

УДК 536.45

ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОЛИ 5,5'-АЗОТЕТРАЗОЛА 2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ

В. П. Синдицкий, Л. Е. Богданова, А. И. Левшенков

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, vps@muctr.ru

Исследовано горение аммониевой, гидразиновой, гидроксиламмониевой, этилендиаминовой, гуанидиновой, аминогуанидиновой, диаминогуанидиновой и триаминогуанидиновой солей 5,5'-азотетразола. Определены зависимости скорости горения от давления и распределение температур в волне горения. Показано, что горение солей подчиняется модели с ведущей реакцией в конденсированной фазе. Температура поверхности при горении солей 5,5'-азотетразола контролируется диссоциативным процессом испарения. На основании параметров горения и установленного механизма горения определена кинетика ведущей реакции горения солей 5,5'-азотетразола, которая является реакцией разложения. Показана неоднозначность влияния силы основания на процесс горения: с одной стороны, увеличение силы основания снижает скорость разложения вещества за счет подавления диссоциации соли, а с другой — повышает температуру поверхности, при которой протекает реакция разложения.

Ключевые слова: соли 5,5'-азотетразола, скорость горения, температурный профиль, термическое разложение, механизм горения.

DOI 10.15372/FGV20190503

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы отмечается интерес к исследованию солей 5,5'-азотетразола (H_2AzT) с азотистыми основаниями как к перспективным бескислородным высокоэнтальпийным малочувствительным компонентам взрывчатых композиций, газогенерирующих составов и ракетных топлив [1–4]. Соли азотетразола с азотистыми основаниями содержат значительное количество азота, многие из них имеют хорошую термостойкость, высокую положительную энтальпию образования, низкую гигроскопичность и растворимость в воде, низкую чувствительность к механическим воздействиям и небольшую молекулярную массу газообразных продуктов горения. Наибольший интерес исследователей вызывают соли азотетразола с такими основаниями, как аммиак, гидразин, гуанидин, аминогуанидин и триаминогуанидин [1, 5–7].

Гуанидиновая и триаминогуанидиновая соли H_2AzT рассматриваются как перспективные компоненты, снижающие разгарное действие порохов [8], аммониевая, гуанидиновая,

аминогуанидиновая и триаминогуанидиновая соли — как компоненты газогенерирующих составов [1, 5, 6, 9, 10], бинарных топливных композиций [8, 3] и смесевых ракетных топлив [4, 9–11] с повышенными экологическими характеристиками (не содержащие HCl в продуктах горения). Смесь гуанидиновой соли H_2AzT (Gu_2AzT) и окислителя $KClO_4$ представляется перспективной в качестве быстрогорящей пожаротушающей композиции, принцип действия которой основан на разбавлении реакций окисления за счет образования большого количества N_2 , CO_2 и H_2O с относительно низкой температурой горения [12, 13]. В качестве основы пожаротушающих композиций предлагается также смесь глицидилазид-полимера с триаминогуанидиновой солью азотетразола (TAG) $_2AzT$ [14].

Триаминогуанидиновая соль H_2AzT интенсивно исследуется как эффективный активатор горения ракетных топлив, содержащих в своем составе высокоэнергетические нитрамыны [15, 16]. Отмечалось, что близкая по составу соль Gu_2AzT по непонятным причинам не проявляет подобных свойств. Добавка 30 % (TAG) $_2AzT$ к двухосновным порохам приводит к увеличению скорости горения при высоком давлении (с 17 до 23 мм/с при 7 МПа) и прак-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-01026).

© Синдицкий В. П., Богданова Л. Е., Левшенков А. И., 2019.

тически не отражается на скорости при низком давлении [3].

Низкая температура и большое количество газообразных продуктов при горении смесей гуанидиновой, аминогуанидиновой и триаминагуанидиновой солей H_2AzT с окислителями (нитратом аммония [5, 17], нитратами металлов [18] и оксидом меди (II) [19]) позволяют предложить их в качестве компонентов газогенерирующих составов для автомобильных подушек безопасности с целью замены токсичного азидата натрия. С 2006 г. в США действует полупромышленное безопасное производство триаминагуанидиновой соли азотетразола [20].

