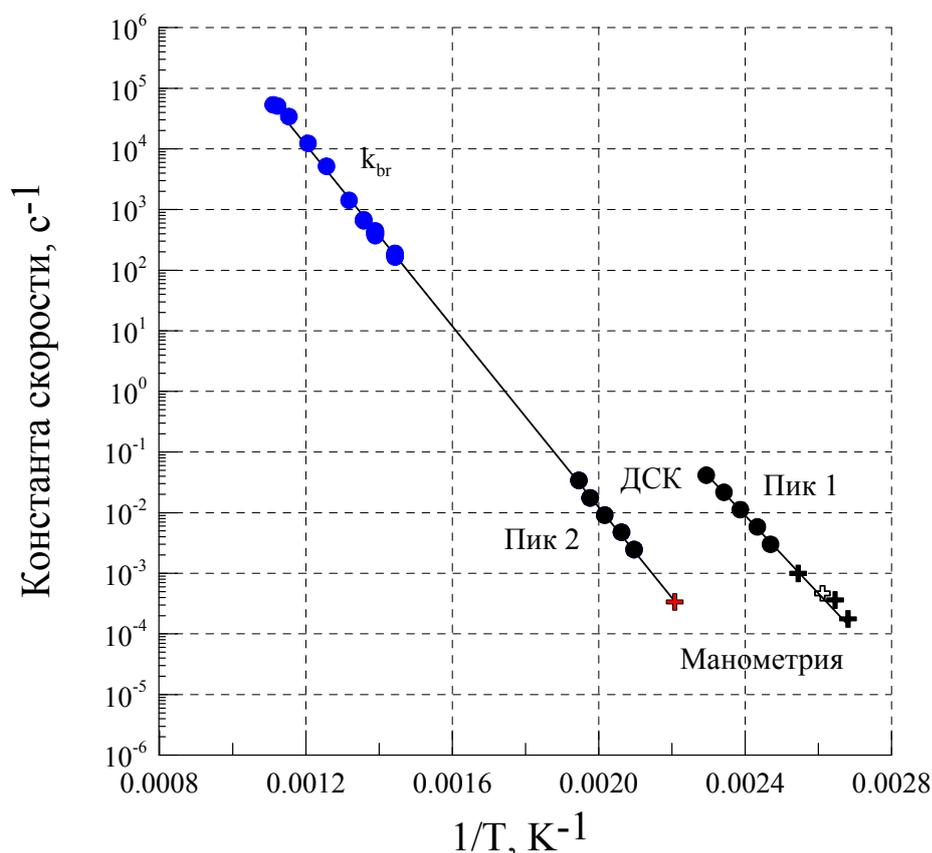


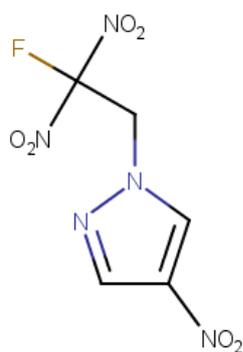
Рис. 5.42 Сравнение констант скорости ведущей реакции при горении соединения IX (k_{br} , точки и сплошная линия) и констант скорости разложения IX в неизотермических (ДСК) и изотермических условиях

Действительно, согласно данным ДСК на первой стадии выделяется 824 Дж/г, что близко к теплу, необходимому для прогрева вещества до температуры поверхности при атмосферном давлении и плавления $Q_{need} = c_p(T_S - T_0) + L_m = 795$ Дж/г, однако при увеличении давления и повышения температуры кипения этого тепла будет недостаточно. В результате скорость горения определяется кинетикой реакцией термического разложения фтординитрометильного фрагмента.

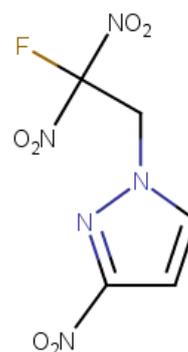
5.5 Термическая стабильность и механизм горения изомерных фтординитроэтилен диазолов

Развивая методологию N-функционализации N-N-азолов в ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН синтезировали новые энергетические материалы на основе пиразольных и триазольных циклов, содержащие фтординитроэтильные группировки [109]. Как отмечалось выше, замена нитрогруппы тринитрометильного фрагмента атомом фтора приводит к увеличению

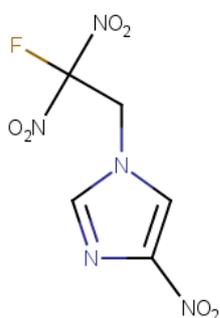
термостабильности сильно нитрированной молекулы. Чтобы эффективно использовать новые соединения, требуется знание их свойств или основных факторов, определяющих эффективность и стабильность. С этой целью в настоящей работе было проведено исследование термической стабильности и закономерностей горения близких по структуре 1-(2-фтор-2,2-динитроэтил)-4-нитро-1Н-пиразола (**X**), 1-(2-фтор-2,2-динитроэтил)-3-нитро-1Н-пиразола (**XI**), 1-(2-фтор-2,2-динитроэтил)-3-нитро-1Н-имидазола (**XII**) и 1-[(2-фтор-2,2-динитроэтил)-1Н-пиразол-3-ил]-1Н-тетразол (**XIII**) [109].



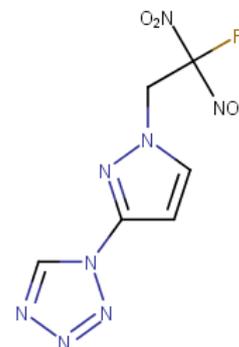
(X)



(XI)



(XII)



(XIII)

Кислородный коэффициент у этих соединений ниже, чем у выше исследованных: 0.5 для **X-XII** и 0.41 для **XIII**. С помощью рентгеноструктурного анализа были установлены плотности новых соединений (1,723 г/см³ для **X**, 1,669 г/см³ для **XI**, 1,789 г/см³ для **XII**), плотность запрессовки вещества **XIII** равна 1,77 г/см³. Расчётные значения стандартных энтальпий образования (H°_f) равны -9, -10, -30 и +85 кДж/моль, соответственно, что позволяет рассчитать скорости детонации соединений **X-XIII** как 7.67, 7.54, 7.76 и 7.04 км/с.

5.5.1 Закономерности термического разложения исследуемых соединений

Согласно данным дифференциально-сканирующей калориметрии соединение **X** плавится в интервале 98-100°C ($L_m = 94,7$ Дж/г или 23,6 кДж/моль). Тепловой эффект в области 233-274°C составляет всего 160 Дж/г, что обусловлено параллельным испарением вещества. Как видно из данных ТГ анализа (Рис. 5.43), испарение вещества начинается уже при 170°C. Потеря массы в интервале 170-260°C близка к 100%. Тепловой эффект в герметичных колпачках составляет 1460 Дж/г.

Изомерное соединение **XI** является более легкоплавким веществом, чем **X**: соединение **XI** плавится в интервале 89-91°C ($L_m = 93.3$ Дж/г или 23.2 кДж/моль). Как видно из данных ТГ анализа (Рис. 5.44), испарение **XI** также полностью протекает в интервале 170-260 °С. Тем не менее, тепловой эффект **XI** в области 229-279°C значительно больше и составляет 772 Дж/г или 192.2 Дж/моль (45.9 ккал/моль). Тепловой эффект в герметичных колпачках составляет 1390 Дж/г.

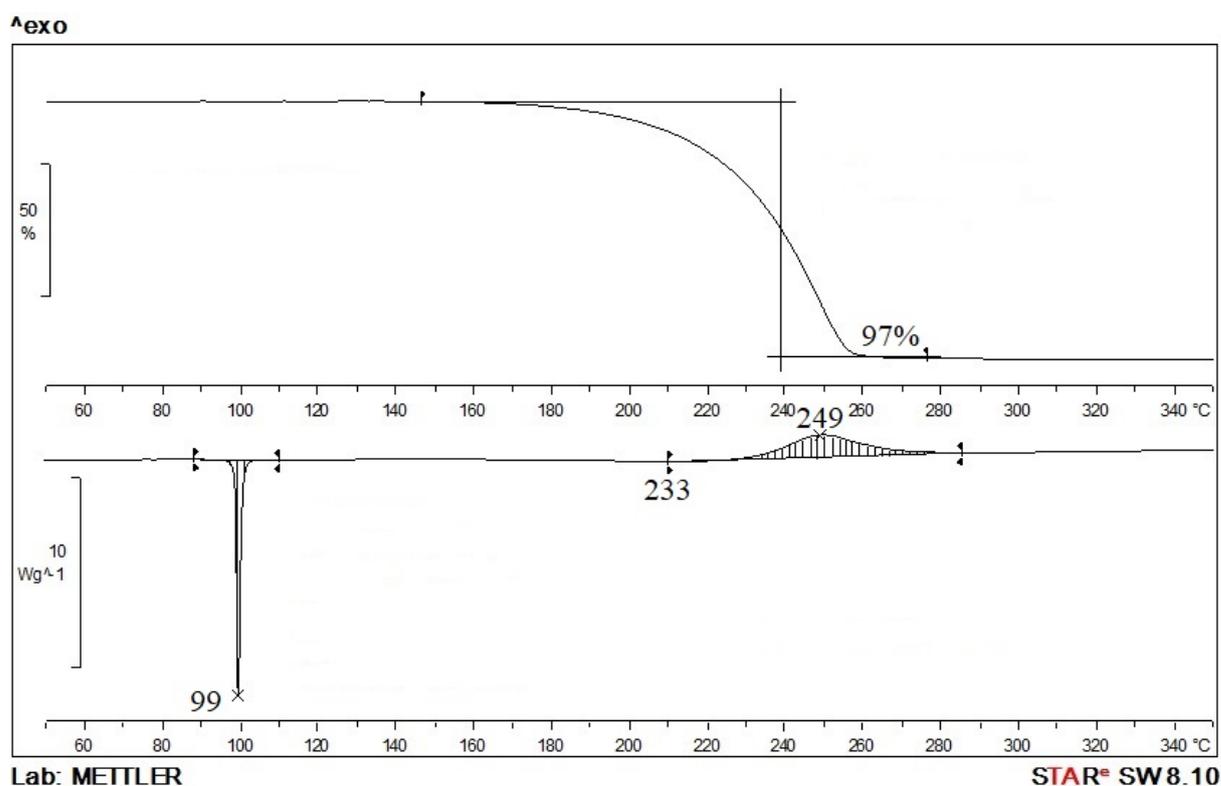


Рис. 5.43 Диаграмма ТГ и ДСК для вещества X при скорости нагрева 10 °С/мин.

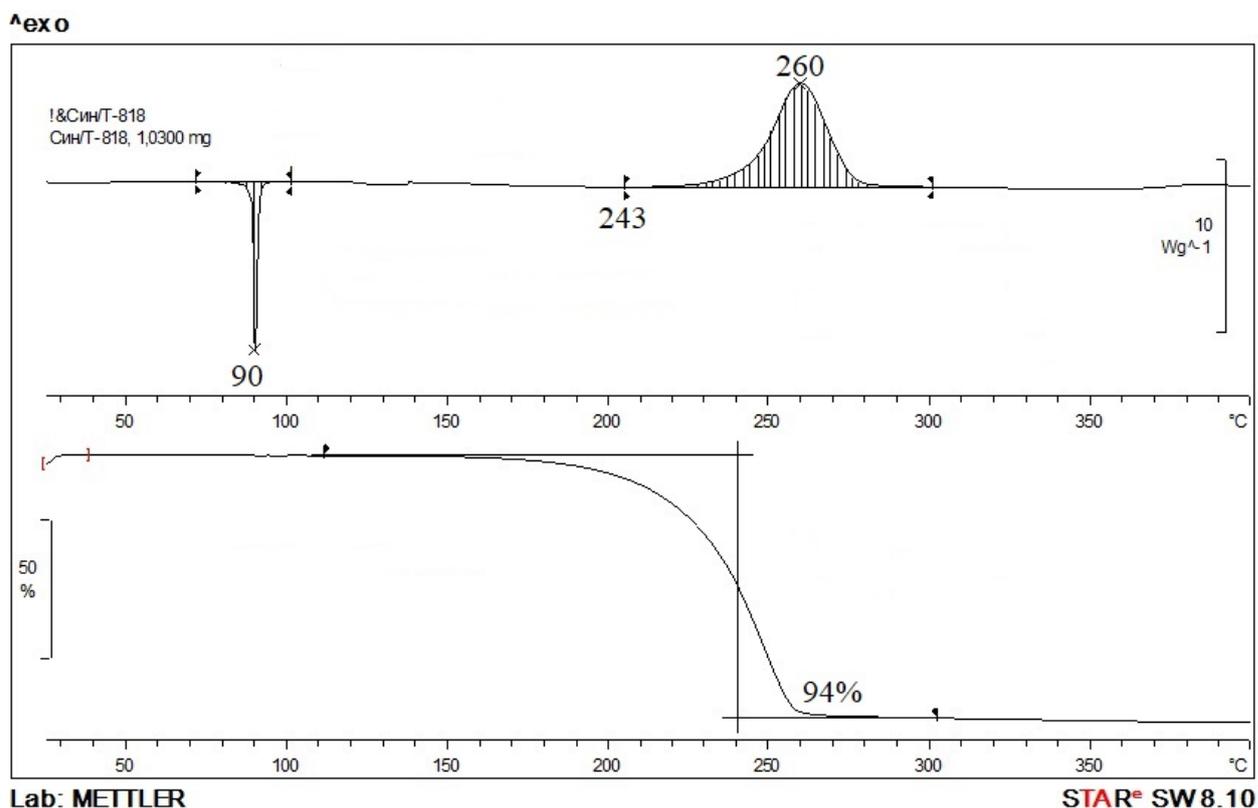


Рис. 5.44 Диаграмма ТГ и ДСК для вещества **XI** при скорости нагрева 10 °С/мин.

Соединение **XII** плавится в интервале 129-130°С ($L_m = 117$ Дж/г или 29 кДж/моль). Тепловой эффект в области 201-263°С составляет 2000 Дж/г, и скорее всего, занижен параллельным испарением вещества.

Соединение **XIII** плавится в интервале 119-122 °С ($L_m = 107.9$ Дж/г). Тепло выделяется в две стадии: один пик в области 170-230 °С, второй имеет вырожденный максимум в области 250-260°С. Общий тепловой эффект составляет 2174 Дж/г (520 кал/г). Тепловой эффект в герметичных колпачках имеет близкую величину.

Как видно из данных ТГ (Рис. 5.45) потеря массы соединения **XIII** также протекает в две стадии: на первой стадии потеря ~38% вещества, на второй стадии потеря массы протекает медленнее и достигает 53%. Общая потеря массы соответствует потере фтординитроэтильной группы и молекулы азота из тетразольного кольца.

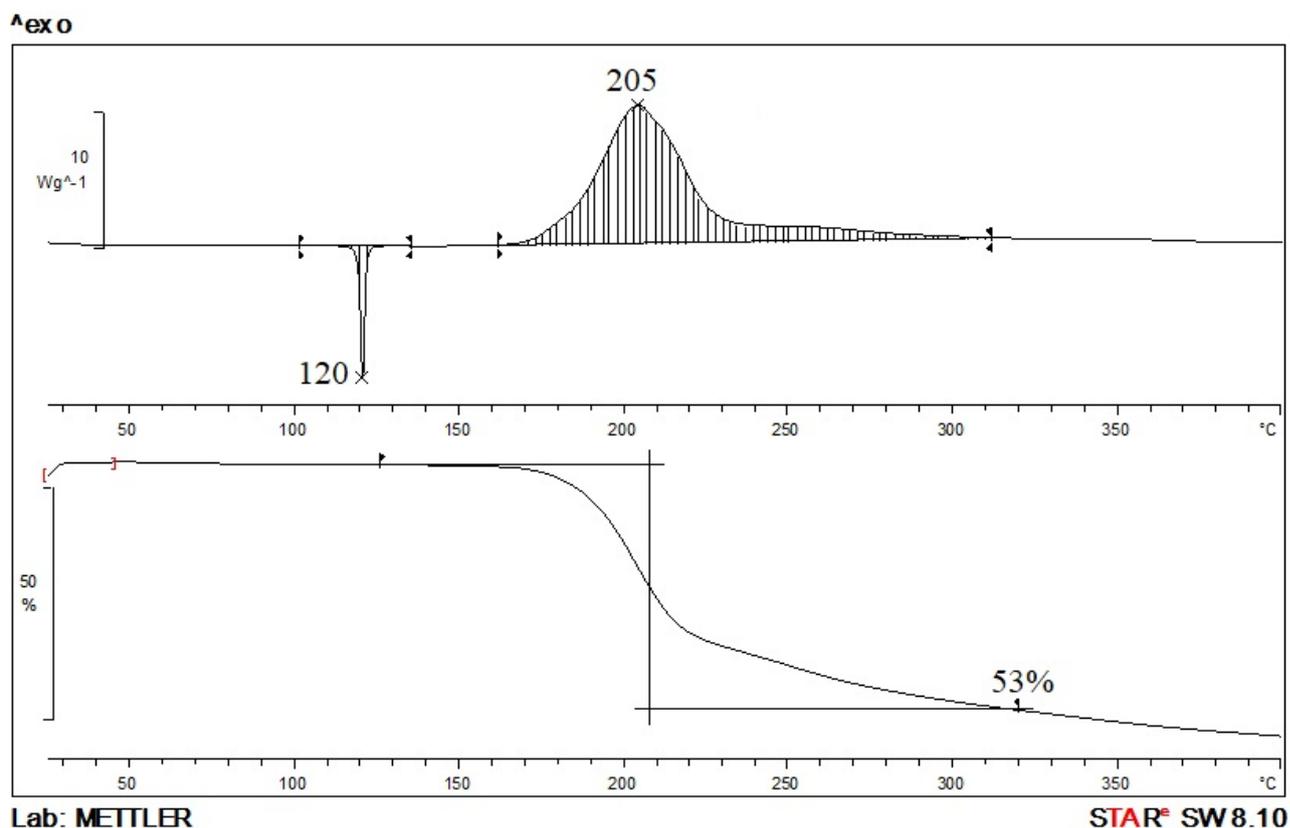
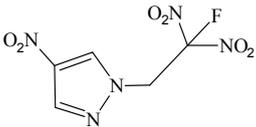
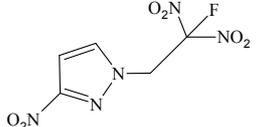
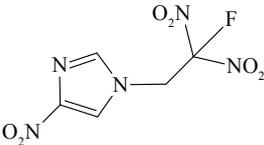
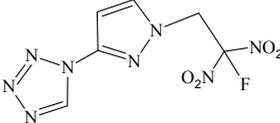


Рис. 5.45 Диаграмма ТГ и ДСК для вещества XIII при скорости нагрева 10 °С/мин.

Кинетические параметры термического разложения соединений X-XIII были вычислены с помощью уравнения Киссинджера [112] в предположении реакции первого порядка. Анализ полученных данных в Аррениусовых координатах позволяет получить параметры кинетических уравнений термораспада $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$, которые представлены в Табл. 5.4.

Табл. 5.4 Параметры кинетических уравнений термораспада исследованных соединений, полученные по методу Киссинджера

Вещество	Кинетические параметры		
	A	E_a , кДж/моль	E_a , ккал/моль
X 	$6.76 \cdot 10^{12}$	149.94	35.7
XI 	$3.04 \cdot 10^{13}$	157.1	37.4

Вещество	Кинетические параметры		
	A	E _a , кДж/МОЛЬ	E _a , ккал/МОЛЬ
XII 	$0.82 \cdot 10^7$	88.62	21.1
XIII 	$2.8 \cdot 10^{11}$	123.48	29.4

Из Табл. 5.4 видно, что параметры кинетических уравнений термораспада для изомерных соединений **X** и **XI** имеют близкие значения. Замена нитрогруппы в пиразольном кольце на тетразол (соединение **XIII**), приводит к уменьшению термической стабильности.

