

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Р. С. Степанов, Л. А. Круглякова, А. М. Астахов

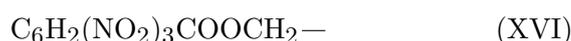
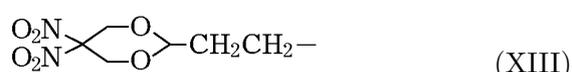
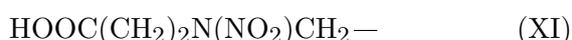
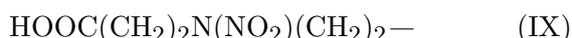
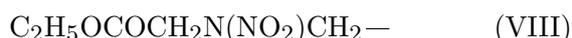
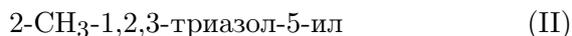
Сибирский государственный технологический университет, 660049 Красноярск, alexastachov@mail.ru

Исследовано влияние химического строения на термостабильность полифункциональных геминальных тринитросоединений. Определены характеристические температуры и активационные параметры термораспада. В зависимости от строения соединений скорость распада изменяется более чем на два порядка, что обусловлено не только влиянием заместителей, но и разными механизмами лимитирующей стадии процесса.

Ключевые слова: термическое разложение, геминальные тринитросоединения, компенсационный эффект, характеристические температуры.

Полинитросоединения, характеризующиеся высокими энергетическими параметрами, применяются в качестве компонентов взрывчатых составов и твердых ракетных топлив [1]. В этой связи исследование кинетики и выявление механизма термического разложения этих соединений необходимо для прогнозирования стабильности при хранении, для определения диапазона температур безопасной переработки и эксплуатации, для оценки условий теплового воспламенения.

С этой целью в настоящей работе изучено термическое разложение полинитросоединений общей формулы $R-C(NO_2)_3$, где



Исследование проводилось в неизотермических условиях на дериватографе Q-1500D в интервале температур $20 \div 500$ °C при скорости нагрева $2.5^\circ C/мин$ и массе образца 100 мг. Вещества были синтезированы известными методами [2–4] и очищены двух- или трехкратной перекристаллизацией из подходящих растворов. Чистоту соединений контролировали по температурам плавления и методом газожидкостной хроматографии. Взятые для исследования полинитросоединения были хроматографически чистыми.

Для нахождения активационных параметров обработку термогравиметрических кривых (ТГ) проводили с использованием сплайн-функций [5]. Найденные по кривым ТГ значения убыли массы Δm_i пересчитывались на значения текущей массы вещества $m_i = m_0(1 - \Delta m_i/\Delta m_{max})$ [6], зависимость которой от времени (температуры) аппроксимировалась сглаживающими кубическими сплайнами. Возможность нахождения производной в любой точке функции $m = f(t)$ позволяет использовать для расчета активационных параметров термораспада наиболее общие и простые уравнения формальной кинетики $-\frac{dm}{dt} = km^n$, $k = A \exp(-E_a/RT)$ в предположении первого порядка реакции ($n = 1$). Погрешность определения энергии активации — $1.1 \div 4.5$ кДж/моль, логарифма предэкспоненциального множителя — $0.2 \div 0.5$ (разница между вычисленными

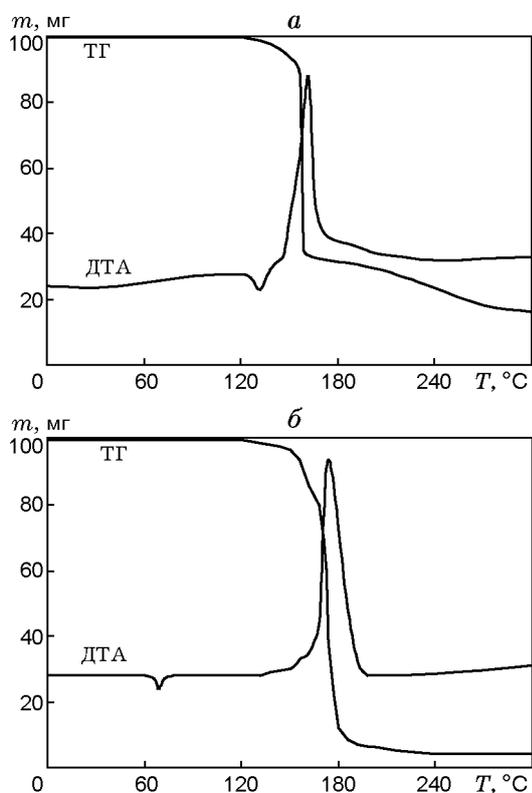


Рис. 1. Термограммы соединений IV (а) и XIV (б)

ми значениями активационных параметров в нескольких независимых экспериментах).

