

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТРИАМИНОГУАНИДИННИТРАТА

Б. А. Лурье, С. П. Смирнов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, lurie@rctu.ru

Кинетика термического разложения триаминогуанидиннитрата (ТАГН) изучена в твердом и жидком (раствор) агрегатном состоянии. Распад порошкообразного кристаллического ТАГН развивается с сильным самоускорением. Определены его формальные кинетические характеристики. Основная причина ускорения — прогрессивное плавление твердого вещества в ходе его химического превращения. Разложение ТАГН в растворе происходит в несколько десятков раз быстрее, чем в твердом состоянии, и со скоростью, уменьшающейся во времени. Основные газообразные продукты распада ТАГН —  $N_2$ ,  $N_2O$  и  $H_2O$ . Обсуждается химия процессов, протекающих при его разложении.

Ключевые слова: термическое разложение, триаминогуанидиннитрат, окислитель.

## ВВЕДЕНИЕ

Триаминогуанидиннитрат (ТАГН) рассматривается как перспективный окислитель для некоторых специфических пороховых составов, продукты горения которых обогащены азотом [1, 2]. Он имеет высокую температуру плавления ( $\approx 218^\circ C$ ), значительно превышающую таковую для нитрата аммония ( $\approx 170^\circ C$ ). Информация о кинетике его термического распада очень скудна, хотя определенные сведения о химических особенностях высокотемпературного разложения опубликованы [1]. В настоящей работе характеристики термического превращения ТАГН сравниваются с известными кинетическими данными по распаду других аммониевых солей азотной кислоты:  $NH_3$  [3–5],  $NH_2-NH_2$  [3] и  $NH_2OH$  [3, 6], для которых одна из первичных реакций разложения представляет собой диссоциацию соли на соответствующее основание и кислоту [3].

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Кинетика термического разложения ТАГН изучалась по газовой выделению в изотермических условиях в стеклянных приборчиках с компенсационным манометром типа Бурдона [7]. Газообразные продукты распада, не конденсирующиеся после их охлаждения до комнатной температуры, анализировались хроматографически [8]. Исследованы два образца ТАГН: 1) синтезированный В. Серушкиным в лаборатории РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2) предоставленный М. Боном из Института химической технологии в Финзталь-Берхаузене

(Германия). Образцы сильно различались по размерам и форме кристаллов. Образец 1, перекристаллизованный из воды, представлял собой прозрачные иглы с довольно правильной формой огранки длиной до  $500 \div 1500$  мкм и толщиной  $120 \div 350$  мкм. Его температура плавления  $215 \div 217^\circ C$ . Для образца 2 характерны гораздо более мелкие кристаллы кубической формы размером  $20 \div 50$  мкм с округлыми торцами. Они тоже прозрачны. Температура плавления этого образца  $217 \div 220^\circ C$ .

Распад порошкообразного твердого ТАГН изучали при температуре  $T = 160 \div 200^\circ C$  и степени заполнения сосуда веществом (отношение массы навески к свободному объему)  $m/v \approx 0,04$  г/см<sup>3</sup>. Разложение до конца проводили при существенно меньших значениях  $m/v < 0,001$  г/см<sup>3</sup> и только при  $T = 200^\circ C$ . При этом выделялось около 3 молей газообразных продуктов из 1 моля исходного вещества. Развитие распада ТАГН характеризуется постепенным сильным ускорением процесса (рис. 1, 2). Максимальная скорость выше начальной примерно в 30 раз. Она реализуется при степенях превращения  $25 \div 30\%$ . Наблюдаемый рост скорости распада ( $W$ ) в зависимости от степени превращения ( $n$ ) описывается в логарифмических координатах  $W-n$  (рис. 2) прямыми линиями с одинаковым тангенсом угла наклона  $\approx 1,7$  при разных температурах.

При термическом разложении обоих образцов в тех случаях, когда процесс протекает сравнительно медленно, хорошо видна относительно короткая (по степени превращения)