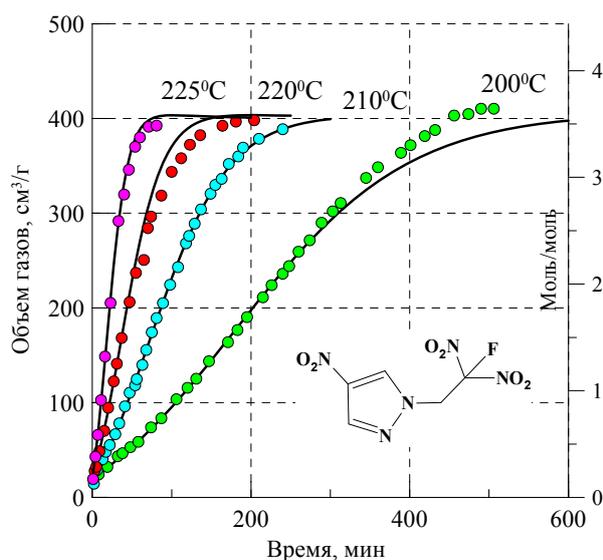


Рис. 5.46 Зависимость газовыделения от времени при разложении вещества **X** при различных температурах

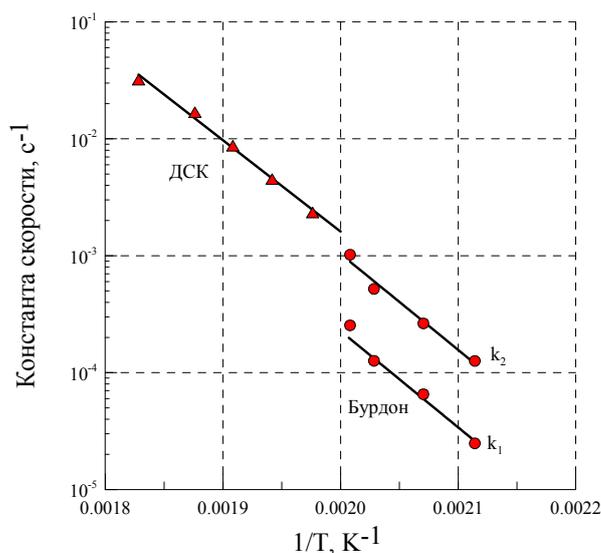


Рис. 5.47 Сравнение кинетики разложения **X** в изотермических условиях (k_1 и k_2) и неизотермических условиях (ДСК).

Эксперименты по термическому разложению **X** в изотермических условиях проводили в манометре Бурдона выше температуры плавления в интервале температур 200-225°C. Типичные кривые выделения газа при разложении **X** ($m/V = 10^{-3}$ г/см³) представлены на Рис. 5.47. При полном разложении выделяется 400-410 см³/г или 4,4-4,5 моля газов с моля вещества.

Распад в изотермических условиях идёт с небольшим ускорением, поэтому его описывали уравнением первого порядка с автокатализом [113]. В результате экспериментов получены следующие константы прямой реакции и реакции ускорения (псевдопервого порядка):

$$k_1 (c^{-1}) = 6.94 \cdot 10^{12} \exp(-18980/T), \text{ энергия активации } E_a = 37.7 \text{ ккал/моль}$$

$$k_2 (c^{-1}) = 2.66 \cdot 10^{13} \exp(-18896/T), \text{ энергия активации } E_a = 37.5 \text{ ккал/моль}$$

Сравнение кинетики разложения **X** в изотермических условиях (k_1 и k_2) и неизомермических условиях (ДСК) показывает, что скорость распада в условиях ДСК при высоких температурах определяется скоростью автокатализа. Скорость разложения в неизомермических условиях слегка выше, чем скорость автокатализа, возможно из-за более малого объёма колпачка по сравнению с манометром Бурдона и, соответственно, большей концентрации автокатализатора.

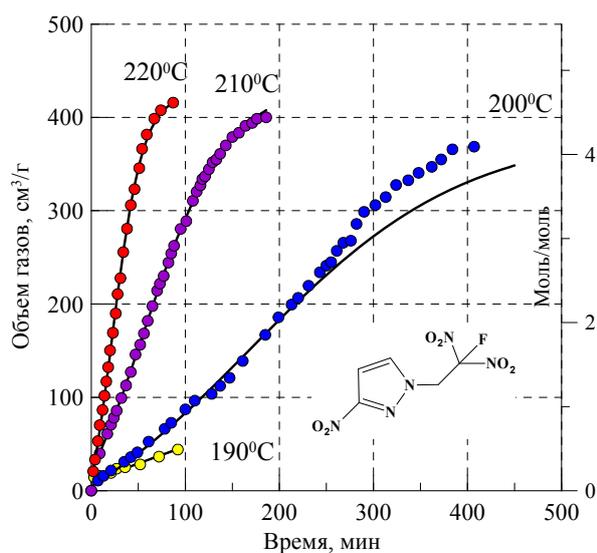


Рис. 5.48 Зависимость газовыделения от времени при разложении вещества **XI** при различных температурах.

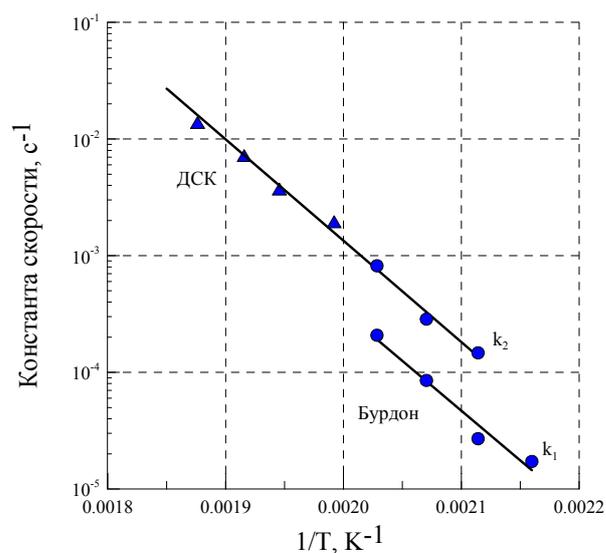


Рис. 5.49 Сравнение кинетики разложения **XI** в изотермических условиях (k_1 и k_2) и неизомермических условиях (ДСК).

Разложение изомерного соединения **XI** в изотермических условиях проводили выше температуры плавления в интервале температур 190-220°C. Кривые выделения газа при разложении **XI** ($m/V = 10^{-3} \text{ г/см}^3$) представлены на Рис. 5.48. Цвет газов в манометре практически бесцветный. При охлаждении конденсируется 17-22% или 0.7-0.9 моля/моля.

Распад **XI** в изотермических условиях идёт с небольшим ускорением, поэтому его описывали уравнением первого порядка с автокатализом. В результате экспериментов получены следующие константы прямой реакции и реакции ускорения (псевдопервого порядка):

$$k_1 (c^{-1}) = 3.80 \cdot 10^{13} \exp(-19640/T), \text{ энергия активации } E_a = 39.0 \text{ ккал/моль}$$

$$k_2 (c^{-1}) = 3.21 \cdot 10^{14} \exp(-20010/T), \text{ энергия активации } E_a = 39.8 \text{ ккал/моль}$$

Сравнение кинетики разложения **XI** в изотермических условиях (k_1 и k_2) и неизотермических условиях (ДСК) показывает, что, так же как и в случае с изомером **X**, скорость распада в условиях ДСК при высоких температурах определяется скоростью автокатализа (Рис. 5.49). Кинетика разложения изомерных пиразолов **X** и **XI** очень близка, есть небольшие отличия в начальной скорости разложения (k_1), а скорость автокатализа полностью совпадает (Рис. 5.50).

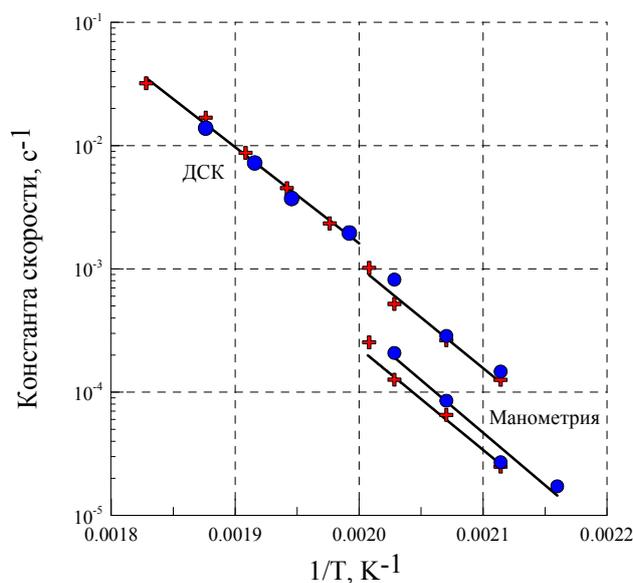


Рис. 5.50 Сравнение кинетических данных разложения изомерных пиразолов **X** (кресты) и **XI** (точки)

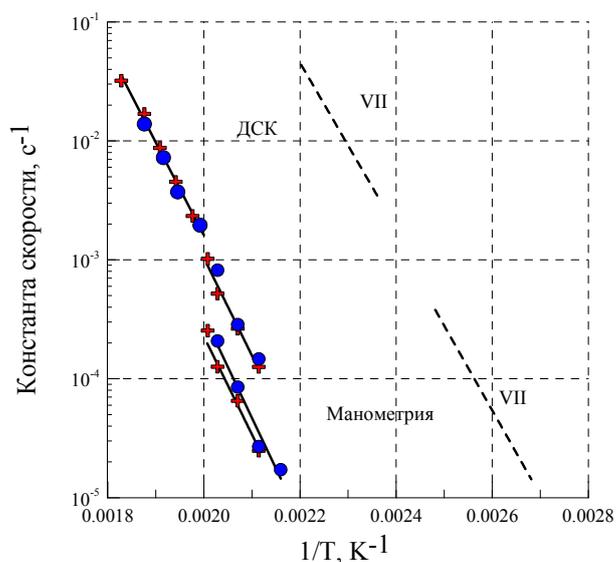


Рис. 5.51 Сравнение кинетических данных разложения изомерных пиразолов **X** и **XI** и *N*-фтординитрометил-3,5-динитропиразола (соединение **VII**).

Сравнение кинетических данных разложения изомерных пиразолов и *N*-фтординитрометил-3,5-динитропиразола (Рис. 5.51) показывает, что фтординитроэтильная группировка более стабильная, чем фтординитрометильная группа.

Эксперименты по термическому разложению XII в изотермических условиях проводили в интервале температур 160-190°C выше температуры плавления. Типичные кривые выделения газа при разложении XII ($m/V = 10^{-3}$ г/см³) представлены на Рис. 5.52. Цвет газов в манометре практически бесцветный. При охлаждении конденсируется 9-15% или 0.37-0.6 моля/моля. Остаток представляет собой светло-оранжевый затвердевший расплав, иногда наблюдается образование кристаллов.

Распад XII в изотермических условиях идёт с ускорением и хорошо описывается уравнением первого порядка с автокатализом. В результате экспериментов получены следующие константы прямой реакции и реакции ускорения (псевдопервого порядка):

$$k_1 (c^{-1}) = 4.3 \cdot 10^{15} \exp(-21221/T) \text{ энергия активации } E_a = 42.2 \text{ ккал/моль}$$

$$k_2 (c^{-1}) = 1.1 \cdot 10^7 \exp(-10670/T) \text{ энергия активации } E_a = 21.2 \text{ ккал/моль}$$

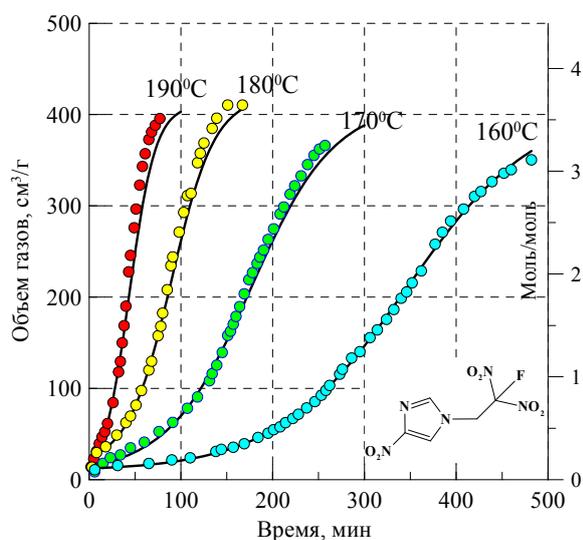


Рис. 5.52 Зависимость газовыделения от времени при разложении вещества XII при различных температурах.

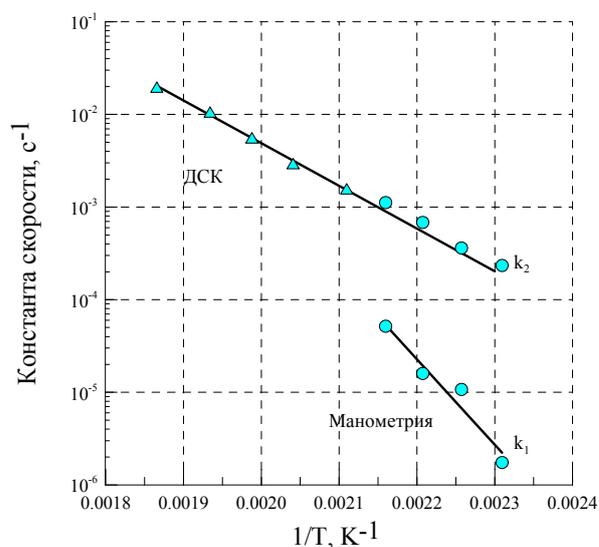


Рис. 5.53 Сравнение кинетики разложения XII в изотермических условиях (k_1 и k_2) и неизотермических условиях (ДСК).

Как показывает сравнение кинетики разложения XII в изотермических условиях (k_1 и k_2) и неизотермических условиях (ДСК) скорость распада XII в условиях ДСК при высоких температурах определяется скоростью автокатализа показывает как и в случае с пиразолами.

Сравнение кинетических параметров начальной стадии разложения фтординитроэтильных производных пиразолов и имидазола показывает, что фтординитроэтильная группа при нитроимидазольном цикле менее стойкая, чем аналогичные группировки при нитропиразолах (Рис. 5.54).

Термический распад XIII в изотермических условиях проводили выше температуры плавления в интервале температур 130-170°C. Типичные кривые выделения газа ($m/V = 10^{-3}$ г/см³) представлены на Рис. 5.55. Цвет газов в манометре бесцветный. При охлаждении конденсируется 20% или 0,7 моля/моля. Остаток представляет собой светло-оранжевый затвердевший расплав.

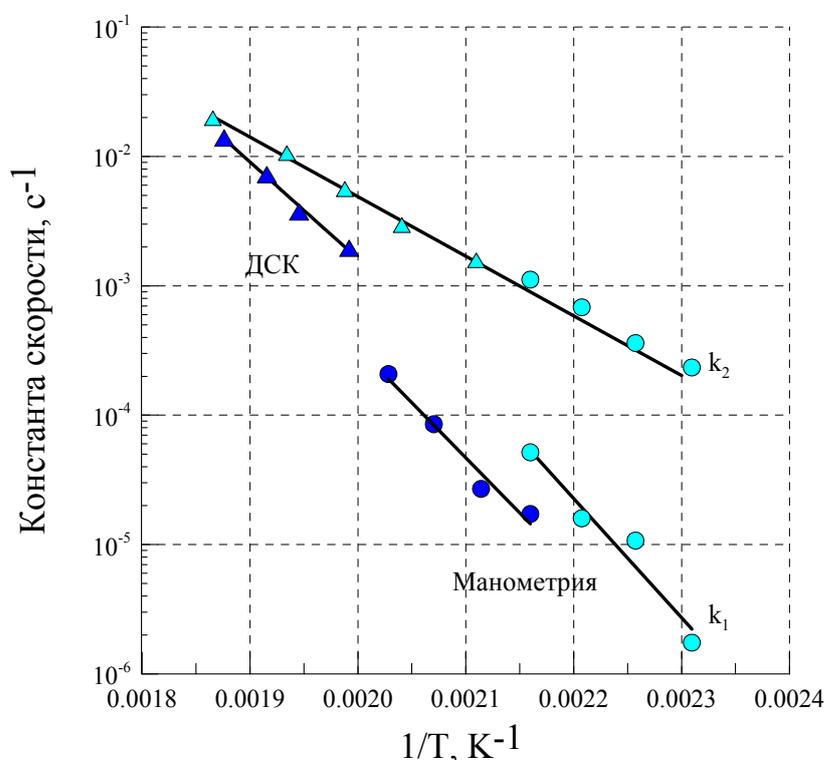


Рис. 5.54 Сравнение кинетических параметров разложения фтординитроэтильного производного пиразола (XI) и имидазола (XII).

Распад XIII в изотермических условиях идёт со слабым ускорением и хорошо описывается уравнением первого порядка с автокатализом. В результате экспериментов получены следующие константы прямой реакции и реакции ускорения (псевдопервого порядка):

$$k_1 (c^{-1}) = 6.04 \cdot 10^{12} \exp(-16670/T) \text{ энергия активации } E_a = 33.1 \text{ ккал/моль}$$

$$k_1 (c^{-1}) = 2.8 \cdot 10^{11} \exp(-14855/T) \text{ энергия активации } E_a = 29.5 \text{ ккал/моль.}$$

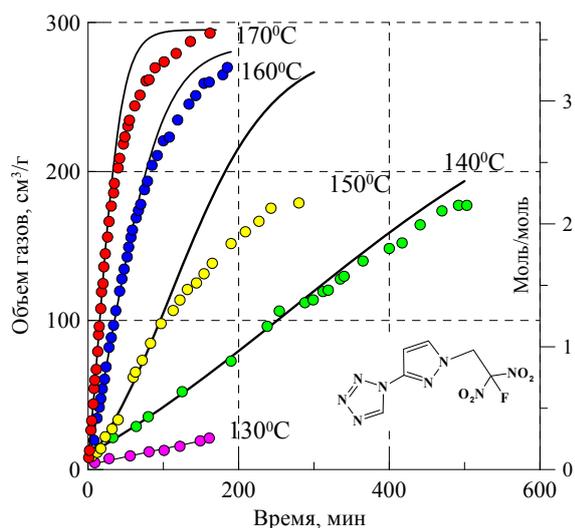


Рис. 5.55 Зависимость газовой выделения от времени при разложении вещества XIII при различных температурах.

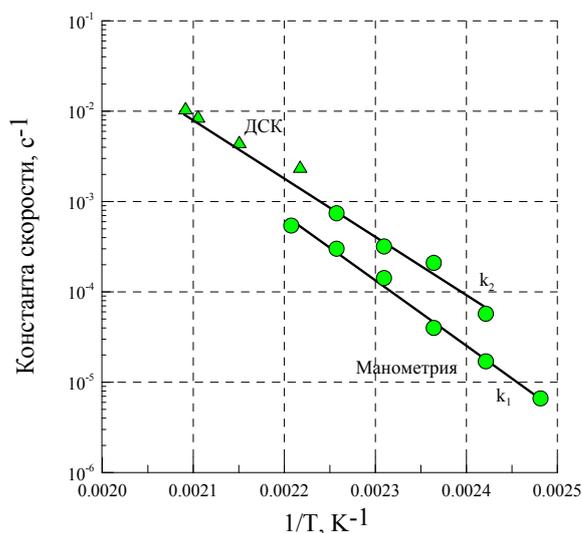


Рис. 5.56 Сравнение кинетики разложения XIII в изотермических условиях (k_1 и k_2) и неизотермических условиях (ДСК).

Скорость распада XIII при высоких температурах в условиях ДСК согласуется с кинетикой автокатализа (k_2) в изотермических условиях (Рис. 5.56).

5.5.2 Закономерности горения исследованных веществ

Соединения X-XIII в виде прессованных зарядов в трубках из оргстекла внутренним диаметром 4 мм начинают гореть с давления 0.8, 0.9, 0.3 и 0.1 МПа, соответственно. Во всем интервале давлений X-XIII имеют практически одинаковую зависимость скорости горения от давления ($\nu=0.75-0.83$) (Табл. 4.17, Рис. 5.57).