Типичные термограммы изученных веществ представлены на рис. 1. Анализ термогравиметрических кривых показал, что потеря массы образца в зависимости от структуры соединения протекает в одну (соединения III, V, VI, VIII–XIV) либо две стадии (соединения I, II, IV, VII, XV, XVI). На первой стадии происходят распад тринитрометильной группы и интенсивная окислительно-восстановительная деструкция алкильных фрагментов молекулы до простейших соединений. Об этом свидетельствуют результаты ИК-спектроскопического анализа продуктов распада соединений IV, VI, X и XIV в окрестности точки максимума экзотермического пика на кривой дифференциально-термического анализа (ДТА). Так, независимо от структуры соединения, основными газообразными продуктами были NO_2 , NO , N_2O , N_2 , CO и CO_2 . Вторая, термонейтральная, стадия наблюдается при более высоких температурах ($220 \div 270$ °C) для соединений, содержащих

азольное или бензольное кольцо.

Кинетические параметры, найденные на начальных участках термогравиметрических кривых (степень превращения $7 \div 10$ %), а также температуры начала (T_{onset}) и интенсивного разложения (T_{peak}) представлены в таблице.

Разложению большинства изученных полинитросоединений предшествует плавление, о чем можно судить по эндотермическому пику на кривой ДТА (см. рис. 1). Термораспад соединений I, VII, IX–XI начинается в твердой фазе. Наименее термостабильными, если судить по константе скорости, являются производные амидов кислот (соединения III, IV). Наибольшей термостабильностью обладают сложные эфиры и ацетали тринитроэтанола (соединения XIII–XVI). Тринитроалкилнитраминаы (соединения V, VI, VIII, XII) по термостабильности занимают промежуточное положение. Для жидкофазного распада полинитросоединений наблюдается компенсационный эффект (рис. 2), который описывается корреляционным уравнением

$$\lg A = (0.112 \pm 0.006)E_a - (1.715 \pm 0.823), \quad (1)$$

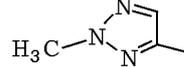
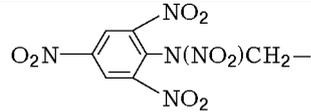
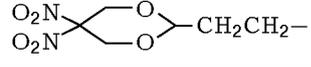
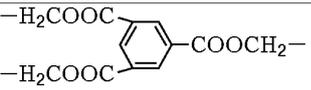
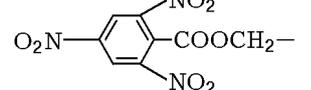
$$r = 0.993, \quad S_{\lg A} = 0.035, \quad n = 8,$$

где r — коэффициент корреляции, $S_{\lg A}$ — стандартное отклонение по оси ординат (оси $\lg A$).

Другой характеристикой термостабильности является температура интенсивного разложения (соответствующая пику максимального тепловыделения на кривой ДТА), которая возрастает с уменьшением константы скорости распада. Для сложных эфиров и ацеталей тринитроэтанола $T_{peak} = 187 \div 200$ °C, для тринитроалкилнитраминаов $T_{peak} = 135 \div 156$ °C, а для тринитрометилазолов $T_{peak} = 78 \div 105$ °C. Для нитраминокислот (IX–XI), разлагающихся без плавления в твердой фазе, $T_{peak} = 145 \div 152$ °C, что близко к температуре интенсивного разложения при жидкофазном распаде тринитроалкилнитраминаов. Тормозящий эффект кристаллической решетки [7] практически не проявляется.

Как видно из таблицы, тетразолы и триазолы, содержащие геминальные тринитрометильные группы, характеризуются наиболее низким значением T_{peak} и узким интервалом ($\Delta T = T_{peak} - T_{onset}$) температур распада тринитрометильной группы. Причина этого заключается в том, что на скорость разложения