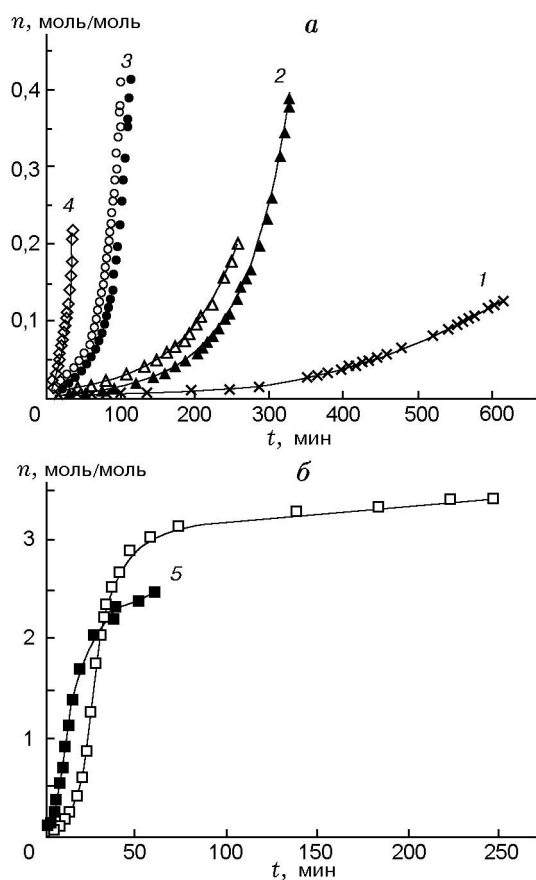


Рис. 1. Кинетика газовой выделения при термическом распаде твердого ТАГН при различных температурах:

$T$ , °C: 1 — 160, 2 — 170, 3 — 180, 4 — 190, 5 — 200; темные точки — образец 1, светлые точки — образец 2

начальная стадия, где скорость газовой выделения снижается. Она тем больше выражена, чем ниже температура. Ее причиной могут быть особенности начального топохимического течения процесса из-за специфического изменения дефектности кристаллов или действие некоторой химически активной примеси в исследуемом образце. При относительно высоких температурах эта стадия быстро переходит в следующую, где скорость разложения растет.

Температурный коэффициент скорости распада ТАГН практически не меняется в ходе процесса, если его оценивать при одинаковых степенях превращения. Соответствующая ему величина энергии активации составляет  $\approx 40$  ккал/моль. Константу скорости распада ТАГН рассчитывали как отношение скорости на начальном этапе ( $W_{init}$ , см. таблицу) к ко-

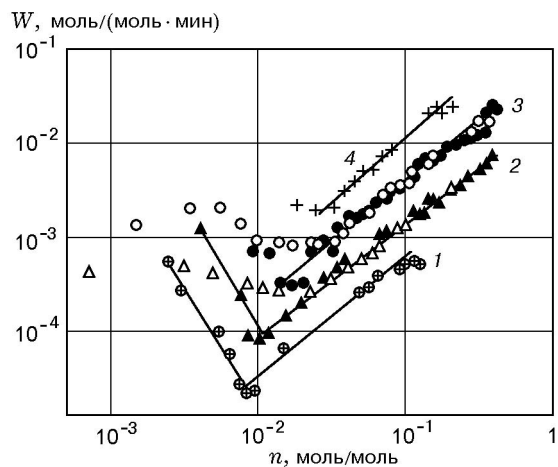


Рис. 2. Изменение скорости разложения твердого ТАГН в ходе его термического превращения (в зависимости от количества выделившихся газов) при различных температурах:  $T$ , °C: 1 — 160, 2 — 170, 3 — 180, 4 — 190; результаты, полученные с образцом 1, представлены темными точками

личеству газов, образующихся при разложении вещества до конца ( $V_{final} = 3,5$  моль/моль):  $k = W_{init}/V_{final}$ . Стремимся ориентироваться на те значения скоростей, при которых процесс в наименьшей степени осложнен вторичными явлениями. Если использовать значения  $W_{init}$  при степени превращения, соответствующей выделению  $\approx 10^{-2}$  моль/моль газов, то изменение константы скорости распада порошкообразного ТАГН с температурой будет описываться выражением (рис. 3)

$$\lg k = 14,67 - 173000/RT \text{ [c}^{-1}\text{]}$$

(значение  $E$  приведено в Дж/моль). Если же энергию активации определять по минимальным значениям скоростей на начальном этапе, то ее значение получается существенно большим из-за того, что с ростом температуры положение минимума смещается в сторону больших степеней превращения (см. рис. 2), где скорости выше. Для этого случая уравнение Аррениуса выглядит следующим образом:

$$\lg k = 22,77 - 238000/RT \text{ [c}^{-1}\text{]}.$$

Для выяснения влияния агрегатного состояния на кинетические закономерности термического распада ТАГН была предпринята попытка изучить его разложение в растворе. В качестве инертного растворителя был испытан