Как видно из сравнения скоростей горения исследованных веществ и нитроглицерина, загущённого 3% нитроцеллюлозы, соединения X, XI, XII обладают невысокими скоростями горения. Скорость горения XIII значительно превосходит скорости горения X, XI, XII и близка к скорости горения нитроглицерина.

Поскольку соединение X имеет невысокую скорость горения, исследования распределения температуры в волне горения проводились в диапазоне давлений 1.1 – 2.1 МПа. Полученные профили температуры приведены на Рис. 5.58.

Структура пламени соединения X при этих давлениях одностадийная, максимальная температура при давлении 2.1 МПа достигает 2300 К. Разница

измеренной и расчётной адиабатической температурой (2910 К), по всей видимости, обусловлена теплопотерями термопары на излучение. Градиент температуры над поверхностью невысокий, на профилях кроме температуры поверхности можно также четко зафиксировать температуры воспламенения высокотемпературного пламени.

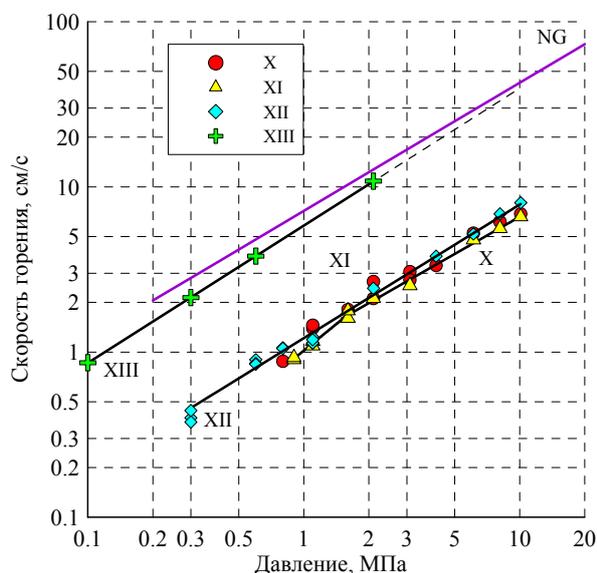


Рис. 5.57 Зависимости скорости горения исследуемых веществ от давления

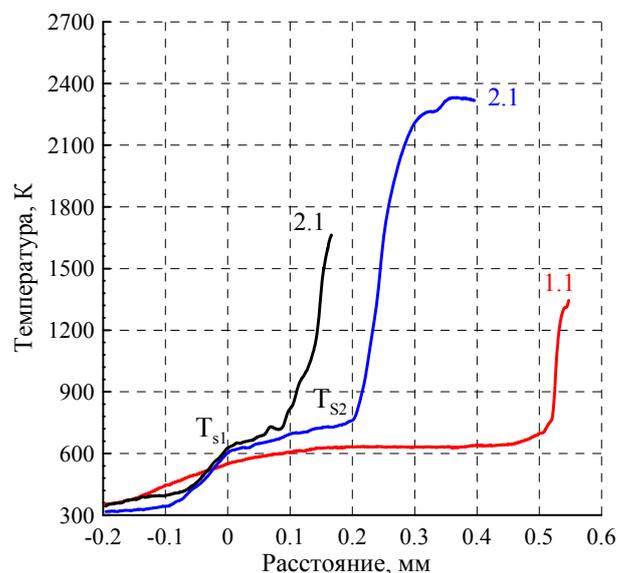


Рис. 5.58 Характерные температурные профили вещества X в диапазоне давлений 1.1-2.1 МПа.

Хорошая стабильность соединения X позволила использовать манометрический метод для определения его давления паров. Объединение термопарных данных по температуре поверхности (кипения) от давления и манометрических данных по давлению паров при разных температурах даёт возможность определить зависимость давления паров в широком интервале температур, что значительно повышает точность измерения (Рис. 5.59). На основании полученной зависимости $\ln(p)=21.7-11940/T$ можно рассчитать теплоту испарения X (23.7 ккал/моль) и температуру кипения при атмосферном давлении 277 °С.

Как видно из рисунка давление паров X значительно выше, чем давление паров 3,4-динитропиразола. На рисунке также приведены температуры воспламенения высокотемпературного пламени. Как видно, они ближе к температурам поверхности 3,4-DNP.

Из температурных профилей, основываясь на уравнении кондуктивной теплопередачи в одномерной постановке, можно получить также ещё один важный теплофизический параметр – коэффициент температуропроводности вещества в конденсированной фазе χ . Полученный таким образом коэффициент температуропроводности для конденсированной фазы равен $\chi=1.43 \cdot 10^{-3}$ см²/с. На основании значения χ , плотности запрессовки (1.64 г/см³) и теплоёмкости c_p (0.35 кал/г·К) можно рассчитать коэффициент теплопроводности $\lambda=8.2 \cdot 10^{-4}$ кал/с·см·К.

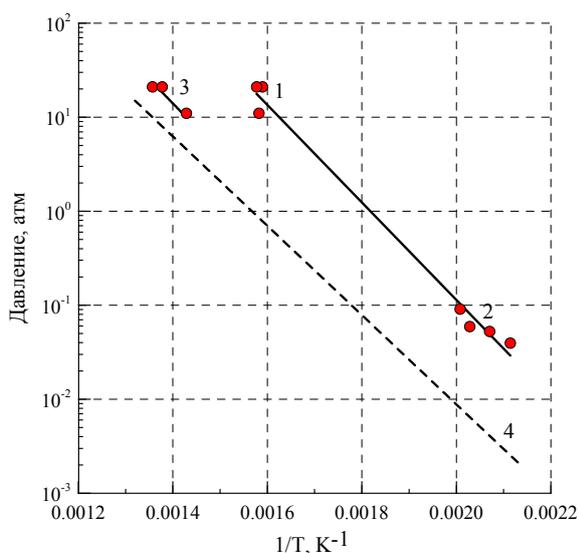


Рис. 5.59 Давление паров X, определённое с помощью термопарной методики (1) и манометрического метода (2), в сравнении с температурой появления пламени (3) и давлением паров 3,4-DNP (4).

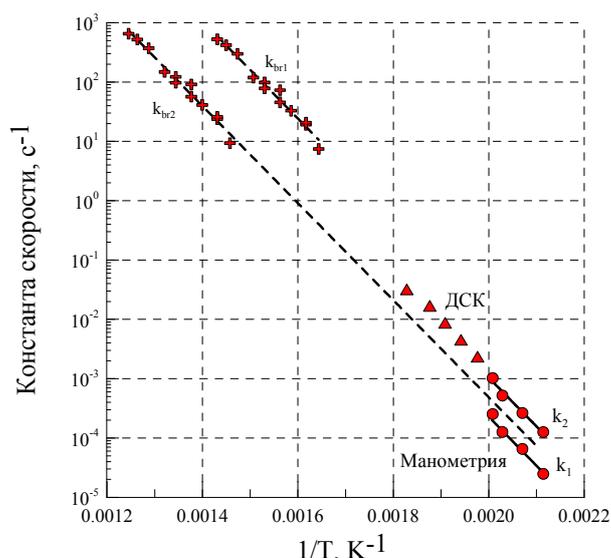


Рис. 5.60 Сравнение кинетики ведущей реакции горения, рассчитанной при температуре поверхности (k_{br1}) и температуре появления пламени (k_{br2}) с кинетикой разложения X, полученной разными методами.

Как видно из полученных температурных профилей при 1.1 и 2.1 МПа для исследуемого соединения наблюдаются очень широкие участки с низким градиентом температуры над поверхностью горения. Высокотемпературное пламя появляется на значительном расстоянии от поверхности. Такие профили характерны для горения веществ с ведущей реакцией горения в конденсированной фазе. Возможно, при низких давлениях проявляется также явление «залипания» термопары. В этом случае можно определить T_s и T_f , а вот распределение температуры в газовой фазе записывается некорректно.

Как видно из полученных профилей даже при давлении 2.1 МПа (Рис. 5.58) градиент температуры над поверхностью горения очень низкий,

высокотемпературное пламя загорается на расстоянии ~ 200 мкм над поверхностью. Следовательно, тепловой поток из газовой фазы не поступает в конденсированную фазу, и горение определяется кинетикой тепловыделения в конденсированной фазе.

В предположении ведущей реакции в конденсированной фазе, используя экспериментальные данные по скорости горения и температуры поверхности X , из уравнения Зельдовича были рассчитаны константы скорости ведущей реакции горения. Средняя величина теплоёмкости конденсированной фазы c_p принималась $0.35 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, в качестве теплоты плавления использовали экспериментально определённую величину 22.6 кал/г , а тепловой эффект рассчитали из температуры пламени $Q=0.35\cdot(2300-298) = 700 \text{ кал/г}$.

На Рис. 5.60 представлено сравнение констант скоростей ведущей реакции горения, рассчитанной при температуре поверхности (k_{br1}) и температуре появления пламени (k_{br2}), с константами скоростей термораспада, полученных из экспериментов в изотермических и неизотермических условиях. Зависимость температуры появления пламени от давления получили из термопарных данных, описав их уравнением с фиксированной теплотой кипения соединения X : $\ln(p)=19.5-11940/T$.

Как видно из рисунка константы скорости ведущей реакции горения $k_{br1} (\text{с}^{-1}) = 4.3\cdot 10^{14}\cdot \exp(-18890/T)$ ($E_a = 37.5 \text{ ккал/моль}$) не согласуются ни со скоростью автокатализа, ни с начальной скоростью разложения. Расчёт показывает, что при температурах поверхности X глубина разложения X в приповерхностном слое не достигает и 1%.

В тоже время расчёт констант скоростей ведущей реакции при температуре появления пламени $k_{br2} (\text{с}^{-1}) = 1.13\cdot 10^{13}\cdot \exp(-18850/T)$ ($E_a = 37.5 \text{ ккал/моль}$) показывает, что рассчитанные константы близки к кинетике разложения X . Однако эта температура не может быть температурой поверхности, так как не описывается распределением температуры по Михельсону. Скорее всего, при этой температуре испаряются конденсированные продукты разложения исходного соединения X .

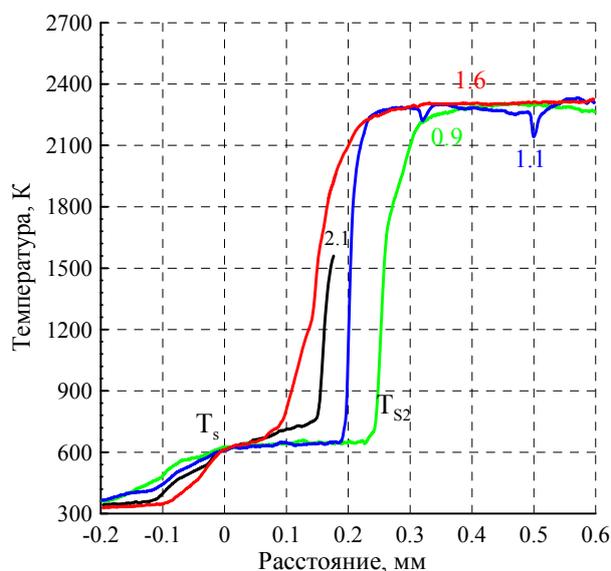


Рис. 5.61 Характерные температурные профили вещества **XI** в диапазоне давлений 0.9-2.1 МПа.

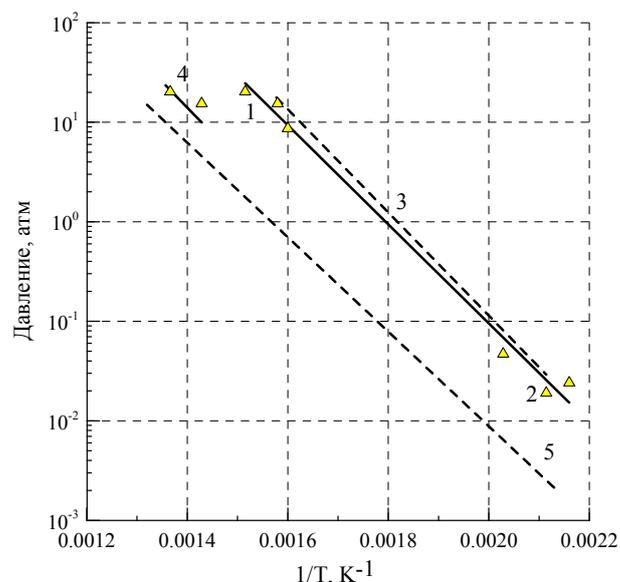


Рис. 5.62 Давление паров **XI**, определённое с помощью термопарной методики (1) и манометрического метода (2), в сравнении с температурой появления пламени (4) и давлением паров **X** (3) и 3,4-DNP (5).

Поскольку соединение **XI** имеет невысокую скорость горения, исследования распределения температуры в волне горения проводились в диапазоне давлений 0.9 – 2.1 МПа. Полученные профили температуры приведены на Рис. 5.61.

Структура пламени при этих давлениях одностадийная, максимальная температура при этих давлениях достигает 2300 К. Разница измеренной и расчётной адиабатической температурой, по всей видимости, обусловлена теплопотерями термопары на излучение.

Хорошая стабильность соединения **XI** позволила использовать манометрический метод для определения его давления паров. Объединение термопарных данных по температуре поверхности (кипения) от давления и манометрических данных по давлению паров при разных температурах (Рис. 5.62) даёт возможность определить зависимость давления паров в широком интервале температур, что значительно повышает точность измерения. На основании полученной зависимости $\ln(p)=20.57-11460/T$ можно рассчитать теплоту испарения **XI**: 22.8 ккал/моль. Как видно из Рис. 5.62 давление паров изомерных **X** и **XI** практически одинаковы. Температура воспламенения высокотемпературного пламени изомерных **X** и **XI** также близки.

Из температурных профилей получен коэффициент температуропроводности вещества **XI** в конденсированной фазе $\chi=1.4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$. На основании значения χ , плотности запрессовки ($1.6 \text{ г}/\text{см}^3$) и среднего значения теплоёмкости c_p ($0.35 \text{ кал}/\text{г}\cdot\text{К}$) можно рассчитать коэффициент теплопроводности $\lambda=7.6 \cdot 10^{-4} \text{ кал}/\text{с}\cdot\text{см}\cdot\text{К}$.

Как видно из полученных температурных профилей (Рис. 5.61) для исследуемого соединения **XI** также наблюдается широкие участки с низким градиентом температуры над поверхностью и явление «залипания» термопары. Даже при давлении 2.1 МПа градиент температуры над поверхностью горения очень низкий, высокотемпературное пламя загорается на некотором расстоянии от поверхности. Следовательно, тепловой поток из газовой фазы не поступает в конденсированную фазу и горение определяется кинетикой тепловыделения в конденсированной фазе.

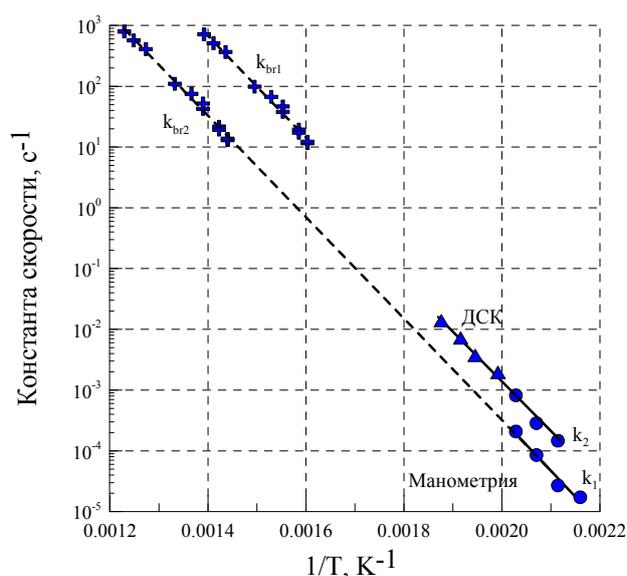


Рис. 5.63 Сравнение кинетики ведущей реакции горения, рассчитанной при температуре поверхности (k_{br1}) и температуре появления пламени (k_{br2}) с кинетикой разложения **XI**, полученной разными методами.

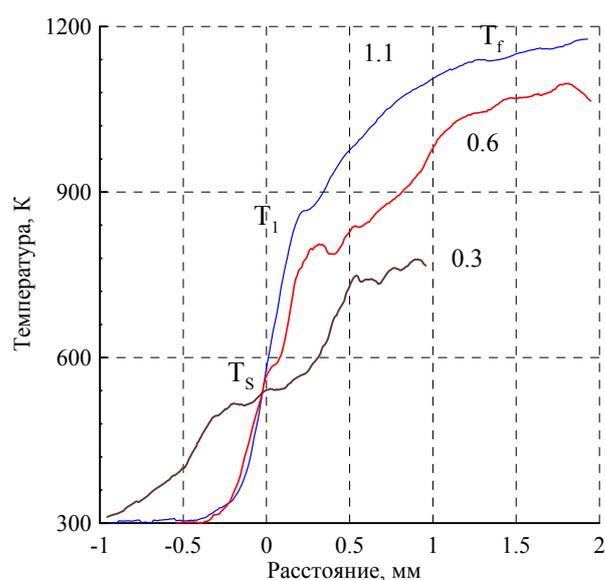


Рис. 5.64 Характерные температурные профили вещества **XII** в диапазоне давлений 0.3-1.1 МПа.

В предположении ведущей реакции в конденсированной фазе, используя экспериментальные данные по скорости горения и температуры поверхности **XI**, из уравнения Зельдовича были рассчитаны константы скорости ведущей реакции при горении. Средняя величина теплоёмкости конденсированной фазы c_p

принималась $0.35 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, в качестве теплоты плавления использовали экспериментально определённую величину 23.2 кал/г , а тепловой эффект рассчитали из температуры пламени $Q=0.35(2300-298) = 700 \text{ кал/г}$.

На Рис. 5.63 представлено сравнение констант скоростей ведущей реакции горения, рассчитанной при температуре поверхности (k_{br1}) и температуре появления пламени (k_{br2}), с константами скоростей термораспада, полученных из экспериментов в изотермических и неизотермических условиях. Зависимость температуры появления пламени от давления получили из термопарных данных, описав их уравнением с фиксированной теплотой кипения **XI**: $\ln(p)=18.7-11460/T$.

Как видно из рисунка константы скорости ведущей реакции горения $k_{br1} (\text{с}^{-1}) = 3.46\cdot 10^{14}\cdot \exp(-19260/T)$ ($E_a = 38.3 \text{ ккал/моль}$) не согласуются ни со скоростью автокатализа, ни с начальной скоростью разложения. Расчёт показывает, что при температурах поверхности глубина разложения **XI** в приповерхностном слое достигает 4-8%, что совершенно недостаточно.

В тоже время расчёт констант скоростей ведущей реакции при температуре появления пламени $k_{br2} (\text{с}^{-1}) = 1.6\cdot 10^{13}\cdot \exp(-19220/T)$ ($E_a = 38.2 \text{ ккал/моль}$) полностью совпадает с кинетикой разложения **XI**. Однако эта температура не может быть температурой поверхности, так как не описывается распределением температуры по Михельсону. Скорее всего, как и в предыдущем случае при этой температуре испаряются конденсированные продукты разложения исходного соединения **XI**.

Исследования распределения температуры в волне горения **XII** проводились в диапазоне давлений $0.3 - 1.1 \text{ МПа}$. Полученные профили температуры приведены на Рис. 5.64.

Градиент температуры над поверхностью горения **XII** при 0.3 и 0.6 МПа невысокий, однако уже при 1.1 МПа он достигает значения ($1.7\cdot 10^4 \text{ К/см}$). С учётом коэффициента теплопроводности газовой фазы $\lambda=2.4\cdot 10^{-4} \text{ кал/см}\cdot\text{с}\cdot\text{К}$ тепловой поток из газовой фазы составляет всего $q=\lambda\cdot\phi =4.1 \text{ кал/см}^2\cdot\text{с}$. При измеренной скорости горения в конденсированную фазу поступает только $Q_g = q/m = 18 \text{ кал/г}$. Поскольку на прогрев и плавление вещества при атмосферном

давлении необходимо $c_p(T_S - T_0) + L_m = 101 + 26 = 127$ кал/г, очевидно, что тепловой поток из газовой фазы тратится только на испарение непрореагировавшего в ж-фазе вещества, а скорость горения **XII** определяется реакцией в конденсированной фазе.

