

УДК 544.421.42+621.454.3

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЗИДОАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *s*-ТРИАЗИНА

Н. Н. Волкова¹, А. О. Петров¹, А. Ф. Жолудев¹, М. Б. Кислов¹,
Д. А. Черняев¹, Г. В. Малков¹, Э. Р. Бадамшина¹, Л. С. Яновский^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, 142432 Черноголовка, nvolkova@icpr.ac.ru

²Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
125993 Москва

Исследованы макрокинетические закономерности высокотемпературных превращений ряда производных *s*-триазины, содержащих азидные, пропилилоксидные и пропилиламинные функциональные группы. Показано, что данные соединения способны к самораспространяющемуся высокотемпературному превращению (горению) в отсутствие внешнего окислителя. Линейные скорости горения в среде азота пропорциональны энтальпиям образования соответствующих производных *s*-триазины. С наибольшими скоростями сгорают диазидные производные, меньшие скорости горения соответствуют соединениям, содержащим три ацетиленовые группы. Термическое разложение азидоацетиленовых производных *s*-триазины исследовано с помощью методов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Термический анализ показал, что наиболее стабильным в исследуемой серии образцов является соединение, содержащее три пропилиламинные группы, наименее стабильны — диазидные производные *s*-триазины.

Ключевые слова: энергетические конденсированные материалы, азидоацетиленовые производные *s*-триазины, высокотемпературное превращение, скорость горения, ТГА и ДСК.

DOI 10.15372/FGV2024.9476

EDN TQGXCY

ВВЕДЕНИЕ

Азотсодержащие гетероциклы занимают важное место в ряду перспективных компонентов энергетических конденсированных материалов [1–4]. Особый интерес представляют высокоэнтальпийные гетероциклические соединения с высоким содержанием азота [5–8], большое внимание в современных исследованиях уделяется разработке новых подходов, ведущих к образованию энергетических молекул с комбинированной функциональностью [3, 4], к последним относятся и азидоацетиленовые производные *s*-триазины — шестичленного гетероцикла, включающего в себя три атома азота в положениях 1, 2, 3 [9–15]. И азидные, и ацетиленовые функциональные группы вносят существенный вклад в энтальпию образования соединения, а ацетиленовые группы еще и существенно повышают калорийность энергетического материала [10].

В настоящей работе исследованы макрокинетические закономерности высокотемпературных превращений и кинетика термического разложения синтезированных ранее [11–13] производных *s*-триазины, различающихся содержанием азидных, пропилилоксидных и пропилиламинных групп.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез исследованных соединений (табл. 1) проводили по методикам, описанным в литературе: 1) 2,4-диазидо-6-пропинамино-*s*-триазин (ДАПАТ) [11]; 2) 2,4-диазидо-6-пропиналокси-*s*-триазин (ДАПОТ) [12]; 3) 2-азидо-4,6-бис(пропинамино)-*s*-триазин (АБПАТ) [11]; 4) 2-азидо-4,6-бис(пропиналокси)-*s*-триазин (АБПОТ) [12]; 5) 2,4,6-трис(пропинамино)-*s*-триазин (ТПАТ) [14]; 6) 2,4,6-трис(пропиналокси)-*s*-триазин (ТПОТ) [12].

Строение и чистота полученных соединений подтверждена совокупностью физико-химических методов анализа (ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C , элементный анализ).

Термический анализ образцов (дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрия (ТГ)) в среде гелия со скоростью потока 70 мл/мин и при скорости линейного нагрева 10 град/мин проводили с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Для измерений использовали корундовые тигли (Red Thermo, Китай). Масса навески составляла $4 \div 5$ мг.

Морфологический анализ твердых продуктов горения выполнен с помощью сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss LEO SUPRA 25.

Для определения линейных скоростей высокотемпературного превращения производных *s*-триазина в среде азота использовали бомбу Кроуфорда — бомбу постоянного давления объемом 3 л. Исследуемые соединения предварительно прессовали в гидравлическом прессе в формах с каналом диаметром 8 мм при силе давления поршня 2.7 т. Спрессованный цилиндрический заряд массой $0.7 \div 1$ г и высотой $10 \div 11$ мм размещали в стаканчике, изготовленном из асбестоцементной трубки. Для того чтобы обеспечить торцевое горение топлива, цилиндрические заряды бронировали по боковой поверхности эпоксидной смолой. Эксперименты проводили при начальном давлении азота 2 МПа. Стаканчик с зарядом размещали внутри бомбы, над ним устанавливали нихромовую нить накаливания для инициирования горения. Температуру горения измеряли термопарами хромель-алюмель или вольфрам-рений в зависимости от ожидаемой температуры горения. Изменение давления в бомбе отслеживали с помощью измерительной системы, включающей в себя индуктивный датчик давления ДД-10 и преобразователь ИД-2И (индикатор давления). Выходные сигналы индикаторов давления параллельно записывали на компьютере и осциллографе Н117.

Линейную скорость процесса рассчитывали по формуле $u = h/t$, где h — высота цилиндрического образца, t — время горения, которое находили из зависимости давление — время как разность между временем начала роста давления в бомбе и временем достижения его максимального значения.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Преимущество молекулы *s*-триазина состоит в том, что она имеет три положения, в которых могут быть расположены функциональные группы разной химической природы [9–15]. Это преимущество позволяет варьировать физико-химические характеристики производных соединений, выбирая различные сочетания заместителей [16].