Экспериментальные значения начальных скоростей газовой выделения при термическом распаде двух образцов ТАГН в кристаллическом состоянии и в растворах

Образец ТАГН	$T, ^\circ\text{C}$	$W_{init}, 10^{-3}$ моль/(моль·мин)	$\lg(k[\text{c}^{-1}])$
Твердый образец*			
1	200	13	-4,14
	190	1,8	-5,0
	180	0,47	-5,58
	170	0,11	-6,21
	160	0,03	-6,78
2	200	12,5	-4,16
	180	1,0	-5,26
	170	0,25	-5,86
Жидкий образец			
1 + NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	180	18	-4
	170	12	-4,18
	160	3,0	-4,78
1+тринитротолуол	140	1,7	-5,02
2+динитробензол/тринитробензол	170	150	-3,08
	160	26	-3,84
	150	17	-4,02

Примечание. \* При распаде твердого ТАГН представлены минимальные значения скоростей на начальном участке кинетической кривой.

нитрат аммония (НА). Эти эксперименты выполнены в интервале температур  $160 \div 180 ^\circ\text{C}$  при массовом соотношении ТАГН/НА = 1 : 3 и  $m/v$  (по ТАГН) =  $0,005 \text{ г/см}^3$ . Распад жидкого ТАГН протекает со скоростью газовой выделения, уменьшающейся во времени (рис. 4). Ее падение не следует простому кинетическому закону реакции первого порядка. Вначале (до степени превращения, соответствующей выделению  $\approx 0,2$  моль/моль газов) изменение скорости более интенсивное, чем в дальнейшем (рис. 4, б). Константа скорости разложения жидкого вещества, рассчитываемая по величине  $W_{init}$  (см. таблицу), превышает характерную для кристаллического ТАГН в 30 раз. Ее температурная зависимость следует выражению

$$\lg k = 15,87 - 172500/RT [\text{c}^{-1}].$$

Распад ТАГН изучался также в растворе динитробензола в смеси с тринитробензолом при их массовом соотношении 1 : 3, концентрации ТАГН в растворе  $\approx 8 \%$  (по массе) и

значении  $m/v$  (по ТАГН) =  $0,0006 \text{ г/см}^3$  в интервале температур  $150 \div 170 ^\circ\text{C}$ . Один опыт ( $T = 140 ^\circ\text{C}$ ) был поставлен с использованием в качестве растворителя тринитротолуола при содержании ТАГН в смеси 21 % и  $m/v$  (по ТАГН) =  $0,016 \text{ г/см}^3$ . В последнем случае полного растворения исследуемого вещества не происходило. Взятые в качестве растворителя нитроароматические соединения термически очень стабильны [3] и часто использовались ранее при изучении кинетических особенностей термического распада некоторых твердых нитроэфиров [9–11] и нитраминов [12] в жидком агрегатном состоянии. Они практически не разлагаются в индивидуальном виде в рассматриваемом диапазоне температур [3]. Качественная кинетическая картина газовой выделения при разложении ТАГН в присутствии нитроароматических соединений (рис. 5) такая же, как в присутствии нитрата аммония. Но начальная скорость распада почти на порядок величины выше (см. таблицу). Изменение констан-

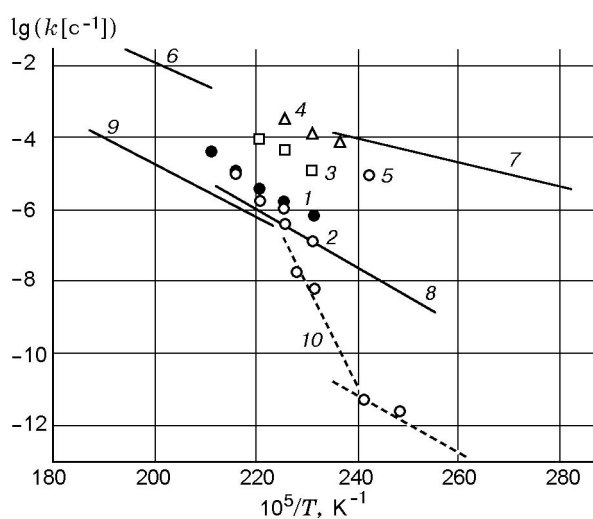


Рис. 3. Температурная зависимость скорости разложения кристаллического (1, 2) и жидкого ТАГН (3 — в растворе нитрата аммония, 4 — ди- и тринитробензола, 5 — в растворе тринитротолуола) в сравнении с аналогичными зависимостями для расплавленного (9) [4] и кристаллического (10) [5] нитрата аммония, жидкого нитрата гидразина (8) [3] и нитрата гидросиламина (6) [6] и (7) [3]