В отличие от изомерных пиразолов, температура горения которых при давлении 0.9-2.1 МПа равна 2300 К, температура горения **XII** даже при 1.1 атм не достигает 1200 К. По всей видимости, при этих давлениях не загорается второе пламя.

Используя манометрические данные по давлению паров при разных температурах и термометрические данные по температуре поверхности (кипения) от давления даёт возможность определить зависимость давления паров **XII** в широком интервале температур. На основании полученной зависимости $\ln(p) = 22.3 - 11560/T$ можно рассчитать теплоту испарения **XII**: 23.0 ккал/моль.

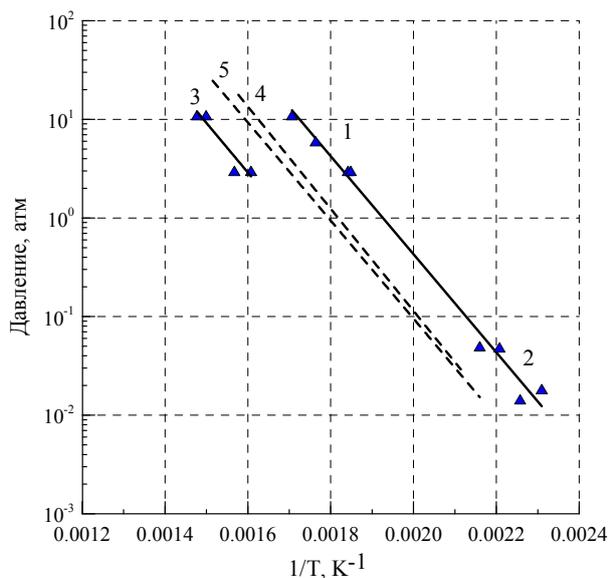


Рис. 5.65 Давление паров **XII**, определённое с помощью термометрической методики (1) и манометрического метода (2), в сравнении с температурой появления пламени (4) и давлением паров **XI** (3) и 3,4-DNP (5).

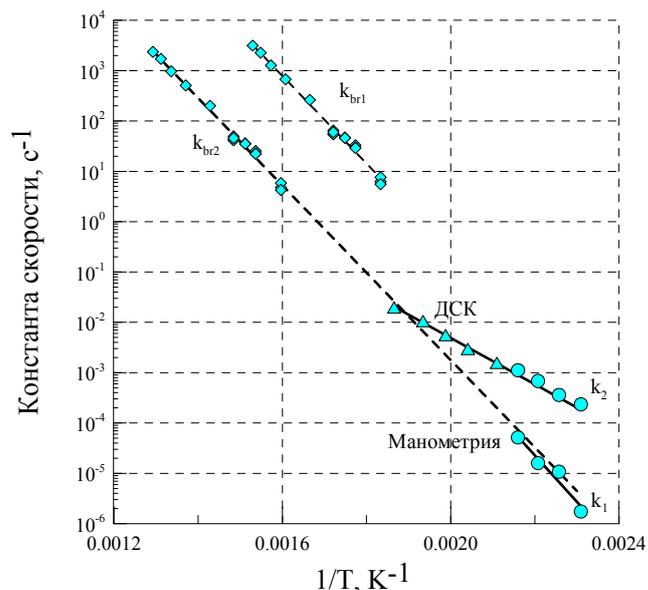


Рис. 5.66 Сравнение кинетики ведущей реакции горения, рассчитанной при температуре поверхности (k_{br1}) и температуре появления пламени (k_{br2}) с кинетикой разложения **XI**, полученной разными методами.

Как видно из Рис. 5.65 давление паров **XII** значительно выше, чем давление паров изомерных **X** и **XI**. В отличие от **X** и **XI** на профилях **XII** нет чётко выраженного излома перед воспламенением газового пламени, хотя на некоторых профилях можно отметить изломы в области температур 600-700К.

Из температурных профилей получен коэффициент температуропроводности вещества **XII** в конденсированной фазе $\chi=1.48 \cdot 10^{-3}$ см²/с. На основании значения χ , плотности запрессовки (1.75 г/см³) и среднего значения теплоёмкости c_p (0.35 кал/г·К) можно рассчитать коэффициент теплопроводности $\lambda=9.1 \cdot 10^{-4}$ кал/с·см·К. Исходя из предположения, что скорость горения **XII** определяется реакцией в конденсированной фазе и, используя экспериментальные данные по скорости горения и температуре поверхности **XII**, были рассчитаны константы скорости ведущей реакции горения. Средняя величина теплоёмкости конденсированной фазы c_p принималась 0.35 кал·г⁻¹·К⁻¹, в качестве теплоты плавления использовали величину 23 кал/г, а тепловой эффект рассчитали из температуры пламени $Q=0.35(1250-298) = 333$ кал/г.

На Рис. 5.66 представлено сравнение констант скоростей ведущей реакции горения, рассчитанной при температуре поверхности (k_{br1}) и температуре появления пламени (k_{br2}), с константами скоростей термораспада, полученных из экспериментов в изотермических и неизотермических условиях. Зависимость температуры появления пламени от давления получили из термодинамических данных, описав их уравнением с фиксированной теплотой кипения **XII**: $\ln(p)=19.56-11560/T$.

Как видно из рисунка константы скорости ведущей реакции горения k_{br1} (с⁻¹) = $6.5 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-20030/T)$ ($E_a = 39.8$ ккал/моль) не согласуются ни со скоростью автокатализа, ни с начальной скоростью разложения. Расчёт показывает, что при температурах поверхности **XII** и измеренной кинетики разложения глубина разложения **XII** в приповерхностном слое не достигает 3%.

В тоже время расчёт констант скоростей ведущей реакции при температуре появления пламени k_{br2} (с⁻¹) = $4.0 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-19970/T)$ ($E_a = 39.7$ ккал/моль) совпадает с кинетикой разложения **XII**. Отметим, что, скорее всего, при этой температуре испаряются конденсированные продукты разложения исходного соединения **XII**.

Из-за высокой скорости горения **XIII** профили с чётко наблюдаемой температурой поверхности удалось получить только при атмосферном давлении.

Остальные профили позволяют определить только температуру горения, которая растёт от 1050 до 1250 К при повышении давления до 2 МПа.

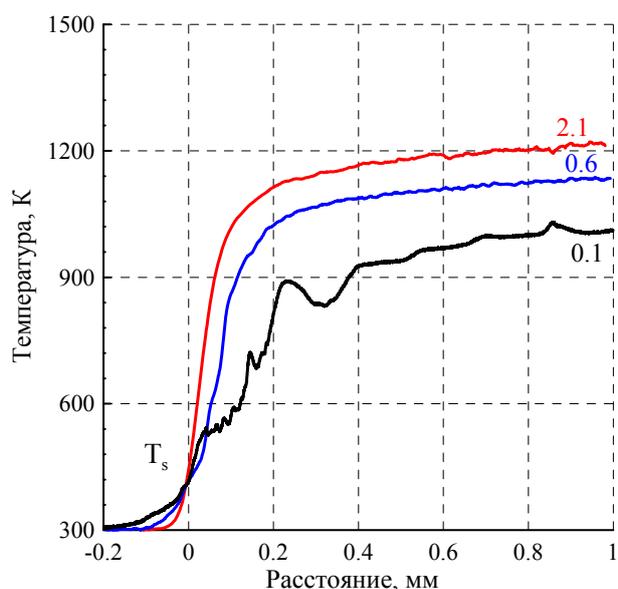


Рис. 5.67 Характерные температурные профили вещества XIII в диапазоне давлений 0.1-2.1 МПа.

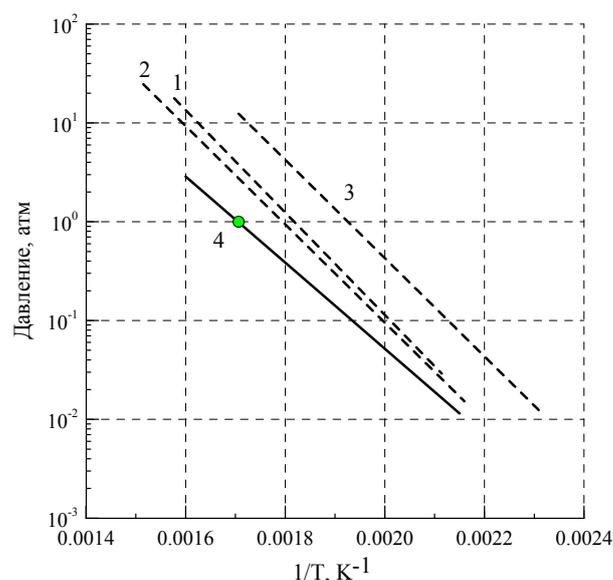


Рис. 5.68 Сравнение давления паров X (1), XI (2), XII (3) и XIII (4).

Как видно из полученных температурных профилей при 1 атм (Рис. 5.67) над поверхностью вещества при 590°C наблюдается довольно значительный градиент температуры ($2.5 \cdot 10^4 \text{ K/cm}$). С учетом коэффициента теплопроводности газовой фазы $\lambda = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ кал/см}\cdot\text{с}\cdot\text{K}$ тепловой поток из газовой фазы составляет всего $q = \lambda \cdot \varphi = 6.3 \text{ кал/см}^2\cdot\text{с}$. При измеренной скорости горения в конденсированную фазу поступает только $Q_g = q/m = 41 \text{ кал/г}$. Поскольку на прогрев и плавление вещества при атмосферном давлении необходимо $c_p(T_s - T_0) + L_m = 102.2 + 25.8 = 128 \text{ кал/г}$, очевидно, что тепловой поток из газовой фазы тратится только на испарение непрореагировавшего в к-фазе вещества, а скорость горения XIII определяется реакцией в конденсированной фазе.

К сожалению, XIII обладает наименьшей стабильностью среди изученных фтординитроэтильных производных, поэтому данные манометрического метода для определения его давления паров невозможно использовать (они искажены протекающим термическим разложением). Для того, чтобы получить зависимость температуры поверхности от давления по одной температуре кипения, необходимо знать теплоту кипения. В случае горения вещества по к-фазной

модели эту величину можно определить, зная энергию активации ведущей реакции горения (E) и показатель в зависимости скорости горения от давления (ν): $L_v = E/2\nu = 33.1/2 \cdot 0.83 = 19.9$ ккал/моль. Исходя из этих данных, зависимость давления паров **XIII** можно описать следующей зависимостью $\ln(p) = 17.1 - 10040/T$. Как видно из Рис. 5.68, **XIII** имеет самые высокие температуры поверхности среди изученных фтординитроэтильных производных.

Из температурных профилей, основываясь на уравнении кондуктивной теплопередачи в одномерной постановке, был получен коэффициент температуропроводности вещества в конденсированной фазе $\chi = 1.75 \cdot 10^{-3}$ см²/с. На основании значения χ , плотности запрессовки (1.77 г/см³) и среднего значения теплоёмкости c_p (0.35 кал/г К) можно рассчитать коэффициент теплопроводности $\lambda = 10.7 \cdot 10^{-4}$ кал/с·см·К.

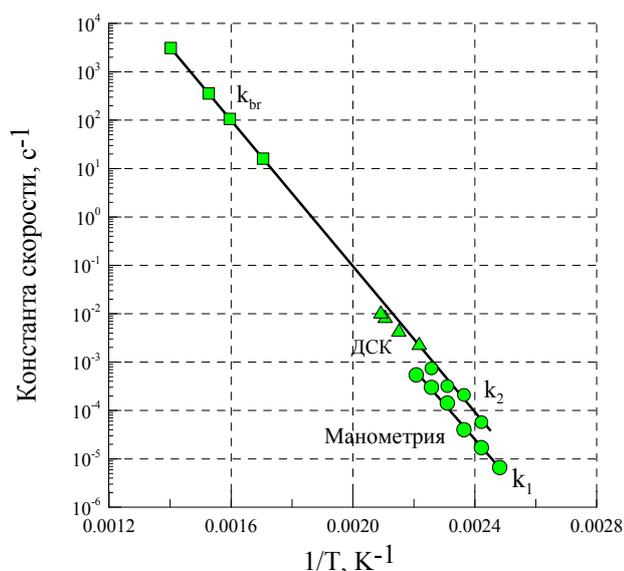


Рис. 5.69 Сравнение кинетики ведущей реакции горения с кинетикой разложения **XIII**, полученной разными методами.

Поскольку скорость горения **XIII** определяется реакцией в конденсированной фазе, то, используя экспериментальные данные по скорости горения и температуре поверхности **XIII**, по уравнению Зельдовича можно рассчитать константы скорости ведущей реакции горения. Средняя величина теплоёмкости конденсированной фазы c_p принималась 0.35 кал·г⁻¹·К⁻¹, в качестве теплоты плавления использовали экспериментальную величину 25.8 кал/г, а тепловой эффект рассчитали из температуры пламени $Q = 0.35(1250 - 298) = 315$ кал/г.

На Рис. 5.69 представлено сравнение констант скоростей ведущей реакции при горении и констант скоростей термораспада, полученных из экспериментов в изотермических и неизотермических условиях. Как видно из рисунка константы скорости ведущей реакции горения $k_{br} (с^{-1}) = 1.13 \cdot 10^{14} \exp(-17350/T)$ ($E_a = 34.5$ ккал/моль) совпадают с кинетикой автокатализа разложения.

5.5.3 Анализ продуктов разложения и механизм термического разложения

Цвет газов в манометрах Бурдона после завершения разложения для всех фтординитроэтильных производных практически бесцветный. При охлаждении конденсируется 9-21%. Остаток представляет собой светло-оранжевый затвердевший расплав, иногда наблюдается образование кристаллов. В ИК-спектре остатка исчезают колебания фтординитрометильной группы, изменяются колебания группы CH_2 . Колебания нитрогруппы ($1411, 1385, 1358 \text{ см}^{-1}$) и пиразола остаются ($C=N, C=C_{\text{пиразол}} 1505, 1651 \text{ см}^{-1}$).

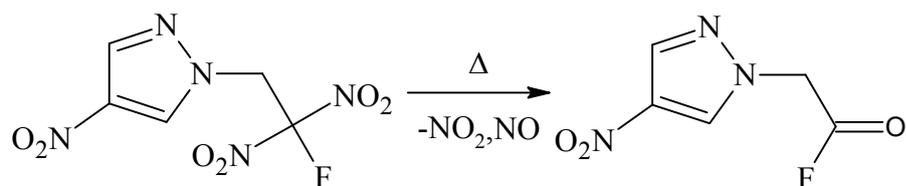
Исходное вещество **X** и продукты его разложения анализировались с помощью высокоэффективной хроматографии, сопряжённой с масс-спектрометрией. В масс-спектре исходного вещества **X** (метод прямого ввода, электронный удар, 70 eV, температура от 50 до 250°C со скоростью 20°C/мин, образец при температуре 120°C весь испарился без разложения) наблюдается следующие пики: молекулярный ион $[M]^+ = 249$, ион $[M-HNO_2]^+ = 202$, $[M-2*NO_2]^+ = 157$, интенсивный ион NO (30) и средний NO_2 (46).

Хроматография остатка после разложения **X** показывает наличие основного продукта (содержание составляет 66,7%). Масс-спектр основного продукта даёт пик 112 у.е., что соответствует нитропиразолу (в УФ-спектре полосы поглощения 198, 224 и 273 нм). Пики в масс-спектре других продуктов характерны для продуктов полимеризации: 283 (11,7%), 349 (3,8%), 360 (4,7%), 360 (1,56%) и 519 (4,7%).

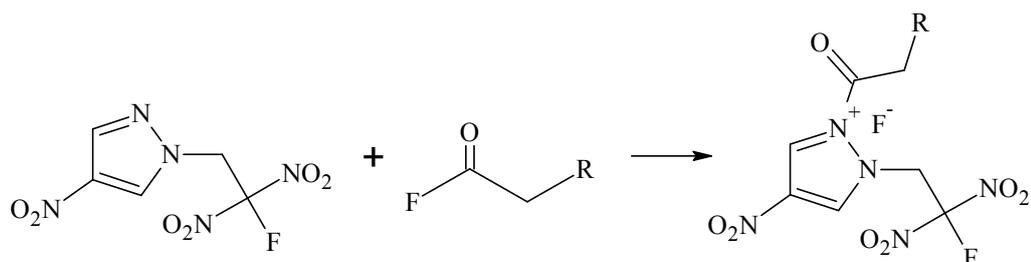
Исходное вещество **XI** и продукты его разложения анализировались с помощью высокоэффективной хроматографии, сопряжённой с масс-спектрометрией. В масс-спектре исходного вещества **XI** (метод прямого ввода, электронный удар, 70 eV, температура от 50 до 250°C со скоростью 20°C/мин, образец при температуре 150°C испарился с разложением) наблюдается следующие пики: молекулярный ион $[M]^+ = 249$, ион $[M-HNO_2]^+ = 202$, ион $[M-O]^+ = 233$, $[M-2*NO_2]^+ = 157$, $[M-O-NO_2]^+ = 187$, $[M-NO-HNO_2]^+ = 172$, интенсивный ион NO (30) и средний NO₂ (46).

Хроматография остатка после разложения **XI** показывает наличие основного продукта (содержание составляет 86.1%). Масс-спектр основного продукта даёт пик 112 у.е., что соответствует нитропиразолу (в УФ-спектре полосы поглощения 194, 220 и 260 нм). Пики в масс-спектре других продуктов характерны для продуктов полимеризации: 283 (3%), 265 (1.6%), 350 (0.7%) и 394 (0.9%).

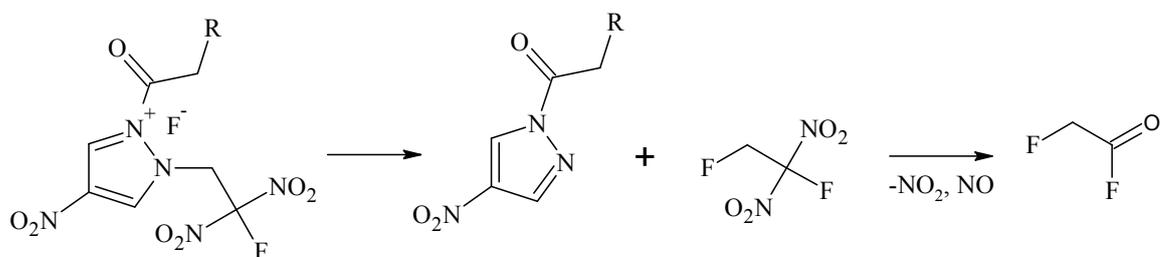
Схему разложения фтординитроэтильной группировки можно представить следующим образом. Разложение начинается с фтординитрометильной группировки, приводя к образованию фторангидрида:



Последний, обладая сильной ацилирующей способностью, реагирует с исходной молекулой, образуя четвертичную соль:

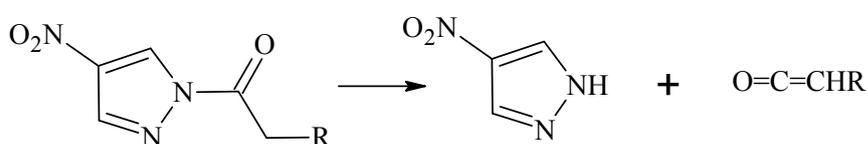


которая разлагается с образованием ацил нитропиразола и дифторированного динитроэтана, а он, в свою очередь, образует опять фторангидрид

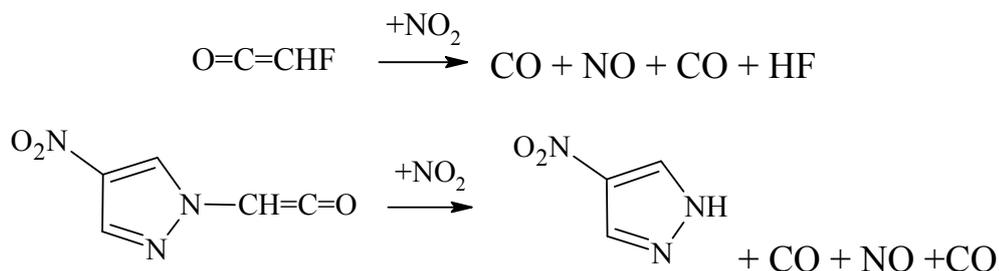


Две последние реакции, по существу, представляют схему автокатализа разложения фтординитроэтильных производных.