Одним из наиболее энергонасыщенных соединений на основе *s*-триазина является 2,4,6-триазида-1,3,5-триазин (ТАТ), его энтальпия образования в твердой фазе $(\Delta H_f^0)_{\text{solid}} = 5162$ кДж/кг [17]. ТАТ характеризуется скоростью детонации $5.55 \div 5.60$ км/с при плотности заряда 1.15 г/см³ и применяется в качестве инициирующего взрывчатого вещества [18]. Это соединение имеет существенный недостаток — чрезвычайно высокую чувствительность (нижний предел чувствительности к удару $IS = 0.7$ Дж [19]). Замена в молекуле одной или двух азидных групп на менее эксплозифорные группы позволяет

Таблица 1

Структура и свойства исследованных соединений

№ п/п	Название	Химическая структура	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{max}, ^\circ\text{C}$	$u, \text{мм/с}$	$(\Delta H_f^0)_{solid},$ кДж/кг [10]	IS, Дж [10]	FS, МПа [10]
1	2,4-дiazидо-6-пропиламино-s-триазин (ДАПАТ)		168	445 ± 5	50 ± 5	4 349	3	160
2	2,4-дiazидо-6-пропилокси-s-триазин (ДАПОТ)		58	557 ± 5	30 ± 2	3 743	2	200
3	2-азидо-4,6-бис(пропиламино)-s-триазин (АБПАТ)		151	680 ± 5	12.5 ± 1.5	3 727	15	500
4	2-азидо-4,6-бис(пропилокси)-s-триазин (АБПОТ)		41	789 ± 5	10.0 ± 1.0	2 483	10	600
5	2,4,6-трис(пропиламино)-s-триазин (ТПАТ)		118	580 ± 5	6.5 ± 0.5	3 195	>50	>1 000
6	2,4,6-трис(пропилокси)-s-триазин (ТПОТ)		79	510 ± 10	<1	1 301	>50	>1 000

Примечания. $(\Delta H_f^0)_{solid}$ — расчетная энтальпия образования в конденсированной фазе, u — скорость горения в среде азота при начальном давлении 2 МПа, T_{max} — максимальная температура горения в среде азота при начальном давлении 2 МПа, IS и FS — нижние пределы чувствительности к удару и трению.

получить менее чувствительные *s*-триазиновые соединения и расширить область их применения.

Соединения 1–6 (см. табл. 1), в которых варьируются разные сочетания азидных, пропинилоксидных и пропиниламинных групп, были синтезированы и охарактеризованы в работах [9–11, 13]. Определены и рассчитаны такие физико-химические характеристики этих соединений, как плотность, энтальпия образования в конденсированной фазе, чувствительность к удару и трению. Полученные данные приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, уменьшение доли explosофорных групп в молекуле гетероцикла приводит, как и ожидалось, к существенному снижению чувствительности и, следовательно, создает возможность получить высокоэнергетическое соединение, способное к устойчивому горению в азоте.

2.1. Макрокинетика высокотемпературных превращений производных *s*-триазина

На рис. 1 представлены кривые изменения относительного давления $\Delta p/(\Delta p)_{max}$ в процессе высокотемпературного превращения исследуемых соединений в бомбе Кроуфорда при начальном давлении азота 2 МПа. Как видно, после высокотемпературного инициирования открытого торца капсулы с зарядом давление в бомбе поднимается и линейно растет до максимального значения, соответствующего предельной степени превращения вещества в этих условиях. Далее в результате падения температуры давление медленно снижается. Максимальные значения температуры лежат в диапазоне $718 \div 1062$ К. Таким образом, по своим физико-химическим характеристикам (самораспространяющийся фронтально процесс, высокие температуры) это превращение исследованных производных *s*-триазина в среде азота можно отнести к горению.

Отклонение от линейности зависимостей относительного давления $\Delta p/(\Delta p)_{max}$ от времени, например небольшой излом прямой, соответствующей горению образца 5 (ТПАТ) (см. рис. 1, кривая 5), или S-образный начальный участок кривой роста давления при горении образцов 4 и 6 (ТПОТ и АБПОТ) (кривые 4 и 6), возможно, связаны с нарушением в процессе горения гомогенности системы из-за появления твердых карбонизированных продуктов реакции, а также с вытеканием расплавленных смол из капсулы, что наблюдали именно при горении образцов 5 и 6 (ТПАТ и ТПОТ).

Следует отметить, что горение образца 6 (ТПОТ) в данных условиях ($p = 2$ МПа) протекает не до конца: после термического инициирования начинается медленное газовыделение, но со временем волна горения гаснет (см. рис. 1, кривая 6).

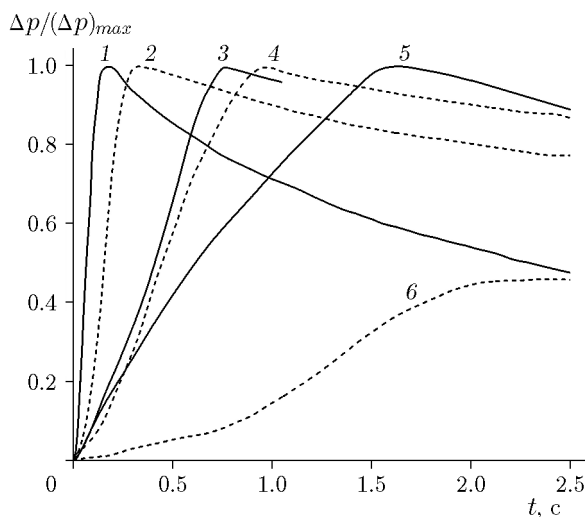


Рис. 1. Зависимости относительного изменения давления от времени горения образцов в среде азота: начальное давление $p = 2$ МПа; номера кривых 1–6 совпадают с номерами образцов в табл. 1

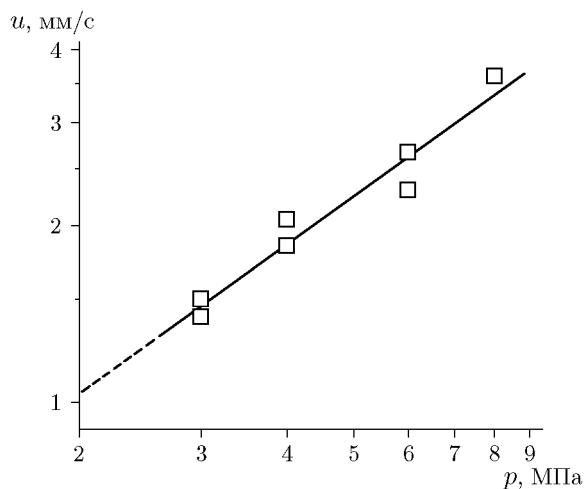


Рис. 2. Зависимость скорости горения образца 6 (ТПОТ) от начального давления в системе