Параметры термического разложения полинитросоединений $RC(NO_2)_3$

Номер соединения	Заместитель R	T_{melt} , °C	T_{onset} , °C	T_{peak} , °C	ΔT , °C	E_a , кДж/моль	lg A	k_{160° , 10^4 c^{-1}
I		—	65	78	13	—	—	—
II		26	90	105	15	—	—	—
III	$CH_3CONHCH_2-$	92	95	108	13	123.5	13.65	728.6
IV	$C_6H_5CONHCH_2-$	105	114	132	18	128.5	14.25	570.1
V	$C_2H_5N(NO_2)CH_2-$	64	110	137	27	134.9	13.39	13.7
VI	$CH_3N(NO_2)CH_2-$	85	113	140	27	136.9	13.85	22.0
VII		—	120	135	15	—	—	—
VIII	$C_2H_5OCOCH_2N(NO_2)CH_2-$	78	122	144	22	152.5	15.58	16.0
IX	$HOOC C_2H_4N(NO_2)(CH_2)_2-$	—	117	145	28	—	—	—
X	$HOOCCH_2N(NO_2)CH_2-$	—	118	150	32	—	—	—
XI	$HOOC C_2H_4N(NO_2)CH_2-$	—	120	152	32	—	—	—
XII	$-CH_2-O-CO-CH_2N(NO_2)(CH_2)_2-$	107	127	156	29	192.7	20.42	16.2
XIII		145	158	187	29	178.1	18.11	4.5
XIV	$CH_2OCH_2OCH_2-$	66	160	195	35	180.2	18.22	3.3
XV		152	162	195	33	164.5	16.52	4.8
XVI		138	165	200	35	168.3	16.90	4.0

Примечание. Соединения I, VII, IX–XI разлагаются до точки плавления.

тринитрометильной группы оказывают влияние индукционный и стерический эффекты азольного кольца, причем роль последнего доминирует [8]. Влияние индукционного и стерического эффектов заместителей на тринитрометильную группу проявляется в изменении не только температуры T_{peak} , но и ΔT . Так, например, при переходе от соединения I к соединению XVI значение ΔT увеличивается с 13 до 35 °C. При скорости нагрева 2.5 °C/мин время разложения соединений I–XVI в жидкой фазе составляет 5 ÷ 14 мин. Между тем, если судить о сравнительной термостабильности соединений III–VI и XIII–XVI на основании кон-

стант скорости, то можно заметить, что они изменяются примерно на два порядка (см. таблицу). Это различие обусловлено не только влиянием индукционного и стерического эффектов заместителей, но и разными механизмами лимитирующей стадии распада. Так, распад гминальных тринитросоединений в конденсированной фазе протекает гомолитически и лимитируется разрывом связи C–NO₂ [9]. Наличие в β -положении по отношению к тринитрометильной группе –NH- или –NHCO-функций приводит к смене гомолитического механизма гетеролитическим распадом по связи C–C с образованием карбкатиона и аниона тринитро-

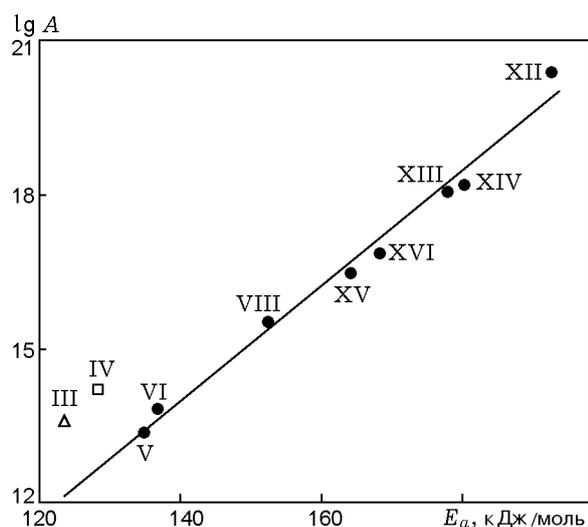
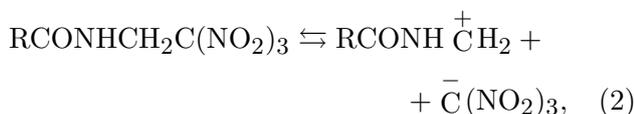


Рис. 2. Зависимость $\lg A = f(E_a)$ для жидкофазного распада геминальных полинитросоединений:

номера точек соответствуют номерам соединений в таблице

метана [10, 11]:



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

Подтверждением смены механизма распада можно рассматривать выпадение точек для соединений III и IV из зависимости (1). Гетеролитический механизм в жидкой фазе был предложен также для термораспада соединений типа $\text{ROCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ [12], однако ацетали (XIII и XIV), содержащие простую эфирную связь, обладают большей термостабильностью, чем полинитроалкаламиды, что лучше объясняется с позиций радикального распада с разрывом связи $\text{C}-\text{NO}_2$.