Дальнейшие превращения ацилнитропиразола можно представить как реакцию, обратную получению фтординитроэтильных производных:



Производные кетена взаимодействуют с диоксидом азота с образованием газообразных продуктов разложения:



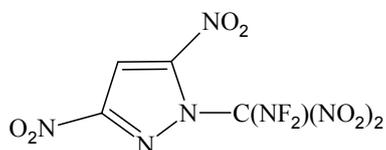
При установившемся процессе суммарная схема разложения фтординитроэтильного производного представляет собой образование нитропиразола, двух молекул NO, двух молекул CO и молекулы HF. Образование нитропиразола подтверждено данными ВЭЖХ, манометрия свидетельствует об образовании 4 и более молей газообразных продуктов.

Предложенный механизм разложения фтординитроэтильных производных позволяет объяснить их механизм горения. Сами фтординитроэтильные производные относительно летучи и имеют невысокую температуру поверхности, при которой распад практически не идет. Однако, основным продуктом распада являются нитроазолы, температура кипения которых значительно выше, чем температура кипения исходного вещества. Следовательно, от температуры

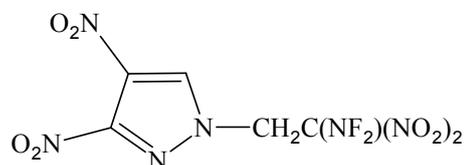
поверхности оттекают пары фтординитроэтильных производных и жидкие капли нитроазолов. Основное тепло для распространения горения генерируется при температуре кипения нитроазолов.

5.6 Термическая стабильность и механизм горения дифтораминопроизводных азолов

Одним из путей повышения энергетических параметров как твердых, так и жидких топливных композиций может стать частичная замена нитрогрупп в составе окислителя на дифтораминные группы [139, 140]. Как уже отмечалось, 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 (дифторамино)динитрометильных соединений очень мало информации, горение их ранее не исследовалось.



XIV



XV

Замена нитрогруппы в соединении **VI** на дифтораминогруппу незначительно повлияло на плотность соединения **XIV** ($1,920 \text{ г/см}^3$), тогда как энтальпия образования уменьшилась (193 кДж/моль). Тем не менее, это соединение имеет благоприятные детонационные характеристики ($D = 8.72 \text{ км/с}$, $P = 36.3 \text{ ГПа}$). Расчеты показывают, что замена нитроглицерина в порохах на соединение **XIV** приводит к увеличению теплоты сгорания и увеличению удельного импульса.

Замена дифтораминодинитрометильной группы дифтораминодинитроэтильную группу значительно снизило плотность соединения **XV** ($1,799 \text{ г/см}^3$, плотность запрессовки 1.76 г/см^3), энтальпия образования также уменьшилась (151 кДж/моль). Тем не менее, это соединение

также имеет благоприятные энергетические характеристики: теплота взрыва этого вещества 6426 кДж/кг (1535 ккал/кг) сопоставима с теплотой взрыва нитроглицерина 6705 кДж/кг (1602 ккал/кг).

5.6.1 Закономерности термического разложения исследуемых соединений

Термическая стабильность дифтораминадинитропроизводного XIV была первоначально оценена с использованием ДСК и ТГА-анализа в неизотермических условиях (Рис. 5.70). Соединение XIV является легкоплавким веществом. Термограммы ДСК показывают два эндотермических пика плавления [63], обусловленные полиморфным переходом (38°C, 20.8 Дж/г) и последующим плавлением (44°C, 27.3 Дж/г).

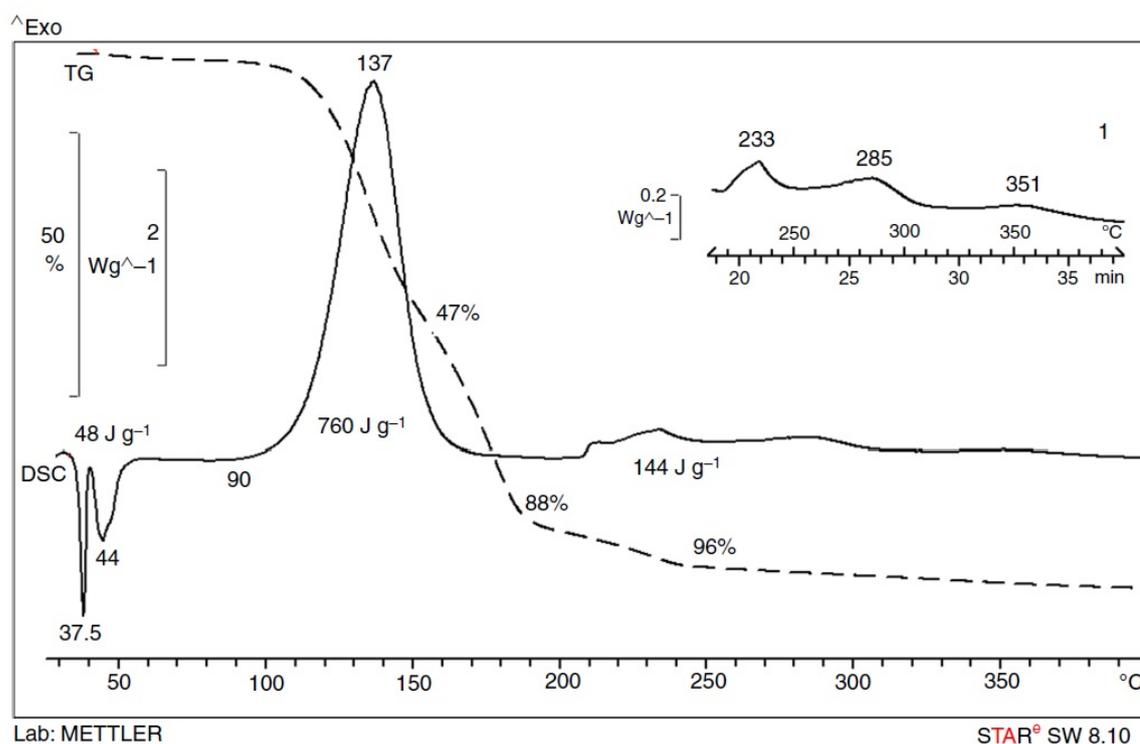


Рис. 5.70. Кривые ДСК и ТГ (дифторамино)динитрометильного соединения XIV при скорости нагревания $10^{\circ}\text{C мин}^{-1}$. 1 - увеличенный фрагмент кривой ДСК.

ДСК термограммы XIV демонстрируют два экзотермических эффекта в интервале 125-159°C и 203-251°C при скорости нагрева 2-32°C/мин. Тепловой эффект первой стадии составляет 760 кДж/кг в колпачках с отверстием (Рис. 5.70) и 1388 кДж/кг в герметически закрытых колпачках (Табл. 4.23). Согласно ТГА,

первая часть кривой потери массы (47%) совпадает с основным экзотермическим эффектом (Рис. 5.70), а вторая часть разложения (41%) происходит в температурном интервале от 150 до 200°C с очень слабым тепловыделением. Кроме того, в области 210-380 °С наблюдается несколько слабых пиков тепловыделения (суммарно 144 кДж/кг), которые сопровождаются окончательной потерей массы образцом (Рис. 5.70).

Кинетические параметры термического разложения XIV были вычислены с помощью уравнения Киссинджера, в предположении реакции первого порядка. Результаты представлены на Рис. 5.72.

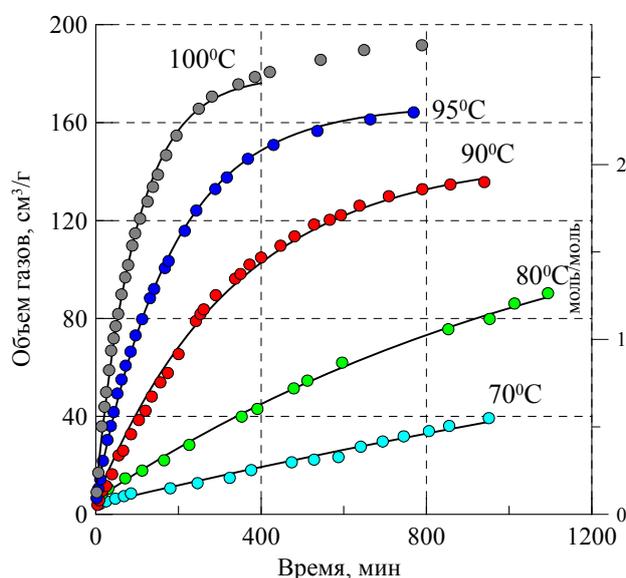


Рис. 5.71 Зависимость газовой выделения от времени при разложении вещества XIV при различных температурах

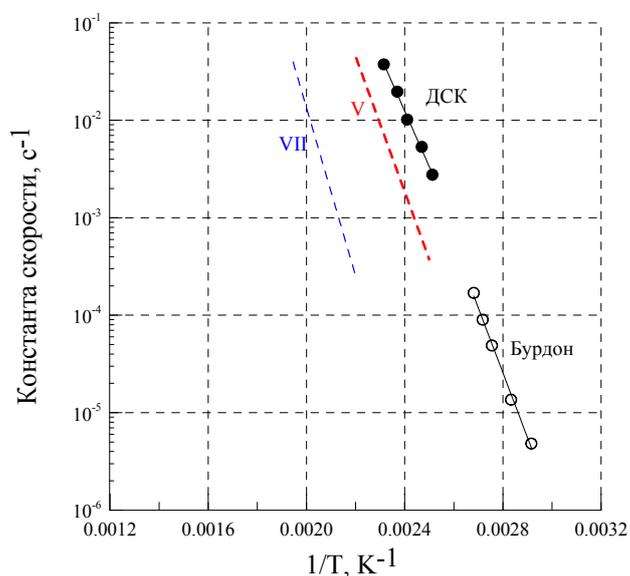


Рис. 5.72 Сравнение констант скорости разложения соединения XIV в неизотермических (ДСК) и изотермических (Бурдон) условиях, тринитрометилпиразола (V), фтординитрометилпиразола (VII).

Эксперименты по термическому разложению XIV в изотермических условиях проводили в стеклянных манометрах компенсационного типа в интервале температур 70-100°C. Типичные кривые выделения газа при разложении XIV ($m/V = 10^{-3}$ г/см³) представлены на Рис. 5.71. Распад подчиняется первому порядку до больших глубин разложения, полное разложение XIV дает 192 см³/г или 2.67 молей газов с моля исходного соединения. Охлаждение газов до комнатных температур приводит к конденсации 12% (~ 0.4 моль/моль) газов.

Манометр Бурдона заполнен светло-коричневыми газами после разложения.

Константы скорости, полученные как в изотермических условиях с помощью манометрической методики, так и в неизотермических условиях с помощью ДСК хорошо ложатся на одну прямую. Как видно из Рис. 5.72 стабильность N-дифтординитрометильного производного XIV меньше, чем стабильность N-тринитрометильного производного V, и значительно ниже стабильности N-фтординитрометильного производного VII. Замена одной нитрогруппы в тринитрометильном заместителе на фтор приводит к заметному увеличению термостабильности, а замена на дифторамино группу приводит к ухудшению термостабильности.

Эксперименты по термическому разложению соединения XV в изотермических условиях проводили в интервале температур 120-160°C. Распад XV ($m/V = 10^{-3}$ г/см³) подчиняется первому порядку до больших глубин разложения, полное разложение дает 315 см³/г или 4.9 молей газов с моля исходного соединения (Рис. 5.73). Охлаждение газов до комнатных температур приводит к конденсации 15% (~0.7 моль/моль) газов.

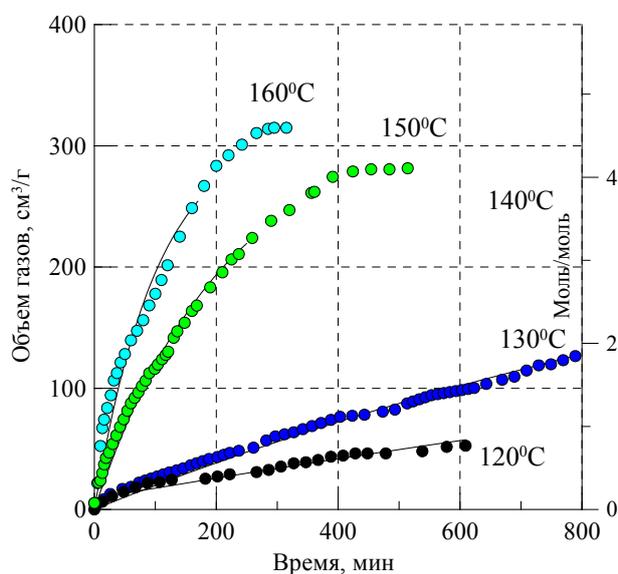


Рис. 5.73 Зависимость газовыделения от времени при разложении вещества XV при различных температурах.

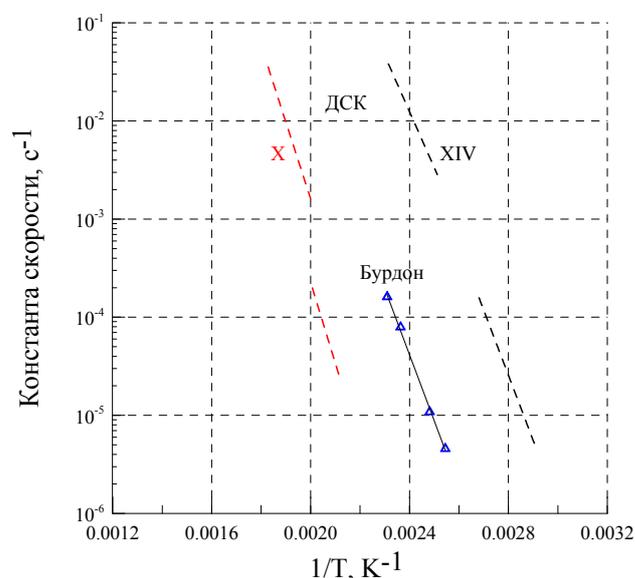


Рис. 5.74 Сравнение констант скорости разложения соединения XV в изотермических условиях, соединения XIV и соединения X.

Константы скорости разложения соединения **XV**, полученные в изотермических условиях, в координатах Аррениуса описываются уравнением $k(c^{-1}) = 10^{13.2} \cdot \exp(-16840/T)$ (Рис. 5.74) с энергией активации 140.0 кДж/моль (33.5 ккал/моль). Дифортаминодинитроэтильное производное оказалось более стабильным, чем дифортаминдинитрометильный аналог.

5.6.2 Исследование закономерностей горения

Заряды дифтораминопроизводных готовились прессованием в плексигласовые трубки диаметром 4 мм тонко измельченного вещества **XIV** до плотности прессования 1.7 г/см³ (0.89 от максимальной плотности) и вещества **XV** до плотности прессования 1.6 г/см³ (0.85 от максимальной плотности).

Соединение **XIV** в виде зарядов, запрессованных в 4 мм акриловые трубки, способны к горению даже ниже атмосферного давления. При давлении свыше 5 МПа заряды в трубках взрываются, что связано с высокой скоростью горения и относительно невысокой плотностью прессования, в результате чего происходит переход горения на конвективный режим. Зависимость скорости горения от давления описывается законом $u(\text{мм/с}) = 10.42P^{0.87}$ в интервале давлений 0.05-5 МПа (Рис. 5.75).

Соединение **XV** горит при атмосферном давлении ярким светящимся пламенем. Заряды в трубках взрываются уже при давлении свыше 3 МПа, что связано с относительно невысокой плотностью прессования и переходом горения на конвективный режим. Зависимость скорости горения от давления описывается законом $u(\text{мм/с}) = 7.9P^{0.92}$ в интервале давлений 0.1-3 МПа (Рис. 5.75).

Оба соединения **XIV** и **XV** имеют близкие показатели давления в законе скорости горения $u = Vp^V$ (0.87-0.92) (Рис. 5.75). Скорость горения наиболее быстро горящего соединения **XIV** (43.2 мм/с при 5 МПа) почти в 2 раза выше скоростей горения соединений **V** и **VII** (~21 мм/с при 5 МПа). Скорость горения соединений **XIV** и **XV** выше, чем у типичных нитраминных взрывчатых веществ НМХ [141] и гексанитрогексазаизовюртцитана [123,124] при аналогичном давлении. Кроме

того, скорость горения соединения **XV** выше, чем скорость горения соединения **X** в 7-8 раз.

В работе с помощью тонких вольфрам-рениевых термопар было исследовано распределение температуры в волне горения соединений **XIV** и **XV** при давлениях 0.1-0.3 МПа. Характерные температурные профили представлены на Рис. 5.77, Рис. 5.78.

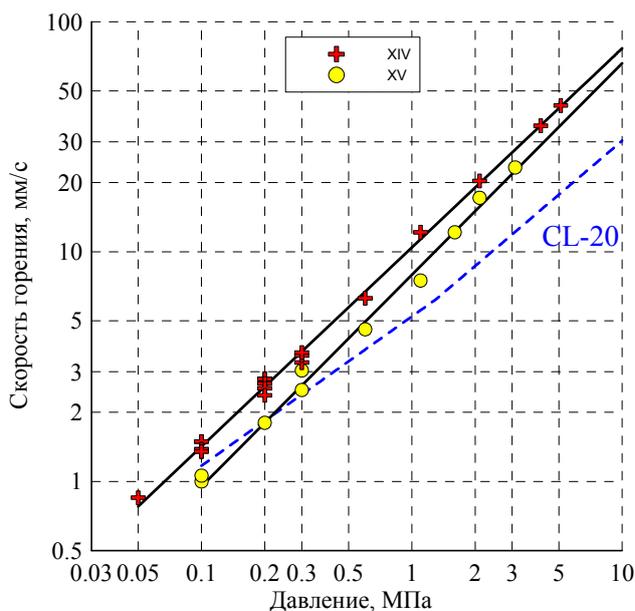


Рис. 5.75 Сравнение зависимости скорости горения от давления для соединений **XIV**, **XV** и **CL-20**.

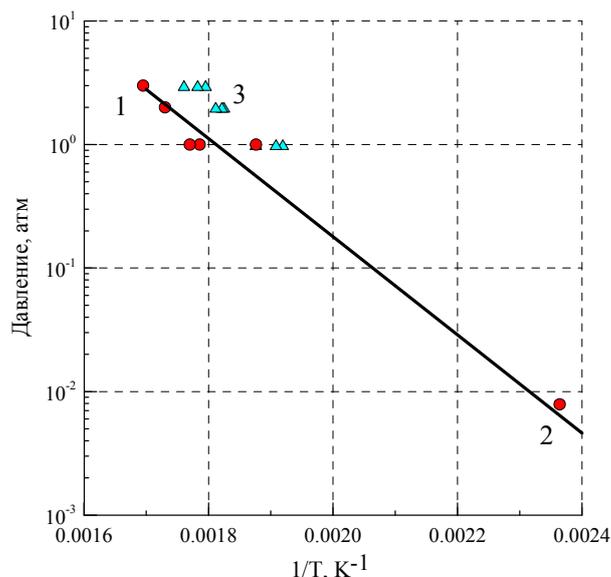


Рис. 5.76 Сравнение давления паров соединений **XV** (1 – термопары, 2 – манометрия) и **XV** (термопары).