ты скорости превращения с температурой (см. рис. 3) может быть представлено следующим образом:

$$\lg k = 9,27 - 108700/RT \text{ [c}^{-1}\text{]}.$$

Здесь обращает на себя внимание сильное изменение цвета раствора в ходе процесса, а также образование гораздо большего конечного количества газов, которое достигает 7 моль/моль ТАГН (см. рис. 5,а) против 3,5 моль/моль для индивидуального вещества. Вероятно, нитроароматические соединения оказываются неинертными. Возможно, что они разрушаются под действием разнообразных аминных восстановителей [13], появляющихся при распаде катиона ТАГН.

Газообразные продукты термического разложения ТАГН представляют собой в основном  $N_2$ ,  $H_2O$  и  $N_2O$ . Закись азота появляется на более поздних этапах превращения. При сравнительно больших степенях превращения на внутренних стенках реакционного сосуда образуется налет белого кристаллического вещества. Возможно, что это нитрат аммония. При распаде до конца при  $T = 200^\circ C$  выделяются  $N_2$  — 1,5 моль/моль,  $H_2O$  — 1 моль/моль и

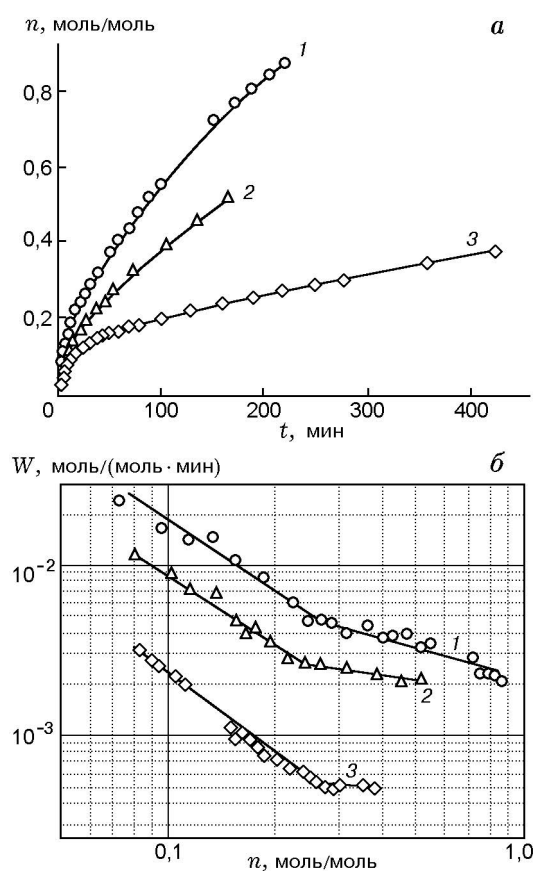


Рис. 4. Кинетика газовой выделения при термическом разложении ТАГН в жидком состоянии (в растворе нитрата аммония):

$T, ^\circ C$ : 1 — 180, 2 — 170, 3 — 160; а — накопление газообразных продуктов распада во времени, б — изменение скорости разложения в ходе превращения

$N_2O$  — 0,5 моль/моль.  $CO_2$  присутствует только в виде следов, а  $CO$  нет совсем. В то же время образование небольших количеств  $CO$  и  $CO_2$  (соответственно 1 и 3 % среди неконденсирующихся газов) наблюдали при разложении ТАГН в смеси с тринитротолуолом.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Константы скорости термического распада твердого ТАГН соизмеримы с константами, характерными для разложения нитратов аммония [3–5] и гидразина [3] в расплаве. Сравнение результатов, полученных в одинаковых условиях, говорит о гораздо меньшей термической стойкости ТАГН — почти на три порядка величины по сравнению с нитратом аммония. Скорости распада жидкого вещества близки к характерным для нитрата гидросиламина [6].