При анализе полученных экспериментальных данных прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что горение производных *s*-триазина, содержащих пропинилоксидные группы (ДАПОТ, АБПОТ и ТПОТ), несмотря на наличие атомов кислорода в структуре молекулы, происходит с меньшими скоростями по сравнению с горением соответствующих им азидопропиниламинных и пропиниламинных производных *s*-триазина (ДАПАТ, АБПАТ и ТПАТ), не содержащих атомов кислорода. Следовательно, решающим фактором, определяющим скорость горения данных образцов, является существенно более высокая энтальпия образования соединений ДАПАТ, АБПАТ и ТПАТ (см. табл. 1). Наибольшая скорость соответствует горению образца 1 (ДАПАТ) (см. рис. 1, кривая 1). Это соединение имеет наиболее высокую энтальпию образования за счет двух эксплозофорных групп N_3 . Характеристики горения исследованных образцов при начальном давлении 2 МПа — линейная скорость u и максимальная температура горения T_{max} — приведены в табл. 1.

Как уже отмечалось, горение образца 6 (ТПОТ) (см. рис. 1, кривая 6) при давлении 2 МПа протекает с загасанием волны, стационарное горение этого соединения удастся наблюдать лишь при давлении в системе, превышающем 3 МПа (рис. 2).

Как видно из рис. 2, зависимость скорости горения ТПОТ от начального давления в бомбе в интервале $p = 3 \div 8$ МПа имеет степенной характер: $u = u_0 p^\nu$, где $u_0 = 0.08 \pm 0.02$, а барический показатель горения $\nu = 0.85 \pm 0.09$. Столь высокое значение барического показателя свидетельствует о существенной зависимости скорости горения ТПОТ от давления, и, следовательно, макрокинетические закономерности горения этого соединения, вероятно, определяют реакции, протекающие в газовой фазе.

При исследовании механизма горения производных *s*-триазина следует учитывать тот факт, что фронт волны горения органических соединений, как правило, имеет сложную структуру, связанную с наличием градиента температуры в волне превращения. Первоначальное высокотемпературное инициирование приводит к сублимации, испарению и пиролизу поверхностного слоя образца в открытом торце капсулы. Для соединений, содержащих ацетиленовые группы, в последующих, менее нагретых слоях заряда возможно протекание реакций трехмерной полимеризации с участием ацетиленовых групп [20], сопровождающееся большим количеством выделяемого тепла [21], передаваемого, в свою очередь, вглубь капсулы. В результате температура во фронте волны остается высокой до конца термического превращения, за счет чего позади высокотемпературного фронта возобновляются и идут все перечисленные выше процессы. Высокие температуры способствуют также протеканию пиролиза как исходных, так и полимеризующихся молекул. Так,

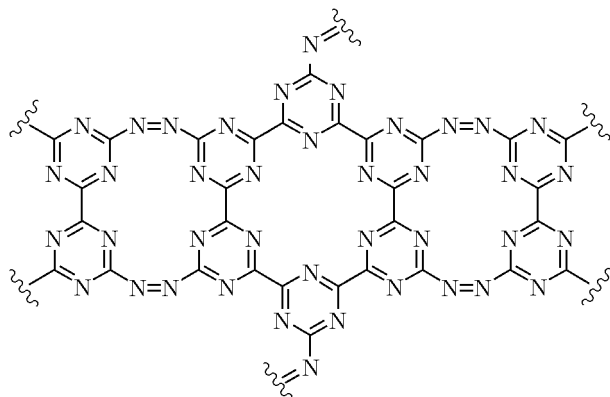


Рис. 3. Сетчатая структура полисопряженных связей, образующихся в результате термических превращений органических азидов [17]

эксперименты, ранее проведенные в аналогичных условиях с диэтинилбензолом, содержащим две ацетиленовые группы, показали [22], что термически инициированное превращение диэтинилбензола протекает по механизму фронтальной полимеризации с выделением значительного количества тепла, обеспечивающего довольно высокие температуры для осуществления самораспространяющегося процесса. Трехмерная полимеризация по ацетиленовым связям при этом сопровождается пиролизом с выделением газообразных продуктов разложения. Состав сложной смеси продуктов, а также механизм и кинетика пиролиза близких по строению к диэтинилбензолу соединений, содержащих ацетиленовые группы, детально изучены в [23, 24].

Механизм горения производных *s*-триазина, содержащих помимо ацетиленовых еще и explosофорные азидные группы, более сложен и кроме рассмотренных выше реакций полимеризации включает в себя разложение азидных групп. Хорошо известно, что первой стадией разложения гетероциклических азидов является распад азидной группы с образованием молекулярного азота и соответствующего нитрена — чрезвычайно реакционноспособного бирадикала, вступающего в различные по типу реакции как с исходной молекулой, так и с продуктами разложения [25, 26]. Нитрен способен инициировать цепную полимеризацию, поэтому термическое разложение органических азидов сопровождается образованием сетчатых структур, содержащих полисопряженные связи между атомами С и N [17, 27] (рис. 3 [17]).

2.2. Анализ твердых продуктов, образующихся после сгорания производных *s*-триазина в азоте

Ряд выводов об особенностях высокотемпературного превращения исследованных производных *s*-триазина можно сделать на основании морфологического и элементного анализов продуктов горения. На рис. 4 показаны СЭМ-изображения извлеченных из реакционной капсулы твердых остатков горения образцов 1–4 и 6. В табл. 2 приведен элементный состав коксовых остатков.