Найденные в настоящей работе активационные параметры E_a и $\lg A$ отличаются от полученных в изотермических условиях манометрическим методом [7, 11, 13]. Константы скорости термораспада в неизотермических условиях ($k_{nonisoth}$) хотя и больше, чем в изотермических (k_{isoth}), но изменяются симбатно им (рис. 3). Различие скоростей разложения связано с тем, что условия термического разложения при динамическом нагреве отличаются от изотермических манометрических экспериментов. Отсутствие вакуума препятствует транспорту продуктов разложения из зоны реакции

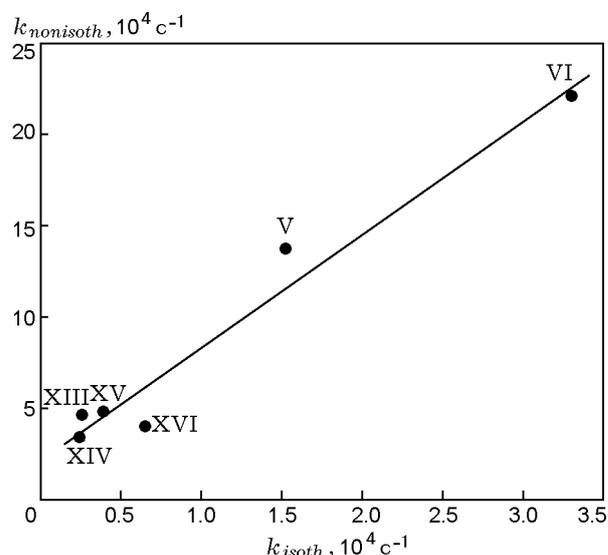


Рис. 3. Связь между константами скоростей термораспада в изотермических и неизотермических условиях при температуре 160 °С

и способствует протеканию вторичных автокаталитических реакций. Это может приводить к увеличенным по сравнению с найденными в изотермических условиях константам скорости разложения. Тем не менее, основные закономерности термораспада (механизм разложения, влияние заместителей и прочности кристаллической решетки) сохраняются.

В заключение отметим, что найденные кинетические параметры и закономерности термораспада в неизотермических условиях не только позволяют проводить оценку термической стабильности тринитрометильных соединений, но и могут быть использованы при моделировании структуры волны горения твердых ракетных топлив [7, 14], содержащих рассматриваемые соединения в качестве компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Энергетические** конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь. М.: Янус-К, 1999.
2. **Каплан Л. А.** Синтез и реакции тринитрометильных соединений // Химия нитро- и нитрозогрупп / Под ред. В. А. Тартаковского. М.: Мир, 1973. С. 222–235.
3. **Николаев В. Д., Ищенко М. А.** Ацетали и сложные эфиры полинитроспиртов // Росс. хим. журн. 1997. Т. XLI, № 2. С. 14–21.

4. **Островский В. А., Колдобский Г. И.** Энергемкие тетразолы // Росс. хим. журн. 1997. Т. 41, № 2. С. 84–97.
5. **Астахов А. М., Нефедов А. А., Круглякова Л. А., Степанов Р. С.** Расчет кинетических параметров термического разложения с использованием сглаживающих кубических сплайнов // Тез. Сиб. конф. «Методы сплайн-функций». Новосибирск: Изд-во Ин-та математики СО РАН, 2001. С. 9–11.
6. **Уэндландт У.** Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
7. **Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов** / Г. Б. Манелис, Г. М. Назин, Ю. И. Рубцов, В. А. Струнин. М.: Наука, 1996.
8. **Степанов Р. С., Астахов А. М., Круглякова Л. А., Голубцова О. А.** Кинетика и механизм термического разложения некоторых производных 5-динитрометил-2-метилтетразола // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, вып. 6. С. 999–1001.
9. **Назин Г. М., Прокудин В. Г., Манелис Г. Б.** Термическая стабильность высокоэнергетических соединений // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 2. С. 231–234.
10. **Степанов Р. С., Власенко В. И., Петрашкевич М. Н., Иванов П. А.** Кинетика и механизм термораспада динитродилалкилбензамидов в расплаве // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 1975. Т. 18, вып. 5. С. 733–735.
11. **Селиванов В. Ф., Власенко В. И., Степанов Р. С., Гидаспов Б. В.** Закономерности термического распада β -полинитроалкиламинов и амидов // Горение и взрыв: Материалы Третьего Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. М.: Наука, 1972. С. 789–793.
12. **Brill T. B., Subramanian R.** Thermal decomposition of energetic materials. 35. A mechanism study of decomposition and the ignition-like transition in trinitromethyl alkyl compounds // Combust. Flame. 1990. V. 80. P. 150–156.
13. **Степанов Р. С., Круглякова Л. А., Астахов А. М.** Термическое разложение гемдинитроэтилнитроаминов // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, вып. 10. С. 1669–1673.
14. **Ермолин Н. Е., Зарко В. Е.** Моделирование горения циклических нитраминов (обзор) // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 5. С. 3–22.

*Поступила в редакцию 20/VII 2004 г.,
в окончательном варианте — 19/V 2005 г.*