Высокотемпературное пламя расположено на расстоянии 50-100 мкм над поверхностью горения соединения **XIV** уже при давлении 0.1-0.3 МПа. Разница между измеренной температурой пламени (2700К) и адиабатической (3300К), скорее всего, обусловлена потерями термопары на излучение. Профили при атмосферном давлении на нижнем пределе горения характеризуются небольшой температурой пламени и «залипанием» термопары, когда спай термопары удерживается в жидком слое силами поверхностного натяжения, а затем резко выбрасывается в газовую фазу.

В случае соединения **XV** высокотемпературное пламя 1 и 2 атм загорается в индукционном режиме, на некотором расстоянии от поверхности, что однозначно указывает на ведущую роль к-фазных реакций. Разница между измеренной

температурой пламени (2560 К) и адиабатической (2550К), скорее всего, обусловлена потерями термопары на излучение.

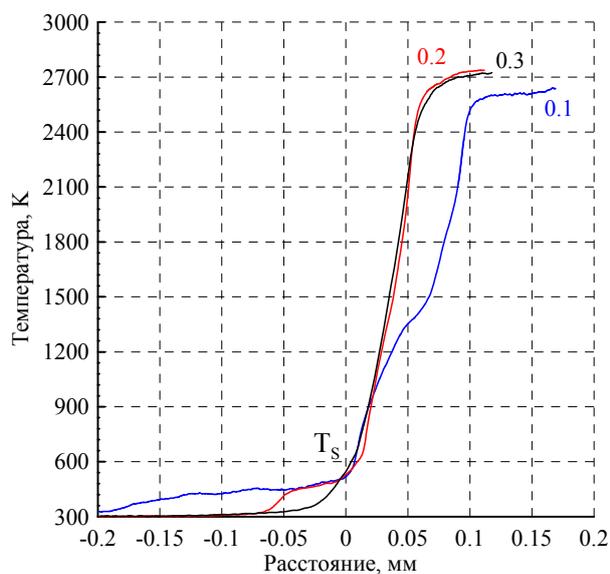


Рис. 5.77 Характерные температурные профили вещества XIV в диапазоне давлений 0.1-0.3 МПа.

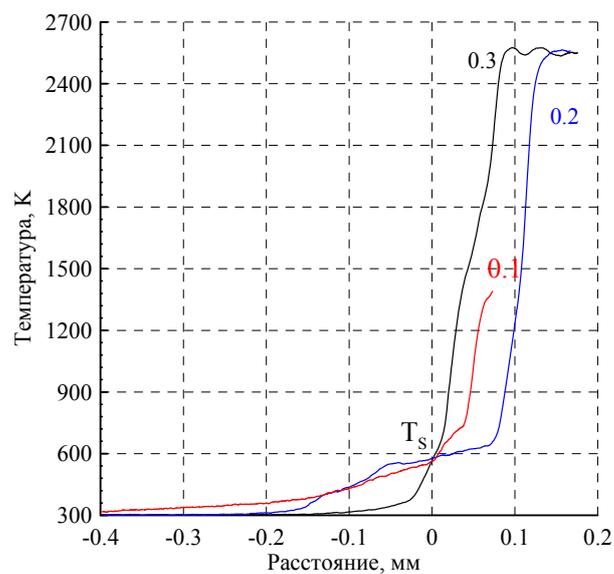


Рис. 5.78 Характерные температурные профили вещества XV в диапазоне давлений 0.1-0.3 МПа.

Температуры поверхности, определенные при давлении 0.1-0.3 МПа, и давление в манометре при 150 °С, в начальный момент погружения соединения XV в нагретую баню, позволяет получить общую температурную зависимость давления пара XV в широком диапазоне температур (между 150 и 590°С) (Рис. 5.76): $\ln(p) = -9150/T + 16.59$. Согласно этому уравнению теплота испарения и температура кипения XV при атмосферном давлении составляет 76.1 кДж/моль (18.2 ккал/моль) и 279°С, соответственно.

Давление паров соединения XIV определялось только термопарным методом. Испарение этого нитропиразола может быть описано следующим уравнением: $\ln(p) = -8315/T + 13.54$

Согласно этому уравнению теплота испарения и температура кипения (дифторамино) динитрометилпиразола XIV составляет 69.2 кДж/моль (16.5 ккал/моль) и 252°С, соответственно.

Как уже отмечалось, над поверхностью (дифторамино) динитрометилпиразола XIV сразу появляется высокотемпературное пламя. Анализ

термопарных данных показывает, что тепло, выделяемое в конденсированной фазе Q_s , обеспечивает нагрев соединения до температуры поверхности и плавление (Q_{need}), в то время как теплоприход из газа расходуется на испарение не прореагировавшей части вещества. Это означает, что горение соединения XIV подчиняется механизму с ведущей реакцией в конденсированной фазе [123,125]. В случае соединения XV о механизме с ведущей реакцией в конденсированной фазе свидетельствуют температурные профили, в которых газовое пламя загорается в индукционном режиме.

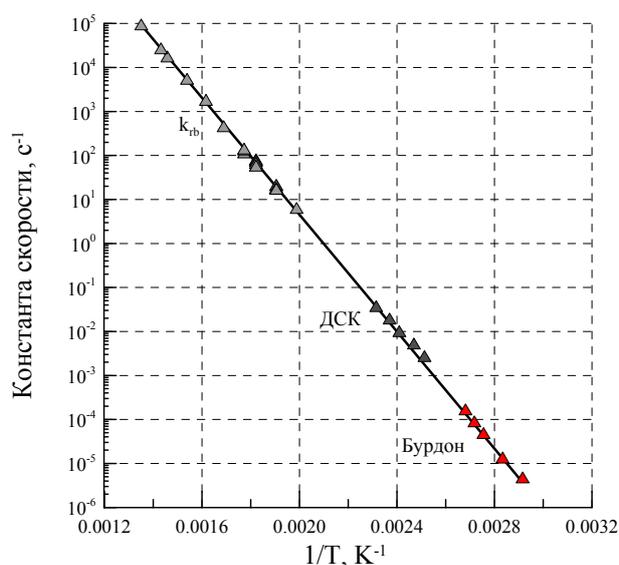


Рис. 5.79 Сравнение констант скорости ведущей реакции при сгорании соединения XIV (k_{rb} , точки и сплошная линия) и констант скорости разложения XIV при неизотермическом (ДСК) и изотермических условиях (Бурдон)

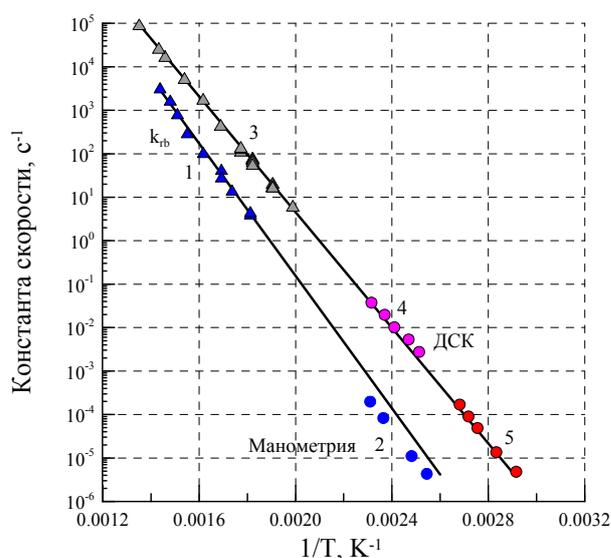


Рис. 5.80 Сравнение констант скорости ведущей реакции при сгорании соединения XV (1,2) (k_{rb} , точки и сплошная линия) и констант скорости разложения XIV (3,4,5).

Следовательно, кинетика разложения соединений XIV и XV при высоких температурах может быть получена из экспериментальных данных по горению. Средняя удельная теплоемкость конденсированной фазы c_p бралась равной 1464 Дж/кг·К, а в качестве величины теплоты реакции Q брались величины 1570 Дж/г (375 кал/г) для XIV и 3295 Дж/г (790 кал/г) для XV как соответствующие теплоты, выделяющиеся в пламени.

Сравнение рассчитанных констант скорости ведущей реакции при горении соединения **XIV** с константами скорости его разложения показано на Рис. 5.79. Как видно из Рис. 5.79, кинетика, полученная из модели горения находится в хорошем согласии с экспериментальными константами скорости разложения, определенными как в изотермических, так и в неизотермических условиях при более низких температурах. Комбинированные кинетические данные в широком диапазоне температур от 100 до 435°C описываются уравнением $k (c^{-1}) = 6.31 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-15100/T)$, $E_a = 125.6$ кДж/моль (30.0 ккал/моль).

Сравнение рассчитанных констант скорости ведущей реакции при горении соединения **XV** с константами скорости его разложения показано на Рис. 5.80. Как видно из Рис. 5.80, кинетика, полученная из модели горения находится в хорошем согласии с экспериментальными константами скорости разложения, определенными в изотермических условиях при более низких температурах. Кинетические данные из волны горения описываются уравнением $k (c^{-1}) = 2.6 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-17535/T)$, $E_a = 145.8$ кДж/моль (34.8 ккал/моль).

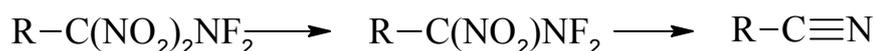
Таким образом, замена дифтораминодинитрометильной группы дифтораминодинитроэтильную группу очень сильно сказалась на термической стабильности вещества (на 2 порядка при низких температурах). Именно падение скорости разложения отвечает за уменьшение скорости горения соединения **XV** по сравнению со скоростью горения соединений **XIV**.

5.6.3 Анализ продуктов разложения и механизм термического разложения

Остаток после разложения соединения **XIV** представляет собой желто-коричневый маслянистый продукт, который кристаллизуется с образованием игольчатых кристаллов. Инфракрасные спектры остатка демонстрируют интенсивные полосы поглощения связей групп NO_2 (1556, 1523, 1371 cm^{-1}), $\text{C} - \text{H}$ (~ 3145 cm^{-1}) и $\text{N} - \text{H}$ (3440–3460 cm^{-1}). Все это свидетельствует о том, что первая стадия разложения происходит без какого-либо разрушения динитропиразольного фрагмента этих молекул. Масс-спектроскопический (МС) анализ остатка

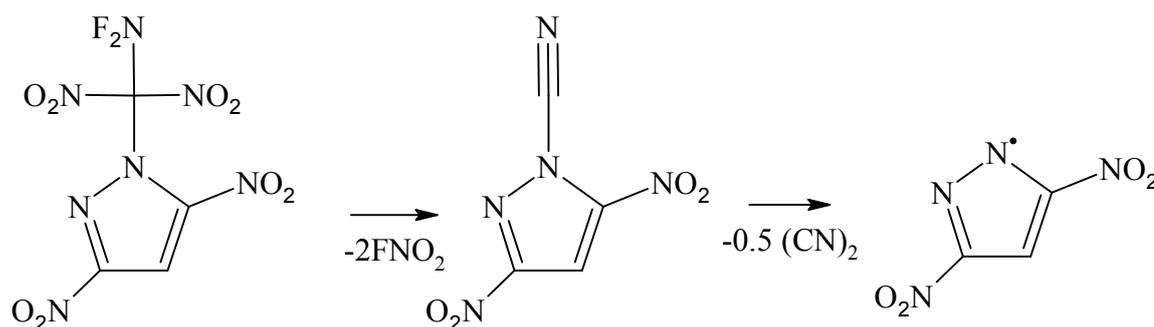
разложения дифторамина **XIV** показал присутствие четырех соединений с $m/z = 107, 158, 286$ и 313 . Отношение массы к заряду m/z 158 и 313, указывает на присутствие динитропиразола и его димера в смеси.

Механизм разложения соединений, содержащих (дифторамино)динитрометильную группу, был предложена ранее [6], хотя и не был однозначно установлен:



Первый этап включает разрыв связи $C - NO_2$, в результате которого образуется промежуточное соединение, в котором атом фтора отщепляется реакцией с радикалом (наиболее вероятно, с NO_2) с образованием нитрильной группы.

Вероятный механизм разложения соединения **XIV**:



Однако, ИК-спектр остатка разложения дифторамина **XIV** не содержит поглощения нитрильной группы. Вероятно, промежуточное N-цианопроизводное является нестабильным и разлагается с выделением газообразного дициана.

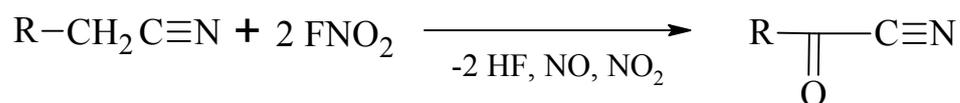
Радикал динитропиразола может либо рекомбинировать, либо атаковать связь $C-N$ другого пиразольного кольца, подобно тому, как это описано выше для разложения тринитрометильных производных (глава 5.3.3). Предложенная схема разложения соединения **XIV** подтверждается образованием наименьшего количества газообразных продуктов в манометрических экспериментах (2.7 моль) и хорошо согласуется с теоретической (49,8%) и наблюдаемой в ТГА (47%) потерей массы.

Присутствие динитропиразола и его димера в продуктах разложения в манометрическом эксперименте было подтверждено МС-исследованием ($m/z = 158$ и 314). Кроме того, исследование МС показывает образование неидентифицированного летучего продукта, содержащего нитрогруппу ($m/z = 107$). Динитропиразол и его димер разлагаются при температуре в пределах $230-350^{\circ}\text{C}$.

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



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



В пользу такого предположения говорит большое количество выделившихся на первой стадии разложения соединения **XV** газообразных продуктов.

5.7 Термическая стабильность полинитропроизводных азолов

Проведенные исследования термической стабильности новых соединений позволяют проанализировать влияние строения на стабильность. В Табл. 5.5 представлены характерные температуры, характеризующие термическую стабильность исследованных полинитроазолов. Одной из важных характеристик энергетических материалов является температура самоускоряющегося разложения (T_{SADT}) - это самая низкая температура, при которой может происходить самоускоряющееся разложение вещества в таре, используемой при перевозке. Согласно, требованиям международного стандарта T_{SADT} - это

минимальная температура, при которой температура в центре образца начинает превышать внешнюю на 5 градусов при хранении в течение 7 суток [142]. В работе [143] было высказано предположение, что T_{SADT} можно определить из данных неизотермической кинетики, экстраполируя температуру начала интенсивного разложения ($T_{\text{НИР}}$) к нулевой скорости нагрева ($T_{0\text{НИР}}$). Хотя можно предположить, что температура начала интенсивного разложения при нулевой скорости нагрева $T_{0\text{НИР}}$ соответствует $T_{\text{НИР}}$ в изотермических условиях, считать что $T_{0\text{НИР}}$ соответствует T_{SADT} не совсем логично. Действительно, в работе [144] было показано, что $T_{0\text{НИР}}$ имеет очень далекое отношение к T_{SADT} . В свою очередь, T_{SADT} можно оценить из полученных в работе кинетических данных, исходя из близости условий испытаний и хранения при постоянной температуре. В качестве теплового эффекта использовались ДСК данные первой стадии разложения.

Как отмечалось в литературном обзоре, при распаде полинитросоединений первой стадией является разрыв связи C-N [6]. Несомненно, кинетика разрыва связи C-N испытывает влияние индукционного, стерического и резонансного эффектов заместителей. Так, в данной работе было показано, что термическая стабильность N-тринитрометильного производного **II** выше, чем стабильность C-тринитрометильного производного **I** (Рис. 5.12). Расчеты показывают, что на атоме азота в отличие от атома углерода тразола локализован отрицательный заряд, что позволяет полагать, что в случае N-замещения триазол проявляет наряду с отрицательным индукционным эффектом положительный мезомерный эффект. Отметим, что, несмотря на большую стабильность N-тринитрометильного производного **II**, T_{SADT} соединения **I** выше, поскольку последнее не является легкоплавким веществом.

Замена нитрогруппы дифтораминовой группой в тринитрометильном заместителе (соединение **III** и **XIV**) приводит к резкому увеличению длины связи C-NO₂ (от ~ 1,55 до 1,5929 Å) и снижению термостабильности. Напротив, замена нитрогруппы на фтор приводит к заметному увеличению термостабильности (соединение **III** и **XIV**), увеличению энергии активации и уменьшению длины связи C-NO₂ (до 1,5462 Å). Однако линейной корреляции между константами

скорости и длиной связи C-NO₂ нет, что указывает на присутствие других факторов, влияющих на стабильность тринитрометильных и замещенных динитрометильных производных. Как показано выше, одним из таких факторов является резонансный эффект заместителя.

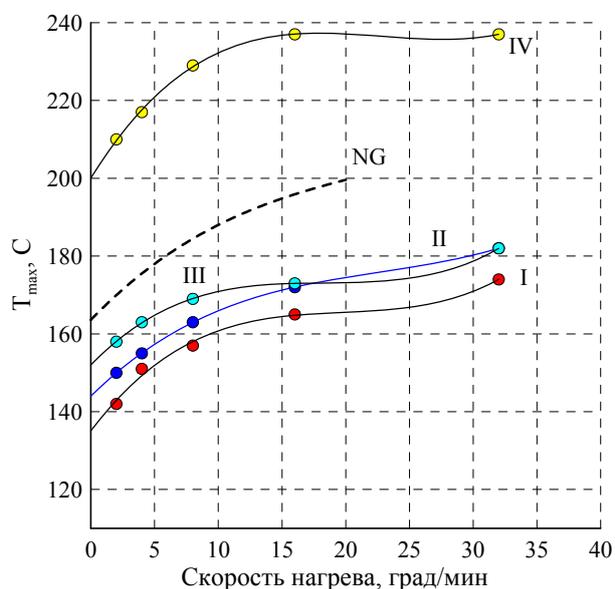


Рис. 5.81 Зависимость температуры максимума тепловыделения от скорости нагрева для соединений I-IV в сравнении с нитроглицерином

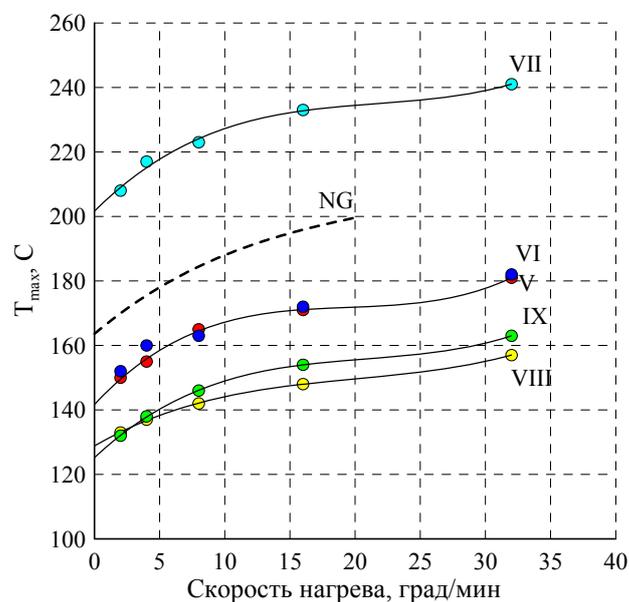


Рис. 5.82 Зависимость температуры максимума тепловыделения от скорости нагрева для соединений V-IX в сравнении с нитроглицерином

Сравнение кинетических данных разложения изомерных фтординитроэтильных пиразолов и N-фтординитрометил-3,5-динитропиразола (Рис. 5.51) показывает, что фтординитроэтильная группировка более стабильная, чем фтординитрометильная группа. В этом случае, замена атома азота триазольного цикла, обладающего отрицательным индукционным эффектом и положительным мезомерным эффектом, на СН₂-группу, обладающую положительным индукционным эффектом, оказывает более позитивное влияние.