Прежде всего, на себя обращает внимание тот факт, что вид шлаковых остатков после сгорания производных *s*-триазина, не содержащих атомов кислорода (ДАПАТ, АБПАТ), заметно отличается от структуры продуктов горения соединений ДАПОТ, АБПОТ и ТПОТ. При сравнении изображений, представленных на рис. 4 в масштабе 1 мкм, видно, что величина твердых частиц, образовавшихся в результате горения первой группы образцов (см. рис. 4, изображения 1, 3 и 3'), гораздо крупнее твердых частиц коксового остатка соединений 2, 4 и 6. Для первых характерны бесформенные, иногда пластинчатые образования, достигающие размеров более 10 мкм, а в результате горения кислородсодержащих производных *s*-триазина (вторая группа) образуется смесь шарообразных, чешуйчатых

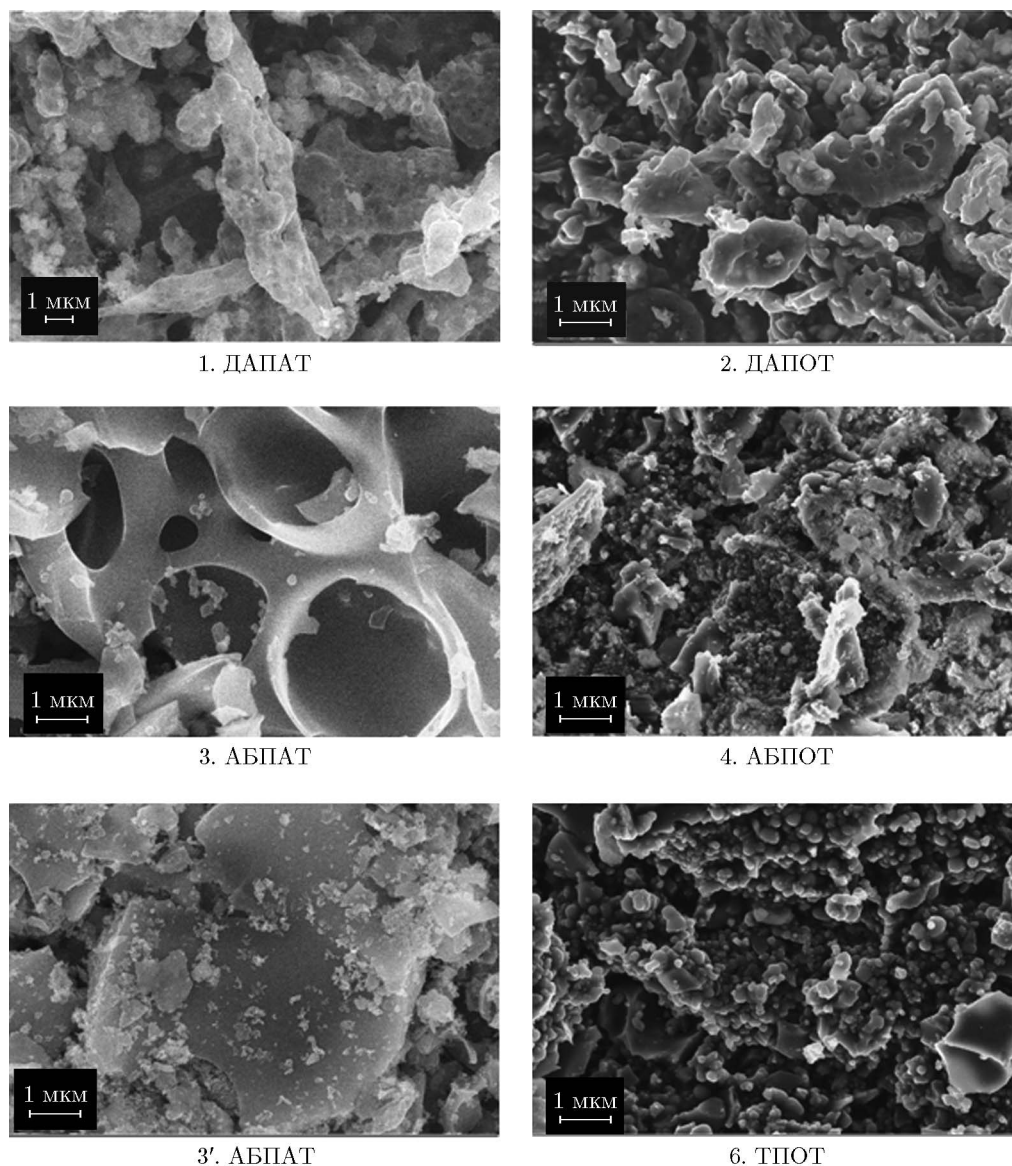


Рис. 4. СЭМ-изображения твердых продуктов сгорания образцов 1–4 и 6 (ДАПАН, ДАПОН, АБПАН, АБПОН и ТПОН)

частиц размером до 3 мкм и пластинчатых частиц с преобладанием последних в продуктах сгорания ДАПОН. И наконец, коксовый остаток сгорания вещества 6 (ТПОН) состоит из шарообразных наночастиц размером менее 100 мкм.

Для корректного сопоставления характеристик коксового остатка (структура, размер частиц, элементный состав) необходимо учитывать, что в случае азидсодержащих соединений 1–3 (ДАПАН, ДАПОН и АБПАН) основная масса твердых частиц, скорее всего более мелких, выносится из капсулы в объем бомбы в результате высоких скоростей горения и объемов газообразования. Поэтому массовая доля анализируемого твердого остатка в этом случае невелика, не превышает $1 \div 4 \%$ (см. табл. 2), другими словами, исследуемые фракции не являются осредненными и потому представительными.