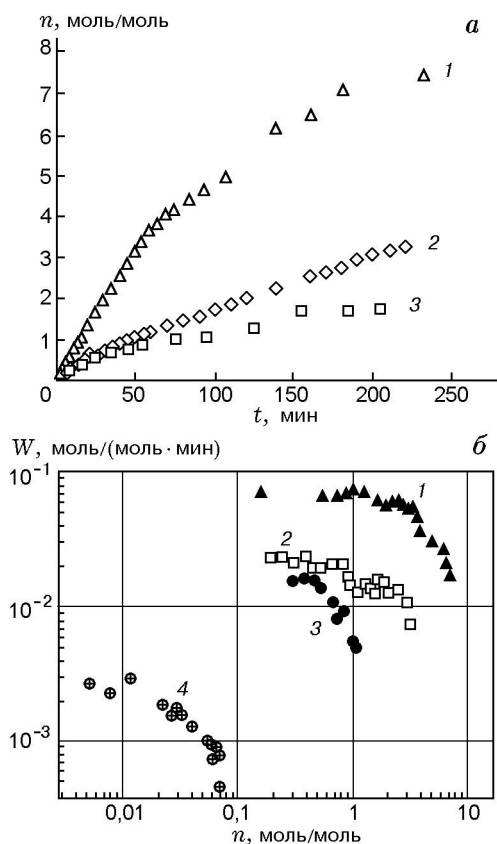
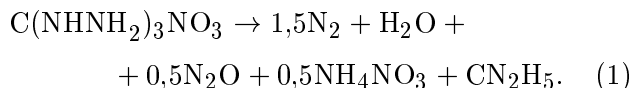


Рис. 5. Термический распад ТАГН в растворе смеси ди- и тринитробензола при различных температурах:

$T$ , °С: 1 — 170, 2 — 160, 3 — 150, 4 — 140 (в растворе тринитротолуола): а — развитие газовой выделения во времени, б — изменение скорости процесса по мере развития превращения

Главная причина сильного ускорения распада твердого ТАГН — его прогрессивное плавление, развивающееся в реакционных центрах на поверхности и постепенно приводящее к превращению твердого вещества в жидкое, где скорость разложения значительно выше. Ожижение происходит вследствие понижения температуры плавления основного вещества под влиянием появляющихся продуктов. Механизм этого процесса и его кинетическое описание были рассмотрены в работах [14, 15]. В [16] показана важная роль прогрессивного плавления в искажении температурной зависимости скорости разложения твердого вещества в области температур, не сильно удаленных от температуры плавления, где температурный коэффициент скорости может становиться очень высоким.

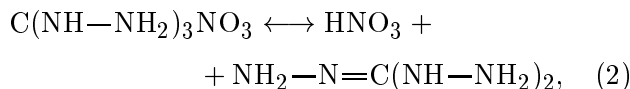
Материальный баланс по элементам после полного разложения ТАГН дает суммарную формулу газообразных продуктов —  $H_2O_{1,5}N_4$ . Отсюда брутто-состав конденсированного остатка получается равным  $CN_3H_7O_{1,5}$ . Его рассмотрение упрощается, если предположить образование  $NH_4NO_3$  как одного из продуктов превращения ТАГН. Если допустить, что весь кислород в неанализируемом конденсированном остатке находится в виде нитрата аммония, то его максимальное количество будет равно 0,5 моль/моль. В этом случае конденсированный остаток имеет суммарную формулу  $CN_2H_5$ , а обобщенное химическое уравнение распада будет выглядеть следующим образом:



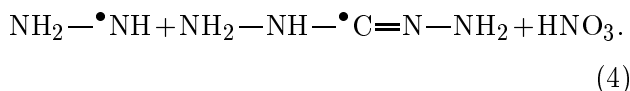
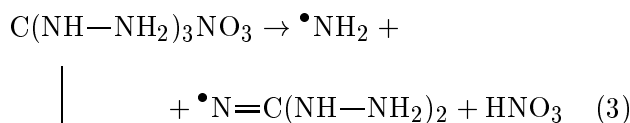
Термическое разложение нитратов аммония и гидросиламина идет с образованием преимущественно  $N_2O$ , тогда как распад гидразиннитрата дает в качестве основных газообразных продуктов  $N_2$ ,  $NH_3$  и  $N_2O$ . Полагают, что ведущей стадией процесса для нитрата гидразина является разрушение комплексного иона гидразина с его катионом до  $NH_3$  и  $N_2$  [3]. Параллельно процесс частично идет по пути окисления гидразина азотной кислотой. Распад ТАГН в наших условиях эксперимента не дает свободного  $NH_3$ .