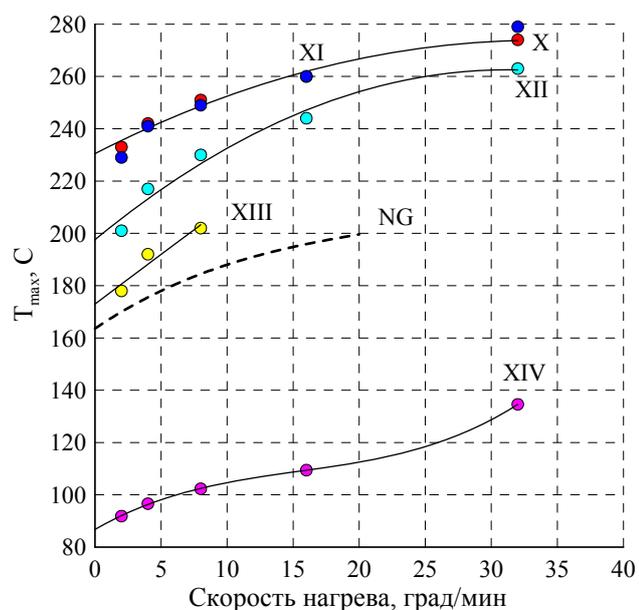
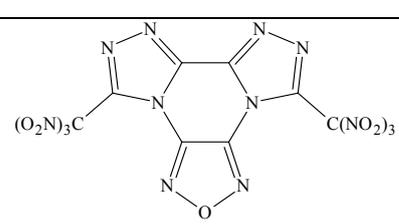
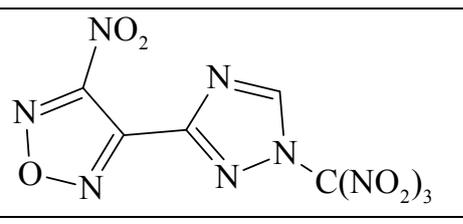
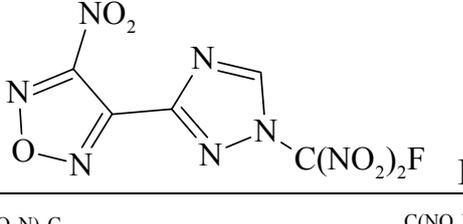
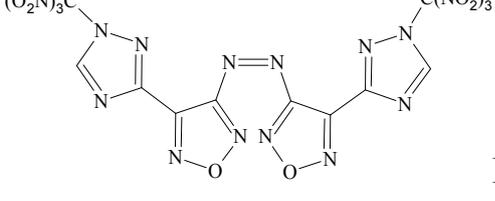
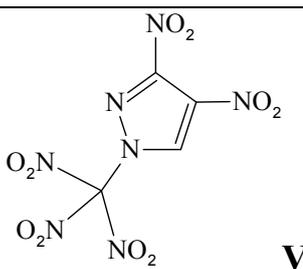
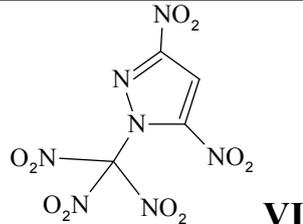
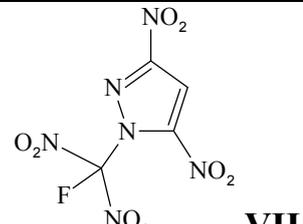
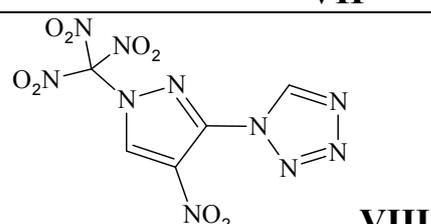
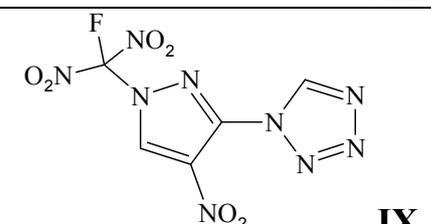
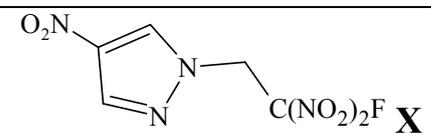
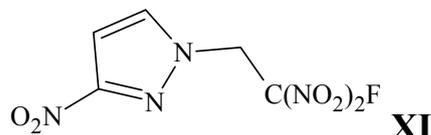
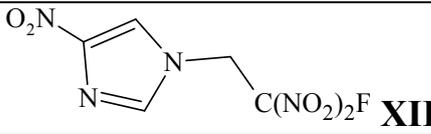
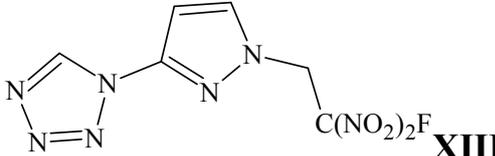
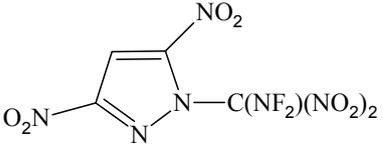
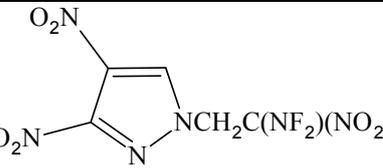


Рис. 5.83 Зависимость температуры максимума тепловыделения от скорости нагрева для соединений X-XIV в сравнении с нитроглицерином

Табл. 5.5 Температуры, характеризующие термическую стабильность исследованных полинитроазолов.

Соединение	T_m , °C	T_{0HDP} , °C	T_{0max} , °C	T_{SADT} , °C
 <p style="text-align: center;">I</p>	-	115.5	135.1	52
 <p style="text-align: center;">II</p>	60	114.3	144	45.5
 <p style="text-align: center;">III</p>	63	173.1	204.6	106.5
 <p style="text-align: center;">IV</p>	-	134.2	152	85.7

Соединение	T _m , °C	T _{ОНИР} , °C	T _{0max} , °C	T _{SADT} , °C
 <p style="text-align: center;">V</p>	78	111	141.7	63.3
 <p style="text-align: center;">VI</p>	79	116.7	142	63.4
 <p style="text-align: center;">VII</p>	91	170	201.7	122.9
 <p style="text-align: center;">VIII</p>	-	112.6	128.8	51.1
 <p style="text-align: center;">IX</p>	112	110	125.2	77
 <p style="text-align: center;">X</p>	99	186.2	230.5	121
 <p style="text-align: center;">XI</p>	90	186	230	121.2
 <p style="text-align: center;">XII</p>	129	157	197.5	102.8
 <p style="text-align: center;">XIII</p>	120	140	173	74.8

Соединение	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ОНИР}}, ^\circ\text{C}$	$T_{0\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{SADT}}, ^\circ\text{C}$
 XIV	44	87	136.6	46
 XV	70	-	-	76.2
NG	13.5	134.6	163.6	90.4

На Рис. 5.81, Рис. 5.82, Рис. 5.83 приведены зависимости температур максимума тепловыделения от скорости нагрева для исследуемых соединений в сравнении с широко используемым нитроглицерином. Как видно, что все фтординитро производные обладают значительно большей стабильностью, чем нитроглицерин. Стабильность тринитрометильных соединений относительно невысока. Температура самоускоряющегося разложения T_{SADT} для соединений **I-II** лежит в области $45-52^\circ\text{C}$, а окислителей **V-VI** - в области 63°C (Табл. 5.5). Эти температуры вполне достижимы при хранении веществ в летнее время, следовательно, хранение этих веществ требует специальных условий. Наибольшей $T_{\text{SADT}} = 85.7^\circ\text{C}$ из тринитрометильных соединений обладает высокоплавкое азосоединение **IV**. Для дифтораминосоединения **XIV** температура самоускоряющегося разложения T_{SADT} всего 46°C , введение метиленового фрагмента (соединения **XV**) повышает стабильность, но вещество все равно требует специальных условий хранения. N-тетразолы **VIII-IX, XIII** оказались малостойкими соединениями ($T_{\text{SADT}} 51-77^\circ\text{C}$).

6 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. Анализ полученных данных показывает, что структура соединений влияет на кинетику разрыва связи C-NO₂ в полинитроалкильном фрагменте не только за счет изменения длины этой связи, но и за счет индукционного и резонансного эффектов заместителей. На основании полученных данных предложены условия хранения новых соединений.
3. Исследование закономерностей горения замещенных нитроазолов показало, что скорости горения изучаемых соединений меняются в широком диапазоне от медленногорящих до быстрогорящих.
4. На основании термопарных исследований установлено, что ведущая реакция горения большинства 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.

7 Литература

- 1 Sutton G. P. Rocket propulsion elements, 7th ed., John Wiley & Sons, 2001. 751p.
- 2 Cooper P. W. Explosives engineering, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1996. 460p.
- 3 Ang H.G., Pisharath S. Energetic polymers, binders and plasticisers for enhancing performance, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2012, P. 1-7.
- 4 Moore T., Moore T. Assessment of HTRB and PBAN propellant usage in the United States // 33rd Joint Propulsion conference and exhibit. 1997. P. 3137.
- 5 DeLuca L. T., Shimada T., Sinditskii V. P., Calabro M. (Eds.) Chemical Rocket Propulsion: A Comprehensive Survey of Energetic Materials. Springer International Publishing, Switzerland, 2017. P. 66.
- 6 Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов // Наука, 1995.
- 7 Katrizky A. R., Sommen. G. L., Gromova, A. V., Witek, R. M., Steel, P. J., Damavarapu R. Synthetic routes towards tetrazolium and triazolium dinitromethylides // Chem. Heterocycl. Compd. 2005, 41, P. 111–118.
- 8 Millar R. W., Claridge J. P., Sandall J. P. B., Thompson C. Novel syntheses of polynitroaromatic compounds by reversed-dipole ('Umpolung') nitrations. Arkivoc 2002, 3, P. 19–36.
- 9 Puchala A., Belaj F., Bergman, J., Kappe C. O. On the reaction of 3,4-dihydropyrimidones with nitric acid. Preparation and X-ray structure analysis of a stable nitrolic acid // J. Heterocycl. Chem. 2001, 38, P. 1345–1352.
- 10 Zeng Z., Gao H., Twamley B., Shreeve J. M. Energetic mono and dibasic 5-dinitromethyltetrazolates: synthesis, properties, and particle processing // J. Mater. Chem. 2007, 17, P. 3819–3826.
- 11 Zang M. X., Eaton P. E., Gilardi R. Hepta- and Octanitrocubanes // Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, P. 401–404.

- 12 Oh C. H., Park D. I., Ryu J. H., Cho J. H., Han J.-S. Syntheses and characterization of cyclopropane-fused hydrocarbons as new high energetic materials // Bull. Korean Chem. Soc., 2007, 28, P. 322–324.
- 13 Kamlet M.J., Jacobs S.J. Chemistry of detonations. I. Simple method for calculating detonation properties of CHNO explosives // J. Chem. Phys., 48, 1968, P. 23-35.
- 14 Kamlet M.J., Jacobs S.J. Chemistry of detonations. II. Buffered equilibria // J. Chem. Phys., 1968, Vol. 48. P. 36–42.
- 15 Petrov V. A. Fluorinated Heterocyclic compounds: Synthesis, Chemistry, and Applications, Wiley, Hoboken, 2009.
- 16 Berger R., Resnati G., Metrandolo P., Weber E. and Hulliger J. Organic fluorine compounds: a great opportunity for enhanced materials properties // Chem. Soc. Rev., 2011, 40, P. 34-96.
- 17 Михайлов Д. Ю., Будникова Ю. Г. Фторалкилирование органических соединений // Усп. хим., 2013, т. 82, вып. 9, С. 835–864.
- 18 Nenajdenko V. Fluorine in Heterocyclic Chemistry, Springer, Heidelberg, 2014, vol. 1.
- 19 Agrawal J. P., Hodgson R. D. Organic chemistry of explosives, Wiley, Hoboken, 2007.
- 20 Kubota N. Propellants and Explosives, Wiley-VCH, Weinheim, 2007. 509p.
- 21 Махов М. Н., Архипов В. И. Метод оценки метательной способности алюминизированных взрывчатых веществ // Хим. физика. 2008. Т. 27, N 8. С. 36-42.
- 22 Kumari D., Balakshe R., Banerjee S., & Singh H. Energetic plasticizers for gun & rocket propellants. Review J. Chem. 2012, Vol.2(3), P.240-262.
- 23 Фридман А. Л., Сурков В. Д., Новиков С. С. Химия α -галогеннитроалканов // Успехи химии, 1980, Т. 49(11), С. 2159-2187.
- 24 Adolph H. G. and Koppes W. M. Nitro compounds. Recent advances in synthesis and chemistry, eds. H. Feuer and A. T. Nielsen, VCH Publishers, New York, 1990. 367 P.

- 25 Литвинов Б. В., Файнзильберг А. А., Пепекин В. И., Смирнов С. П., Лобойко Б.Г., Шевелев С.А., Назин Г.М. Повышение эффективности высокоэнергетических химических веществ: высокоэнергетические соединения, содержащие в молекуле активный фтор и кислород // Доклады АН. – 1994. – т.336. – №1. – С.67 – 68.
- 26 Grebennikov V. N., Nazin G. M. and Manelis G. B. Thermal decomposition of α -(difluoroamino) polynitroalkanes // Russ. Chem. Bull. 1995, 44, P. 628 (Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim., 1995, 649).
- 27 Fokin A. V., Studnev Yu. N. and Kuznetsova L. D. Syntheses based on (N, N-difluoroamino)dinitroacetonitrile // Russ. Chem. Bull. 1996, 45, P. 1952 (Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim., 1996, 2056).
- 28 Назин Г. М., Прокудин В. Г., Манелис Г. Б. Термическая стабильность высокоэнергетических соединений // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 2. С. 231–234.
- 29 Chapman R. D. High Energy Density Materials, ed. T. H. Klapotke, Structure and Bonding 125, ser. ed. D. M. P. Mingos, Springer-Verlag, Berlin, 2007, p. 123.
- 30 Göbel M., Klapötke T. M. Development and testing of energetic materials: The concept of high densities based on the trinitroethyl functionality // Adv. Funct. Mater. 2009, 19, P. 347–365.
- 31 Paul Noble Jr., Borgardt F. G., and Reed W. L. Chemistry of the aliphatic polynitro compounds and their derivatives // Chem. Rev., 1964, 64, P. 19–57.
- 32 Kaplan L.A. Chemistry of the nitro and nitroso groups, H. Feuer (Ed.), Interscience Publishers, New York, 1970.
- 33 Швехгеймер М-Г.А. Алифатические нитроспирты. Синтез, химические превращения и использование // Успехи химии, 1998, Т.67(1), С. 39.
- 34 Гоголя М. Ф. и др. Механическая чувствительность и параметры детонации алюминизированных взрывчатых веществ // ФГВ. – 2004. – Т. 40. – №. 4. – С. 82-95.
- 35 Baroody E. E. Liquid monopropellants, US Patent 5256220A, Priority 1979-12-03, publication 1993-10-26.

- 36 Ларионова О. А., Фаляхов И. Ф., Юсупова Л. М., Шарнин Г. П. Химия энергоемких соединений. Книга 2. N-,O-нитросоединения, фуроксаны, фуразаны, азиды, диазосоединения, Из-во Litres, 2017. 377 С.
- 37 Wei T., Zhu W. H., Zhang J. J., Xiao H. M. DFT Study on energetic tetrazolo-[1,5-b]-1,2,4,5-tetrazine and 1,2,4-triazolo-[4,3-b]-1,2,4,5-tetrazine derivatives // J. Hazard. Mater. 2010, 179(1-3). P. 581-590.
- 38 Wei T., Zhu W. H., Zhang X. W., Li Y. F. Xiao HM Molecular design of 1,2,4,5-tetrazinebased high-energy density materials // J. Phys. Chem. A., 2009, 113. P. 9404–9412.
- 39 Zang M. X., Eaton P. E., Gilardi R. Hepta- and Octanitrocubanes, Angew Chem. Int. Ed., 2000, 39. P. 401–404.
- 40 Ghule V. D. Computational studies on energetic properties of trinitro-substituted imidazole–triazole and pyrazole–triazole derivatives // J. Phys. Chem. A, 2012, 116. P. 9391–9397.
- 41 Levering D. R. The chlorination of 1-nitroalkanes // J. Org. Chem., 1962, 27 (8), P. 2930–2931.
- 42 Kaplan R. B., Shechter H. A new general reaction for preparing gem dinitro compounds: oxidative nitration // J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, P. 3535.
- 43 Plummer C.W., U.S. Patent 2, 991, 315 1961; Chem. Abstr. 1967, 67, 53650.
- 44 Новиков С.С., Хмельницкий Л.И., Лебедев О.В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1960, № 10, с. 1783
- 45 Шастин А. В., Годовикова Т. И. и др. Реакции нуклеофильного замещения 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазины. Взаимодействие 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазины со спиртами, диолами, аммиаком и вторичными аминами // ХГС, 1995, №5, С. 674-678.
- 46 Назин Г. М., Манелис Г. Б., Дубовицкий Ф. И. Термическое разложение алифатических нитросоединений // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 1035-1039.

- 47 Назин Г. М., Нечипоренко Г. Н., Соколов Д. Н., Манелис Г. Б. Состав продуктов и механизм реакций термического разложения некоторых полинитросоединений // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. - № 2. - С. 315-322.
- 48 Brill T. V. and Subramanian R. Thermal decomposition of energetic materials 35. A mechanism study of decomposition and the ignition-like transition in trinitromethyl alkyl compounds // Combust. and Flame 1990. 80. P. 150-156.
- 49 Степанов Р. С., Круглякова Л. А., Астахов А. М. Структурные и кинетические закономерности термического разложения гем-тринитрометилазолов в жидкой фазе // Ж. общей химии, 2007, Т.77 (11), С. 1933-1938.
- 50 Marshall H. P., Borgardt F. G., Noble P. Jr. Thermal decomposition of some polynitroalkanes // J. Phys. Chem., 1968, Vol. 72(5), P. 1513-1516.
- 51 Степанов Р. С., Круглякова Л. А., Астахов А. М. Термическое разложение полинитросоединений в неизотермических условиях // ФГВ, 2006, Vol 42, No 1.
- 52 Назин Г. М., Прокудин В. Г., Манелис Г. Б. Термическая стабильность высокоэнергетических соединений // Изв. АН. Сер. хим. 2000. №2. С. 231-234.
- 53 Степанов Р. С., Власенко В. И., Петрашкевич М. Н., Иванов П. А. Кинетика и механизм термораспада динитродиалкилбензамидов в расплаве // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 1975. Т. 18, вып. 5. С. 733-735.
- 54 Селиванов В. Ф., Власенко В. И., Степанов Р. С., Гидаспов Б. В. Закономерности термического распада β -полинитроалкиламинов и аминов // Горение взрыв: Материалы Третьего Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. М.: Наука, 1972. С. 789-793.
- 55 Marshall H. P., Borgardt F. G., Noble P. Jr. Thermal Decomposition of Hexanitroethane // J. Phys. Chem., 1965, Vol.69(1), P. 25-29.
- 56 Matveev V.G., Nazina L.D., Nazin G.M., Nesterenko D.A., Eremenko L.T. Decomposition of aliphatic α -fluorodinitro compounds in the liquid phase // Russ. Chem. Bull. 1998. т. 47. № 12. с. 2375-2378.

- 57 Oyumi Y., Brill T. B. Thermal Decomposition of Energetic Materials. XV. Evidence that decomposition initiates deflagration: high-rate thermolysis of FEFO, TEFO, and DITEFO // *Propel., explos., pyrotech.* – 1986. – Т. 11. – №. 2. – С. 35-39.
- 58 Muller K. F., Renne R. H., Gilligan W. H., Adolph H. G., and Kamlet M. J., Thermal stability/structure relations of some polynitroaliphatic explosives // *Combust. Flame*, 1983, 50, P.341.
- 59 Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кузнецова Л. Д. Изв. РАН, 1996, Т.45, С.1952-1954.
- 60 Chapman R. D., Welker M.F., Kreutzberger C.B. Difluoramination of heterocyclic ketones: □ Control of Microbasicity // *J. Org. Chem.*, 1998, Vol.63(5), P.1566-1570.
- 61 Patent USA N3692837; *Chem. Abstr.*, 77, 151449 (1972).
- 62 Зиновьев В. М., Куценко Г. В., Ермилов А. С., Болдавнин И. И. Высокоэнергетические наполнители твердых ракетных топлив и других высокоэнергетических конденсированных систем. Физико-, термохимические характеристики, получение, применение, Справочник, Из-во Пермского ГТУ, 2011.
- 63 Dalinger I. L., Shakhnes A. K., Monogarov K. A., Suponitsky K. Y., Sheremetev A. B. Novel energetic pyrazoles: N-fluorodinitromethyl and N-[(difluoroamino)dinitromethyl] derivatives // *Mendeleev Commun*, 2015, 25, P. 429-431.
- 64 Oxley J. C., Smith J. L., Zhang and J. A comparison of the thermal decomposition of nitramines and difluoramines // *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, P. 579-590.
- 65 Фогельзанг А.Е., Аджемян В.Я., Светлов Б.С. Исследование горения свинцовых солей нитрокарбоновых кислот и нитропарафинов // *ДАН СССР*, 1977, т. 236, № 3, С. 688-691.
- 66 Atwood A. I., Boggs T. L., Curran P. O., Parr T. P., Hanson-Parr D., Price C. F. and Wiknich J. Burning rate of solid propellant ingredients. Part 1: Pressure and initial temperature effects // *J. Prop. Power*, 1999, Vol.15, No.6, P. 740-747.