Из исследованных азидпроизводных *s*-триазины выпадает соединение 4 (АБПОН). Несмотря на наличие азидной группы в его структуре и относительно большую скорость горения, невынос твердых продуктов горения составил 24 % (см. табл. 2). По-видимому,

Таблица 2

Элементный состав твердых продуктов сгорания производных *s*-триазина в среде азота

№ п/п	Соединение	<i>p</i> , МПа	C, %	N, %	O, %	Прочие, %	Невынос*, %
1	ДАПАТ	2	76.42	19.20	3.81	0.57	<1
2	ДАПОТ	2	77.35	0	22.65	0	<1
3	АБПАТ	2	73.07	23.40	3.08	0.45	4
4	АБПОТ	2	67.65	16.17	15.24	0.94	24
5	ТПАТ	2	—	—	—	—	24
6	ТПОТ	3	91.05	0	8.95	0	30
6'	ТПОТ	4	100.00	0	0	0	22

Примечания. *Невынос, или шлаковый остаток, — массовая доля твердого продукта, остающегося в капсуле после сгорания образцов в бомбе постоянного давления.

наличие двух пропаргилокси-групп в молекуле АБПОТ способствует протеканию реакций трехмерной полимеризации и образованию твердых каркасных полимерных структур, препятствующих выносу твердых частиц.

Горение ацетиленовых производных *s*-триазина 5 (ТПАТ) и 6 (ТПОТ) также сопровождается существенным невыносом твердого остатка ($22 \div 30$ %, табл. 2).

Анализ элементного состава продуктов сгорания, извлеченных из капсулы после окончания эксперимента, также указывает на существенное различие в механизме высокотемпературного превращения производных *s*-триазина, содержащих пропинилоксидные и пропиниламинные функциональные группы. Продукты сгорания азидопропинаминных производных *s*-триазина 1 и 3 (ДАПАТ и АБПАТ) включают в себя наибольшее количество атомов азота (см. табл. 2). Этот факт и пластинчатая форма невынесенных частиц указывают на то, что химическое строение коксового остатка горения образцов 1 и 3, возможно, имеет структуру планарных сеток, как правило, образующихся при термоллизе органических азидов (см. рис. 3, [17, 27]).

Наибольшее количество атомов кислорода соответствует продуктам сгорания соединений, содержащих пропинилокси-группы (образцы 2, 4 и 6), что вполне объяснимо. Наличие небольшого количества молекул кислорода в продуктах горения соединений, не содержащих атомов кислорода в химической структуре, связано, скорее всего, с попаданием в собранные продукты остатков эпоксидной смолы, входящей в бронировку заряда. Вполне естественно, что такой результат наиболее вероятен для образцов, сгорающих с минимальным невыносом. В этом случае твердые продукты горения бронировки, попавшие в извлеченную пробу, могут вносить больший вклад в невынос.

Отметим, что в твердых остатках горения образцов 2 и 6 отсутствуют атомы азота (см. табл. 2). Этот факт можно было бы объяснить влиянием на химизм процесса атомов кислорода, содержащихся в пропинилоксидных заместителях этих соединений, но тогда образец 4 (АБПОТ) следует считать исключением, так как содержание азота в коксовом остатке его горения составляет 16.17 %. Это подтверждает предположение о том, что химический механизм термического превращения соединения 4 несколько отличается от механизма горения других образцов и, по-видимому, включает в себя как реакции полимеризации с участием нитрена, так и процессы трехмерной полимеризации, способствующие образованию каркасных структур, снижающих диффузионную подвижность образующихся при горении твердых частиц.

2.3. ДСК- и ТГ-анализ производных α -триазина

Результаты ДСК- и ТГ-анализа соединений 1–6 представлены на рис. 5 и в табл. 3.

Как видно из термограмм, превращение соединений 1–6 в режиме линейного нагрева в потоке инертного газа проходит в несколько стадий, которые могут включать в себя такие процессы, как плавление, испарение, полимеризация и разложение. Так, на начальном участке кривых ДСК соединений 2 и 4 (ДАПОТ и АБПОТ) сначала отчетливо проявляется эндотермический пик плавления, затем, также при неизменной массе образца, наблюдается первый экзотермический пик, связанный, как показано в работе [28], с трехмерной полимеризацией расплавленных образцов. И только при температурах, превышающих $\approx 180^\circ\text{C}$, происходит интенсивное разложение, сопровождаемое тепловыделением