Сейчас механизм термического разложения ТАГН остается еще во многом неясным. Формально для такого типа соединений могут рассматриваться два первичных пути разложения [3]:

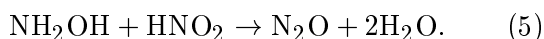
1) диссоциация на основание и кислоту:



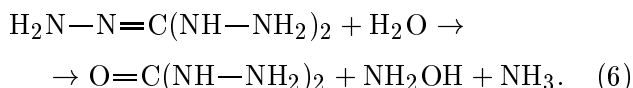
2) распад катиона, который может начинаться или с разрыва связи  $N-N$ , или с разрыва связи  $C-N$ :



При любом начальном акте значительную роль среди последующих превращений могут играть реакции восстановления  $\text{HNO}_3$ . Из балансового уравнения распада ТАГН (1) следует, что только половина исходного нитрата восстанавливается, потому что половина его моля идет на образование  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Так как продукт, содержащий кислород, в частности  $\text{N}_2\text{O}$ , не может получиться без превращения аниона, логично допустить, что другая половина нитрата расходуется именно в этом направлении, например, через первичное восстановление  $\text{HNO}_3$  до  $\text{HNO}_2$  и последующее нитрозирование амина. Классическим источником  $\text{N}_2\text{O}$  является реакция нитроирования гидроксил-амина азотистой кислотой [17]:



Таким образом, материальный баланс показывает, что основное количество  $\text{N}_2$  образуется по пути распада катиона за счет вторичных окислительно-восстановительных реакций с участием аминных радикалов. Вероятно, это главное направление химических превращений при распаде ТАГН. Источником  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_2\text{OH}$  может служить, с одной стороны, радикал  $\bullet\text{NH}_2$ , а с другой (по аналогии с гуанидином [18]) — гидролиз триаминогуанидина:



Из-за отсутствия в продуктах  $\text{CO}_2$  и других С—О-содержащих продуктов предпочтение следует отдавать радикальному механизму образования  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_2\text{OH}$ , вероятно, так же как при термическом распаде нитрата гидролиза [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Oyumi Y., Brill T. B. Solid phase transitions and the decomposition of 1,2,3-Triaminoguanidinium Nitrate // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4325.
2. Kubota N., Hirata N., Sakamoto S. Decomposition chemistry of TAGN // Propell. Expl. Pyrot. 1988. V. 13. P. 65.
3. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1966.
4. Беспалов Г. Н., Филатова Л. Б., Шидловский А. А. О термическом разложении нитрата аммония // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42, № 10. С. 2623.
5. Лурье Б. А., Чжан Ляньшен. Кинетика и механизм термического разложения порошкообразного нитрата аммония под влиянием сажи // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 5. С. 63–73.
6. Schoppeirei J. W., Brill T. Kinetics of aqueous  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{NO}_3$  decomposition at 463–523 K and 27,5 MPa by infrared spectroscopy // J. Phys. Chem. (A). 1997. V. 101, N 46. P. 8593.
7. Гольбиндер А. И. Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ. М.: Росвузиздат, 1963.
8. Лурье Б. А., Михно А. В. Взаимодействие сажи с  $\text{NO}_2$  // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38, № 4. С. 535.
9. Андреев К. К., Кайдымов Б. И. Термический распад нитроэфиров. 3. Термический распад пентаэритриттетранитрата // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35, № 12. С. 2676.
10. Лурье Б. А., Светлов Б. С. Термическое разложение гексанитроманнита // Теория ВВ: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1967. Т. 53. С. 51.
11. Лурье Б. А., Светлов Б. С. Кинетические характеристики первичной стадии термического распада органических нитратов // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35, № 2. С. 165.
12. Максимов Ю. Я. Термическое разложение октогена и гексогена // Теория ВВ: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1967. Т. 53. С. 73.
13. Збарский В. Л., Жилин В. Ф. Толуол и его нитропроизводные. М.: Эдиториал УРСС, 2000.
14. Манелис Г. Б., Дубовицкий Ф. И. Термическое разложение взрывчатых веществ ниже температуры плавления // Докл. АН СССР. 1959. Т. 126. С. 813.
15. Манелис Г. Б. Некоторые особенности механизма реакций в твердой фазе // Проблемы кинетики элементарных химических реакций: Сб. статей. М.: Наука, 1973.
16. Максимов Ю. Я. Об аномалии температурной зависимости скорости распада взрывчатых веществ ниже точки плавления // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41, № 5. С. 1193.
17. Huges M. N., Stedman G. Kinetics and mechanism decomposition of  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  // J. Chem. Soc. 1964. P. 163.
18. Karrer P. Lehrbuch der Organischen Chemie. Stuttgart: Oeoro Thieme Verlag, 1959.

Поступила в редакцию 14/ХІІ 2001 г.