- 67 Sinditskii V. P., Serushkin V. V., Filatov S. A., Egorshv V. Yu. Flame structure of hydrazinium nitroformate. *Inter. J. Ener. Materials and Chem. Prop.*, 2002, 5(1-6).
- 68 Louwers J., Parr T., Hanson-Parr D. Decomposition and flame structure of hydrazinium nitroformate, *Proc. 37th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, Reno, NV, 1999.
- 69 Larina L., Lopyrev L., *Nitroazoles: Synthesis, structure and applications*, Springer, New York, 2009. P. 441.
- 70 Zaitsev A. A., Dalinger I. L., Shevelev S. A. Dinitropyrazoles // *Russ. Chem. Rev.* 2009. Vol.7, P. 589–627.
- 71 Herve G., Roussel C., Graindorg H. Selective preparation of 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole: a stable all-carbon-nitrated arene // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol.49, P. 3177–3181.
- 72 Zhang Y., Guo Y., Joo Y. H., Parrish D. A., Shreeve J. M. 3,4,5-Trinitropyrazole based energetic salts // *Chem. Eur. J.* 2010. Vol.16, P. 10778–10784.
- 73 Dalinger I. L., Vatsadze I. A., Shkineva T. K., Kormanov A. V., Struchkova M. I., Suponitsky K. Yu., Bragin A. A., Monogarov K. A., Sinditskii V. P. and Sheremetev A.B. Novel Highly Energetic Pyrazoles: N-Trinitromethyl-Substituted Nitropyrazoles // *Chem. Asian J.* 2015. Vol.10, P. 1987 – 1996.
- 74 Голод Е. Л., Багал Л. И. Деструктивное нитрование полинитрокарбонильных соединений. Часть 1. Новый способ получения гексанитроэтана, *Журн. Орг. хим.*, 1994, Т.30, С. 29–32.
- 75 Степанов О.П., Голод Е.Л. Деструктивное нитрование полинитрокарбонильных соединений. Часть 4. Синтез соединений, содержащих вицинальные гемодинитрогруппы, *Журн. Орг. хим.* 1998, Т.34, С. 1307–1312.
- 76 Pérez J. D., Yranzo G. I. Nitrogen extrusion in the flash vacuum thermolysis (FVT) of 1H-pyrazole and 3,5-dimethylpyrazole // *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1985, №3. P. 473-476.
- 77 Yranzo G. I., Moyano E. L. Flash vacuum pyrolysis of isoxazoles, pyrazoles and related compounds // *Curr. Org. Chem.* 2004, Vol. 8, P. 1071-1088.

- 78 Moyano E. L., Yranzo G. I., Elguero J., Flash vacuum pyrolysis of pyrazoles as an alternative way to study vinylcarbenes // *J. Org. Chem.*, 1998, 63 (23), P. 8188–8191.
- 79 Dalinger I. L., Shevelev S., Korolev V., Khakimov D., Pivina T., Pivkina A., Ordzhonikidze O., Frolov Yu. Chemistry and thermal decomposition of trinitropyrazoles // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2011, 105, P. 509-516.
- 80 Dalinger I., Pivkina A., Gryzlova O., Korolev V., Pivina T., Nelyubina Yu., Shevelev S., Frolov Yu., Polynitropyrazoles as new environment friendly energetic materials: experimental and computer-aided study of thermal decomposition // *Proc. 38th Intern. Pyrotechnics Seminar (Denver, Colorado, USA, 12—15 June 2012)*, Denver, 2012, P. 479.
- 81 Ravi P., Gore G. M., Sikder A. K., Tewari S. P. Thermal decomposition kinetics of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole // *Thermochim. Acta*, 2012, 528, P. 53-57.
- 82 Wang Y. L., Zhao F. Q., Ji Y. P., Pan Q., Yi J. H., An T., Wang W., Yu T., Lu X. M. Synthesis and thermal behaviors of 4-Amino-3,5-dinitro-1H-pyrazole // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2012, 98, P. 231-235.
- 83 Дубихин В. В., Назин Г. М., Прокудин В. Г., Алиев З. Г., Вацадзе И. А., Шевелев С. А., Далингер И. Л. Кинетика и механизм термического разложения нитропиразолов // *Изв. Акад. наук. Сер. хим. – 2015. – №. 1. – С. 126-126.*
- 84 Bragin A., Pivkina A., Muravyev N., Monogarov K., Gryzlova O., Shkineva T., Dalinger I. Thermal decomposition of nitropyrazoles // *Physics Procedia*, 72, 2015. P. 358-361.
- 85 Sinditskii V. P., Smirnov S. P., Egorshv V. Yu., Chernyi A. N., Shkineva T. K., Palysaeva N. V., Suponitsky K. Yu., Dalinger I. L., Thermal decomposition peculiarities and combustion behavior of nitropyrazoles // *Thermochim. Acta*, 2017, Vol.651, P. 83-99.
- 86 Sinditskii V. P., Smirnov S. P., Egorshv V. Y. et al. Energetic Materials of the Nitropyrazole Family: Unusual Thermal and Combustion Behaviors. *Abstr. 4th KISHEM and 2017-IASPEP*, 2017, P. 31.

- 87 Muravyev N. V., Bragin A. A., Monogarov K. A., Nikiforova A. S., Korlyukov A. A., Fomenkov I. V., Shishov N. I. Pivkina A. N. 5-Amino-3,4-dinitropyrazole as a promising energetic material // *Prop., Explos., Pyrotech.*, 2016, Vol.41(6), P. 999-1005.
- 88 Agrawal J. P., Hodgson R. D. *Organic Chemistry of Explosives*, John Wiley & Sons: West Sussex, 2007.
- 89 Кофман Т. П., Карцева Г. Ю., Глазкова Е. Ю., Краснов К. Н., Нитрование триазолилзамещенных кетонов // *Журн. Орган. химии.* - 2005. - Т. 41, Вып. 5. - С. 767-771.
- 90 Thottempudi V., Gao H., Shreeve J. M. Trinitromethyl-Substituted 5-Nitro- or 3-Azo-1,2,4-triazoles: Synthesis, Characterization, and Energetic Properties // *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, P. 6464–6471.
- 91 Licht H. H., Ritter H., Synthesis and explosive properties of dinitrobitriazole // *Prop., Explos., Pyrotech.*, 1997, 22, P. 333-336.
- 92 Habraken C. L., Fernandez P. C. Rearrangement of N-nitro-1,2,4-triazoles into 3-nitro-1,2,4-triazoles // *Chem. Commun.*, 1972, 2, P. 37.
- 93 Певзнер М. С., Кулибабина Е. Н., Иоффе С. Л. и др. // *ХГС*, 1979, № 4, С. 550-554.
- 94 Певзнер М.С., Кулибабина Т.Н., Поварова Н.А., Килина Л.В. Гетероциклические нитросоединения 24. Нитрование 5-амино-1,2,4-триазола и 5-ацетамидо-1,2,4-триазола ацетил нитратом и солями нитрония // *ХГС* -1979. N8.- С. 1132-1135.
- 95 Астахов А.М., Ревенко В.А., Бука Э.С. Мат. докладов научно-технической конференции: Современные проблемы технической химии. Казань: КГТУ. 2004. С. 263–266.
- 96 Astachov A. M., Revenko V. A., Buka E. S., Proc. 7th Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials", Pardubice (the Czech Republic), 2004, P. 424.
- 97 Oxley J. C., Smith J. L., Zhou Z. L., McKenney R. L. Thermal Decomposition Studies on NTO and NTO/TNT // *J. Phys. Chem.*, 1995, 99 (25), P. 10383–10391.

- 98 Степанов Р. С., Круглякова Л.А., Степанова М. А., Структурно-кинетические закономерности термического распада некоторых нитропроизводных 1,2,4-триазола //Химия азотистых гетероциклов. - Тез. докл. участников межинститутского коллоквиума 18 окт.1995г. Черногоровка. 1995. С. 38.
- 99 Степанов Р. С., Круглякова Л.А. Упругость паров и термическое разложение 1-этил-3-нитро-1,2,4-триазола // Кинетика и катализ. 1996. - Т. 37, № 3. - С. 339.
- 100 Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Степанова М.А., Термическое разложение замещенных нитропроизводных 1,2,4-триазола ниже точки плавления // Журн. Общ. Химии. 1997. - Т. 67, Вып. 2. - С. 324-328.
- 101 Sikder A. K., Geetha M., Sarwade D. B., Agrawal J. P. Studies on characterisation and thermal behaviour of 3-amino-5-nitro-1,2,4-triazole and its derivatives // J. Hazardous Materials, 2001, A82, 1, P. 1-12.
- 102 Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Голубцова О. А., Астахов А.М., Термическое разложение 3-нитро-1-нитрометил-1,2,4-1H-триазола в растворе // ХГС. 2003. - № 5. - С. 699-703.
- 103 Yim W. L., Liu Z. F. Application of Ab initio molecular dynamics for a priori elucidation of the mechanism in unimolecular decomposition: □ The case of 5-Nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one (NTO) // J. Am. Chem. Soc., 2001, 123 (10), P. 2243–2250.
- 104 Королев В. Л., Петухова Т. В., Пивина Т. С., Поролло А. А., Шереметьев А. Б., Супоницкий К. Ю., Ившин В. П. Моделирование механизмов термораспада нитро-1,2,4-триазолов // Изв. АН. Серия хим. -2006. № 8. - С. 1338-1358.
- 105 Sinditskii V. P., Smirnov S. P., Egorshv V. Yu. Thermal decomposition of NTO: An explanation of the high activation energy // Prop., Exp., Pyrotech. 2007, Vol. 32, No. 4, P. 277-287.
- 106 Sikder A.K., Geetha M., Sarwade D.B., Agrawal J.P. Studies on characterisation and thermal behaviour of 3-amino-5-nitro-1,2,4-triazole and its derivatives // Hazard. Mat., 2001, A82, P. 1–12.

- 107 Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В. В. Методы исследования горения энергетических материалов. Лабораторный практикум, М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010.
- 108 Sheremetev A. B., Korolev V. L., Potemkin A. A., Aleksandrova N. S., Palysaeva N. V., Hoang T. H., Sinditskii V. P., Suponitsky K. Yu. 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). P. 1388-1397.
- 109 Palysaeva N. V., Gladyshekin A. G., Vatsadze I. A., Suponitsky K. Y., Dmitriev D. E., Sheremetev A. B. N-(2-Fluoro-2,2-dinitroethyl)azoles: a novel assembly of diverse explosives building blocks for energetic compound design // Org. Chem. Front., 2019, 6(2), P. 249-255.
- 110 Хисамутдинов Г.Х., Королев В.Л., Пархоменко Т.Н., Шаронова В.М., Артемьева Е.С., Абдрахманов И.Ш., Смирнов С.П., Уграк Б.И. Синтез и свойства 1,2,4-триазоло[3,4-d]-1,2,4-триазоло[3,4-f]фуразано[3,4-b]пиразинов // Изв. РАН. Сер. хим. - 1993. - N 10. - С. 1776-1778.
- 111 Лемперт Д. Б., Шереметев А. Б. Полинитрометилпроизводные фуразано [3,4-е]ди([1,2,4]триазоло)-[4,3-а:3',4'-с]пиразина как компоненты твердых ракетных топлив // Изв. Акад. наук. сер. хим., 2018, № 11, С. 2065-2072.
- 112 Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Anal. Chem., 1957, Vol.29 (11), P. 1702–1706.
- 113 Кубасов А. А. Химическая кинетика и катализ, часть 1 // Москва: Изд. Московского университета, 2005. С.144.
- 114 Зельдович Я. Б. Теория горения порохов и взрывчатых веществ // Ж. exper. теорет. физики, 1942, Т.12 (11-12), С.498-524.
- 115 Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Согласнова С. И. Некоторые аномалии, наблюдаемые в зависимости удельного импульса ракетных топлив от содержания алюминия // Хим. физика, 2008, т, 27(12), С. 28-32.
- 116 Lempert D. B., Sheremetev A. B., Shu Y.J., Dalinger I. L., Kazakov A.I. Energy opportunities of dinitroderivatives of 1-(trinitromethyl)-1H-pyrazoles as possible

oxidizers for solid composite propellants, *New Trends in Research of Energetic Materials*, Part II, 2016, P. 726 – 734.

117 Ravi P., Badgujar D. M., Gore G. M., Tewari S. P., Sikder A. K. Review on melt cast explosives // *Prop., Expl., Pyrotech.*, 2011, 36(5) P. 393-403.

118 Kumari D., Balakshe R., Banerjee S., Singh H. Energetic plasticizers for gun & rocket propellants // *Review J. Chem.*, 2012, 2(3) P. 240-262.

119 Ji-zhen L. et al. Interaction and compatibility between DAAzF and some energetic materials // *Defence Technology*. – 2013. – Т. 9. – №. 3. – P. 153-156.

120 Sinditskii V. P., Vu M. C., Sheremetev A. B., Alexandrova N. S. Study on thermal decomposition and combustion of insensitive explosive 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan (DAAzF) // *Thermochim. Acta*, 2008, Vol.473(1-2), P. 25–31.

121 Афанасьев А.Г., Лурье Б.А., Светлов Б.С. Влияние химической структуры некоторых нитроэфиров на природу их термического разложения, в «Теории взрывчатых веществ» // Москва: Высшая школа, 1967, С.63-75.

122 Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В. В. Механизм горения октогена в широком интервале давлений // *ФГВ*.- 2009.- № 4(45).- С. 128-146.

123 Sinditskii V. P., Egorshchikov V. Yu., Serushkin V. V., Levshenkov A. I., Berezin M. V., Filatov S. A., Combustion of energetic materials governed by reactions in the condensed phase // *Inter. J. Energ. Mat. Chem. Propuls.*, 2010, 9(2), P. 147-192.

124 Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В. В., Милехин Ю. М., Гусев С. А., Матвеев А. А. Закономерности и механизм горения высокоэнергетического каркасного нитрамина гексанитрогексаазаизовюрцитана // *Хим. физика*, 2003. Т. 22. № 7. С. 69–74.

125 Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Серушкин В. В., Филатов С. А. Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе // *ФГВ*, 2012. Т. 48. № 1. С. 89–109.

- 126 Sheremetev A. B., Yudin I. L., Palysaeva N. V., Suponitsky K. Y., The synthesis of 4-(3-nitrofurazan-4-yl)-3,5-dinitropyrazole and its salts // *J. Heterocycl. Chem.* 2012, 49(2): P. 394–401.
- 127 Dalinger I. L., Vatsadze I. A., Shkineva T. K., Popova G. P., Shevelev S. A., Nelyubina Y. V. Synthesis and comparison of the reactivity of 3,4,5-1H-trinitropyrazole and it's N-methyl derivative // *J. Heterocycl. Chem.* 2013. 59. P. 911–24.
- 128 Pagoria P. A comparison of the structure, synthesis, and properties of insensitive energetic compounds // *Prop. Expl. Pyrotech.* -2016. 41(3). -P. 452–69.
- 129 Lempert D. B., Dalinger I. L., Shu Y. J., Kazakov A. I., Sheremetev A. B. Estimation of the ballistic effectiveness of 3,4-and 3,5-dinitro-1-(trinitromethyl)-1H-pyrazoles as oxidizers for composite solid propellants // *Chin. J. Explos. Propell.* -2016. 39(2).-P. 16–21.
- 130 Pleshakov D.V., Lotmentsev Y.M., Prediction of thermodynamic conditions for nitroester vapor condensation on the surfaces of process apparatus during the production of energetic materials. In: *Proceedings of VII Seminar «New trends in research of energetic materials»*, Pardubice, Czech Republic; -2004.-P. 591–599.
- 131 Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Serushkin V. V., Levshenkov A. I., Berezin M. V., Filatov S. A., Smirnov S. P. Evaluation of decomposition kinetics of energetic materials in the combustion wave // *Thermochim. Acta*, -2009; 496(1-2).-P. 1-12.
- 132 Janssen JWAM, Koeners H. J., Kruse C. G., Habrakern C. L. Pyrazoles. XII. Preparation of 3 (5)-nitropyrazoles by thermal rearrangement of N-nitropyrazoles // *J. Org. Chem.* 1973. 38(10). P. 1777–1782.
- 133 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. 667. P. 1–8.
- 134 Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Серушкин В. В., Фогельзанг А. Е., Колесов В. И. Механизм горения производных тетразола // *Ж. хим. физика*, -1999, вып. 18, № 6, -С. 78-85.

- 135 Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Дутова Т. Ю., Дутов М. Д., Чжан Т. Л., Чжан Дж. Г. Горение производных 1,5-диаминотетразола // ФГВ, 2011, Т.47, № 1, С. 36-44.
- 136 Dalinger I. L., Kormanov A. V., Suponitsky K. Yu., Muravyev N. V., Sheremetev A. B. Pyrazole-Tetrazole Hybrid bearing the Trinitromethyl, Fluorodinitromethyl or (Difluoroamino)dinitromethyl Groups: High-Performance Energetic Materials // Chem. Asian J. 2018. Vol.13(9), P.1165-1172.
- 137 Казаков А. И., Курочкина Л. С., Набатова А. В., Лемперт Д. Б., Далингер И. Л., Корманов А. В., Серушкина О. В., Шереметев А. Б. Пиразолилтетразолы - основа с высокой энтальпией для конструирования высокоэнергетических соединений: экспериментальное исследование энтальпии образования. // ДАН. 2018. Т. 478 (3). Р.15–18.
- 138 Прокудин В. Г., Поплавский В. С., Островский В. А. Механизм мономолекулярного термического разложения 1,5- и 2,5-дизамещенных тетразолов // Изв. АН. Сер. Хим. 1996. - № 9. - С. 2209-2215.
- 139 Lempert D., Nechiporenko G., Manelis G. Influence of heat release value and gaseous combustion products content on energetic parameters of solid composite propellants // Theory and Practice of Energetic Materials. V. 8: Intern. Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics. Kunming, Yunnan, China, 2009. P. 234–243.
- 140 Лемперт Д. Б., Дорофеев Е. М. Оптимальные составы безметалльных энергетических композиций при варьировании содержания окислителя и соотношения в нем нитро-и дифтораминальных групп //ФГВ. – 2014. – Т. 50. – №. 4. – С. 85-91.
- 141 Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В. В. Механизм горения октогена в широком интервале давлений // ФГВ. — 2009. — Т. 45, № 4. — С. 128–146.
- 142 UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria, UN-TDG, United Nations, New York and Geneva, 2009

143 Zhang T. L., Hu R. Z., Xie Y., Li, F.P. The Estimation of Critical-Temperatures of Thermal-Explosion for Energetic Materials Using Nonisothermal DSC// *Thermochim. Acta*, 1994.- Vol.244, 171-176.

144 Muravyev N. V., Kiselev V. G. Cheaper, Faster, or Better: Are simple estimations of safety parameters of hazardous materials reliable? Comments on “Thermal behaviors, nonisothermal decomposition reaction kinetics, thermal safety and burning rates of BTATz-CMDB propellant” by Zhao et al.(2010) // *J. Hazard Mater.* 2017. T. 334. P. 267-270.