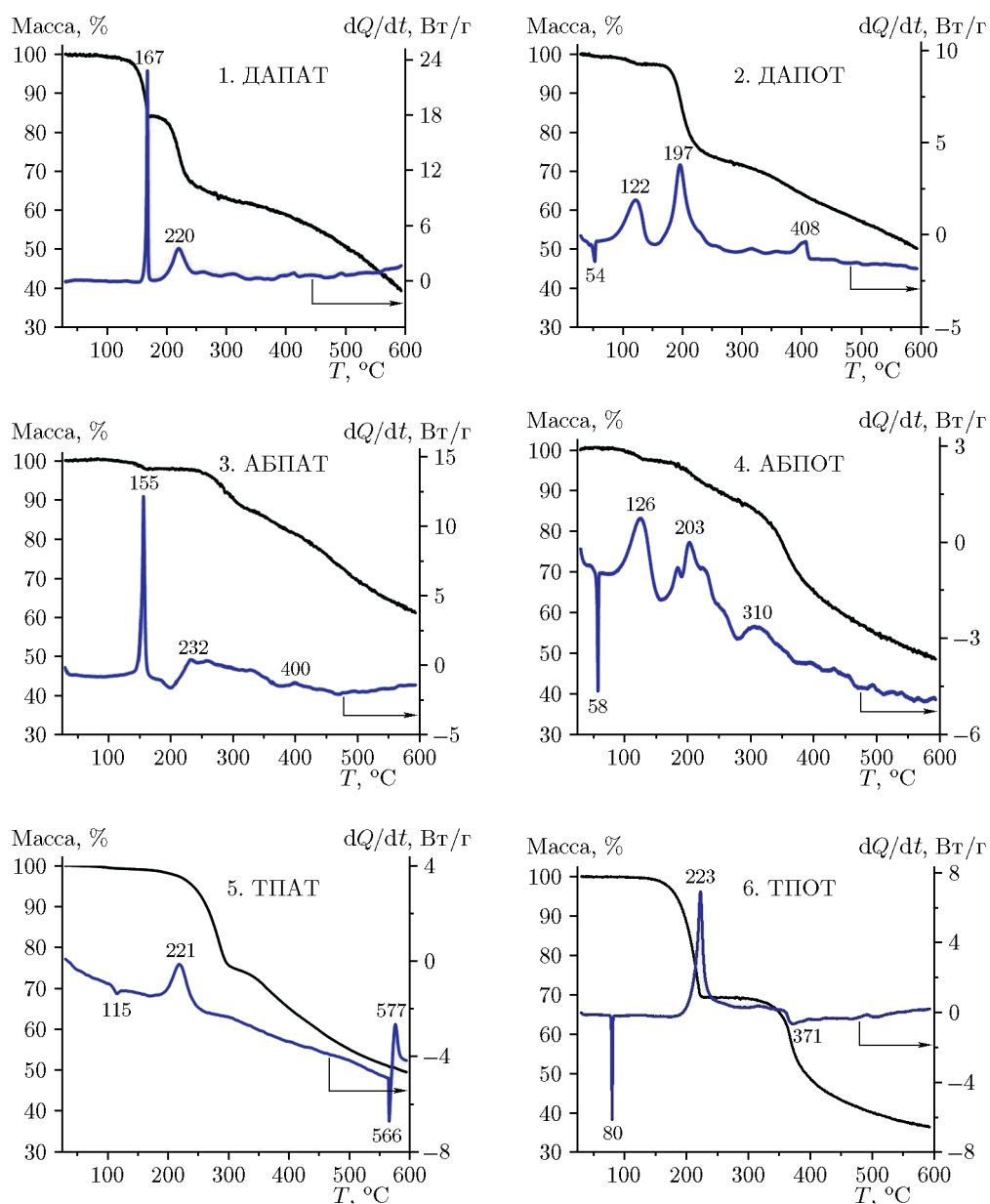


Рис. 5. Результаты ТГ- и ДСК-анализа разложения образцов 1–6 (см. табл. 1): скорость подъема температуры 10 град/мин, скорость подачи гелия 70 мл/мин

Таблица 3
Массовая доля неразложившегося остатка и значения температур,
при которых потери массы исследованных образцов составили 5 и 10 %

№ п/п	Соединение	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	Масса остатка, %
1	ДАПАТ	154	162	40
2	ДАПОТ	184	194	50
3	АБПАТ	272	302	60
4	АБПОТ	200	247	49
5	ТПАТ	242	264	50
6	ТПОТ	183	197	36

и потерей массы. В случае образцов 1 и 3 (ДАПАТ и АБПАТ) начального эндотермического пика плавления нет, что может свидетельствовать о протекании полимеризации соединений уже в твердой фазе.

При разложении соединения 1 (ДАПАТ) (см. рис. 5) плавление, полимеризация и начальная стадия разложения, по-видимому, реализуются одновременно (первый экзотермический пик 167°C). Образующиеся полимерные продукты далее разлагаются в две стадии. Первая стадия, протекающая в интервале температур $200 \div 300^\circ\text{C}$, связана с разложением концевых групп полимерного каркаса, при более высоких температурах ($350 \div 600^\circ\text{C}$) идет процесс разложения полимерного каркаса.

Термическое превращение диазидных производных 1 (ДАПАТ) и 2 (ДАПОТ) (см. рис. 5) происходит более интенсивно и при более низких температурах по сравнению с диацетиленовыми производными 3 (АБПАТ) и 4 (АБПОТ). Это объясняется как наличием двух наиболее реакционных азидных групп [29], так и особенностью термического превращения соединений 3 и 4, а именно большей вероятностью протекания реакций тримеризации по двум стерически благоприятно расположенным ацетиленовым группам с образованием термически стабильного трехмерного полимера [20].

Образованием высокостабильного продукта тримеризации с участием трех ацетиленовых групп [20] объясняется и высокая термическая стабильность соединений 5 (ТПАТ) и 6 (ТПОТ) (см. рис. 5, табл. 3).

Из табл. 3 видно, что если в качестве критерия термической стабильности принять значения температур, по достижении которых (при данной скорости нагрева) потери массы составят 5 и 10 %, то к термически наиболее стабильным можно отнести производные *s*-триазина, содержащие в своей структуре две и три пропиниламинные группы, в данном случае это соединения 3 и 5 (АБПАТ и ТПАТ).

Поскольку при определении термостабильности химических соединений необходимо учитывать и скорость тепловыделения при их разложении, то, принимая во внимание и этот критерий, самым термостабильным в исследуемой серии образцов следует считать соединение 5 (ТПАТ), а наименее стабильным — соединение 1 (ДАПАТ) (см. рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована макрокинетика высокотемпературных превращений и неизотермическая кинетика термораспада производных *s*-триазина, содержащих в разных сочетаниях азидные, пропинилоксидные и пропиниламинные группы. Показано, что данные соединения

способны к самораспространяющемуся высокотемпературному превращению (горению) в отсутствие внешнего окислителя. Определены линейные скорости горения шести производных *s*-триазина в среде азота при давлении 2 МПа. Наибольшая скорость горения соответствует диазидным производным, с наименьшей скоростью горят соединения, в состав которых входят три ацетиленовые группы. Соединение 6 (ТПОТ), включающее в себя три пропинолоксидные группы, при начальном давлении 2 МПа не поддерживает горения, но проявляет способность к самостоятельному горению при давлениях, превышающих 4 МПа. В случае соединений 5 и 6, не содержащих азидных групп, стационарное распространение волны горения обеспечивается протеканием экзотермических процессов, связанных с полимеризацией (или циклотримеризацией) по ацетиленовым связям.

Линейные скорости высокотемпературных превращений исследованных соединений пропорциональны соответствующим энтальпиям образования, при этом скорости горения пропиламиновых производных *s*-триазина превышают скорости термического превращения соответствующих пропинолоксидных производных, что, возможно, объясняется не только более высокими значениями энтальпии образования этих соединений (см. табл. 1), но и более высокими температурами плавления пропиламиновых производных.

Термическое разложение шести производных *s*-триазина изучено методами ТГ и ДСК в интервале температур 30 ÷ 600 °С в потоке гелия. Для всех соединений процесс термического разложения протекает в несколько стадий, включая полимеризацию с образованием трехмерного высокомолекулярного соединения и термическое разложение как функциональных групп, так и образовавшегося в процессе тримеризации высокомолекулярного каркаса. Весь ряд исследованных производных *s*-триазина термически относительно стабилен, несмотря на довольно низкие температуры плавления пропинолокси-производных. ДСК- и ТГ-анализ соединений 1–6 показал, что наиболее стабильным в исследуемой серии образцов является соединение 5 (ТПАТ), а наименее стабильным — соединение 1 (ДАПАТ).

Скорость горения и кинетические закономерности термического разложения изученного ряда образцов коррелируют с содержанием азидных групп в молекуле.

Из всего ряда исследованных производных *s*-триазина в качестве наиболее перспективных высокоэнергетических веществ можно выделить соединения 3–5 (АБПАТ, АБПОТ и ТПАТ), как, с одной стороны, способные к самостоятельному горению, а с другой — как обладающие приемлемой чувствительностью и термостабильностью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена согласно государственному заданию (номера госрегистрации 124013100856-9 и 124020800013-7) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zlotin S. G., Churakov A. M., Egorov M. P., Fershtat L. L., Klenov M. S., Kuchurov I. V., Makhova N. N., Smirnov G. A., Tomilov Yu. V., Tartakovsky V. A. Advanced energetic materials: novel strategies and versatile applications // Mendelev Commun. — 2021. — V. 31, N 6. — P. 731–749. — DOI: 10.1016/j.mencom.2021.11.001.

2. **Benz M., Klapötke T. M., Lenz T., Stierstorfer J.** Tuning the properties of 5-azido and 5-nitramino-tetrazoles by diverse functionalization — general concepts for future energetic materials // *Chem. Eur. J.* — 2022. — V. 28, N 36. — e202200772. — DOI: 10.1002/chem.202200772.
3. **Sinditskii V. P., Smirnova A. D., Serushkin V. V., Yudin N. V., Vatsadze I. A., Dalinger I. L., Kiselev V. G., Sheremetev A. B.** Nitroderivatives of N-pyrazolyltetrazoles: Thermal decomposition and combustion // *Thermochim. Acta.* — 2021. — V. 698. — 178876. — DOI: 10.1016/j.tca.2021.178876.
4. **Bystrov D. M., Pivkina A. N., Fershtat L. L.** An alliance of polynitrogen heterocycles: Novel energetic tetrazinedioxide-hydroxytetrazole-based materials // *Molecules.* — 2022. — V. 27, N 18. — 5891. — DOI: 10.3390/molecules27185891.
5. **Larin A. A., Muravyev N. V., Pivkina A. N., Suponitsky K. Yu., Ananyev I. V., Khakimov D. V., Fershtat L. L., Makhova N. N.** Assembly of tetrazolylfuroxan organic salts: Multipurpose green energetic materials with high enthalpies of formation and excellent detonation performance // *Chem. Eur. J.* — 2019. — V. 25, N 16. — P. 4225–4233. — DOI: 10.1002/chem.201806378.
6. **Лемперт Д. Б., Казаков А. И., Набатова А. В., Дашко Д. В., Степанов А. И., Шилов Г. В., Алдошин С. М.** Термохимические и энергетические характеристики димеров терфуразаноазепинов // *Физика горения и взрыва.* — 2020. — Т. 56, № 6. — С. 3–11. — DOI: 10.15372/FGV20200601. — EDN: VDQJQQ.
7. **Жолудев А. Ф., Кислов М. Б., Аверьков И. С., Дашко Д. В., Разносчиков В. В., Лемперт Д. Б., Яновский Л. С.** Закономерности горения газогенерирующих твердых составов на базе высокоэнтальпийных диспергаторов // *Изв. АН. Сер. хим.* — 2021. — № 4. — С. 685–692. — EDN: SAKKWN.
8. **Волкова Н. Н., Дашко Д. В., Жолудев А. Ф., Казаков А. И., Кислов М. Б., Набатова А. В., Яновский Л. С.** Закономерности горения и термического разложения твердых газогенерирующих композиций на основе высокоэнтальпийных полиядерных N-гетероциклических соединений и поли-2-метил-5-винилтетразола // *Физика горения и взрыва.* — 2022. — Т. 58, № 4. — С. 5–15. — DOI: 10.15372/FGV20220401. — EDN: JSOAAO.
9. **Karpov S. V., Petrov A. O., Malkov G. V., Badamshina E. R.** The Gaussian G4 enthalpy of formation of propargylamine and propargyloxy derivatives of triazido-*s*-triazine // *Mendeleev Commun.* — 2022. — V. 32, N 3. — P. 338–340. — DOI: 10.1016/j.mencom.2022.05.015.
10. **Петров А. О., Карпов С. В., Даровских А. В., Джалмуханова А. С., Пугачева Т. А., Гаранин В. А., Лемперт Д. Б., Яновский Л. С., Малков Г. В., Бадамшина Э. Р.** Расчет термохимических и детонационных параметров азидоацетиленовых производных *s*-триазина // *Физика горения и взрыва.* — 2023. — Т. 59, № 6. — С. 42–51. — DOI: 10.15372/FGV2022.9234. — EDN: OVHVQF.
11. **Shastin A. V., Petrov A. O., Malkov G. V., Gavrishova T. N.** Synthesis of azidopropargylamino-substituted 1,3,5-triazines — novel monomers for the production of energetic polymers // *Chem. Heterocycl. Compd.* — 2021. — V. 57, N 7/8. — P. 866–870. — DOI: 10.1007/s10593-021-02993-5.
12. **Tsyganova A. V., Petrov A. O., Shastin A. V., Filatova N. V., Mumyatova V. A., Tarasov A. E., Lolaeva A. V., Malkov G. V.** Synthesis, antibacterial activity, and cytotoxicity of azido-propargyloxy 1,3,5-triazine derivatives and hyperbranched polymers // *Chemistry.* — 2023. — V. 6, N 1. — P. 1–12. — DOI: 10.3390/chemistry6010001.
13. **Petrov A. O., Karpov S. V., Malkov G. V., Shastin A. V., Badamshina E. R.** New non-symmetric azido-diacetylenic *s*-triazine monomer for polycycloaddition // *Mendeleev Commun.* — 2022. — V. 32, N 4. — P. 464–466. — DOI: 10.1016/j.mencom.2022.07.012.

14. **Chioua M., González-Camuñas A., Catarozzo M. T., Alcaro S., Ortuso F., Yáñez M., Marco-Contelles J.** Synthesis, monoamine oxidase inhibition and computational analysis of diversely substituted N-propargylated-1,3,5-triazines // *Chem. Select.* — 2019. — V. 4, N 28. — P. 8334–8337. — DOI: 10.1002/slct.201901271.
15. **Yan Q.-L., Musil T., Zeman S., Matyáš R., Shi X.-B., Vlček M., Pelikán V.** Preparation, morphologies and thermal behavior of high nitrogen compound 2-amino-4,6-diazido-*s*-triazine and its derivatives // *Thermochim. Acta.* — 2015. — V. 604. — P. 106–114. — DOI: 10.1016/j.tca.2015.01.026.
16. **Sethiya A., Jangid D. K., Pradhan J., Agarwal S.** Role of cyanuric chloride in organic synthesis: A concise overview // *J. Heterocycl. Chem.* — 2023. — V. 60, N 9. — P. 1495–1516. — DOI: 10.1002/jhet.4661.
17. **Gillan E. G.** Synthesis of nitrogen-rich carbon nitride networks from an energetic molecular azide precursor // *Chem. Mater.* — 2000. — V. 12, N 12. — P. 3906–3912. — DOI: 10.1021/cm000570y.
18. **Meyer R., Köhler J., Homburg A.** Explosives. — Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
19. **Tomlinson W. R., Sheffield O. E.** Engineering design handbook, explosive series of properties explosives of military interest // *Rep. AMCP.* — 1971. — P. 706–177.
20. **Zhou J., Wang J., Jin K., Sun J., Fang Q.** *s*-Triazine-based functional monomers with thermocrosslinkable propargyl units: Synthesis and conversion to the heat-resistant polymers // *Polym.* — 2016. — V. 102. — P. 301–307. — DOI: 10.1016/j.polymer.2016.09.027.
21. **Dirlikov S. K.** Propargyl-terminated resins — a hydrophobic substitute for epoxy resins // *High Perform. Polym.* — 1990. — V. 2, N 1. — P. 67–77. — DOI: 10.1177/152483999000200107.
22. **Казаков А. И., Лемперт Д. Б., Набатова А. В., Ларикова Т. С., Молоканов А. А., Зюзин И. Н., Волкова Н. Н., Кислов М. Б., Жолудев А. Ф., Яновский Л. С.** Кинетика тепловыделения в реакции термически инициированной полимеризации 1,4-диэтилбензола // *Журн. прикл. химии.* — 2021. — Т. 94, № 7. — С. 927–936. — DOI: 10.31857/S004446182107015X.
23. **Hofmann J., Zimmermann G., Guthier K., Hebgen P., Homann K.-H.** Addition and cyclization reactions in the thermal conversion of hydrocarbons with enyne structure. I. Detailed analysis of the reaction products of ethynylbenzene // *Liebigs Ann.* — 1995. — V. 1995, N 4. — P. 631–636. — DOI: 10.1002/jlac.199519950488.
24. **Guthier K., Hebgen P., Homann K.-H., Hofmann J., Zimmermann G.** Addition and cyclization reactions in the thermal conversion of hydrocarbons with enyne structure. II. Analysis of radicals and carbenes from ethynylbenzene // *Liebigs Ann.* — 1995. — V. 1995, N 4. — P. 637–644. — DOI: 10.1002/jlac.199519950489.
25. **Неделько В. В., Корсунский Б. Л., Ларикова Т. С., Чапышев С. В., Чуканов Н. В., Юаньцзе Ш.** Термическое разложение 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазина // *Хим. физика.* — 2016. — Т. 35, № 7. — С. 9–15. — DOI: 10.7868/S0207401X16070098. — EDN: TYAOEL.
26. **Nedel'ko V., Korsunskiy B., Chukanov N., Larikova T., Dremova N., Zakharov V., Shastin A.** Specific features of thermal decomposition of organic azides // *Proc. of the 21th Seminar New Trends in Research of Energetic Materials, NTREM.* — Pardubice, Czech Republic, 2018. — P. 922–932.
27. **Чуканов Н. В., Чапышев С. В., Неделько В. В., Захаров В. В., Дремова Н. Н., Корсунский Б. Л., Червонный А. Д.** 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин, 2,4,6-триазидопиримидин и 2,4,6-триазидопиридин как прекурсоры углерод-нитридных материалов // *Хим. физика.* — 2018. — Т. 37, № 2. — С. 19–24. — DOI: 10.7868/S0207401X18020036. — EDN: YOWJJW.

28. **Petrov A. O., Malkov G. V., Karpov S. V., Shastin A. V., Bakeshko A. V.** Kinetic study of the polyaddition of azide-alkyne AB_2 monomers in nonisothermic conditions // Key Eng. Mater. — 2019. — V. 816. — P. 151–156. — DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.816.151.
29. **Öz S., Kurtaran R., Arıcı C., Ergun Ü., Kaya F., Emregül K., Atakol O., Ülkü D.** Two non-linear azide containing heteronuclear complexes: crystal structure and thermal decomposition // J. Therm. Anal. Calorim. — 2010. — V. 99, N 1. — P. 363–368. — DOI: 10.1007/s10973-009-0172-7.

Поступила в редакцию 16.04.2024.

После доработки 30.05.2024.

Принята к публикации 03.07.2024.