Исследование горения $(TAG)_2AzT$ в работе [21] показало, что это соединение быстрого-горящее, превосходящее по скорости горения октоген более чем в два раза. Зависимость скорости горения $(TAG)_2AzT$ от давления в интервале давления $p = 0.2 \div 8$ МПа описывается уравнением $U = 1.34p^{0.672}$ [мм/с]. Авторы работы связали характеристики горения $(TAG)_2AzT$ с реакциями в конденсированной фазе, полагая, что на это указывает низкая зависимость скорости горения от давления.

В работе [17] определена скорость горения аминогуанидиновой соли азотетразола $(AG)_2AzT$, которая начинает гореть стабильно с $p = 0.7$ МПа. $(AG)_2AzT$ горит со значительно меньшими скоростями, чем ее триаминагуанидиновый аналог, и в интервале $p = 0.7 \div 4$ МПа имеет очень сильную зависимость от давления $U = 1.18p^{1.2}$. Авторы показали, что добавка $(AG)_2AzT$ к аммиачной селитре повышает устойчивость горения последней и позволяет получить скорость горения композиции, превышающую скорость горения селитры с углем. При этом оказалось, что смеси с большим содержанием $(AG)_2AzT$ (50 ÷ 60 %) горят быстрее исходной соли и ее стехиометрической смеси с селитрой. Влияние размера частиц как добавки, так и селитры на скорость горения смеси не обнаружено, что было связано с пла-

лением компонентов смеси в волне горения.

Горение композиций гуанидиновой и аминогуанидиновой солей азотетразола с окислителем CuO в модельных двигателях исследовалось в [19]. Для смесей, приготовленных в стехиометрическом соотношении, скорость роста давления в газогенераторе составляет $0.25 \div 0.45$ МПа/с. Анализ газовой фазы, проведенный методом ИК фурье-спектроскопии, показал наличие только NH_3 в продуктах горения смесей солей азотетразола с окислителем. Определение зависимости скорости горения солей H_2AzT от давления не проводилось; ни механизм горения, ни химические процессы в волне горения не устанавливались.

Таким образом, можно констатировать, что систематические исследования горения солей H_2AzT в литературе отсутствуют, а механизм их горения не выявлен. В этой связи целью настоящей работы являлось детальное исследование закономерностей горения и установление механизма горения солей 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соли 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями синтезировались в две стадии. На первой стадии были получены соли азотетразола с натрием (Na_2AzT) или барием ($BaAzT$) окислением 5-аминотетразола перманганатом калия в щелочном водном растворе по стандартной методике [22]. Затем эти соли использовались в качестве исходных для получения солей 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями (схема R1).

Гуанидиновые Gu_2AzT , $(AG)_2AzT$, $(DAG)_2AzT$ и $(TAG)_2AzT$, этилендиаминовая $EnAzT$, гидразиновая $(N_2H_5)_2AzT$ и гидроксиламмониевая $(NH_3OH)_2AzT$ соли плохо растворимы в воде, и их получали путем смешения горячих водных растворов растворимых солей азотистых оснований ($X = Cl, NO_3$) и

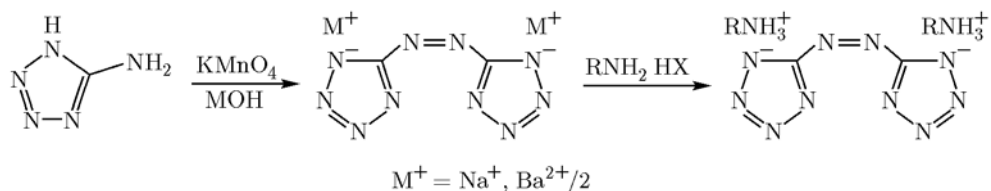


Схема R1

Таблица 1

Физико-химические свойства солей H_2AzT

Вещество	ρ , г/см ³	ΔH_f^0 , кДж/моль	D , м/с	p , кбар	V , л/кг	Источник
$(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$	1.53	444	7 600	187	979	[1]
	—	436	—	—	—	[29]
	1.562 (200 K)	551 ^a	7 788 ^b	216 ^b	824 ^b	[30]
$(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$	—	857.7	—	—	—	[31, 32]
	—	675	—	—	—	[29]
	—	—	—	—	1 436	[33]
EnAzT	—	517	6 740 ^d	132 ^d	—	Данная работа
$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{AzT}$	—	443	7 770 ^d	216 ^d	—	Данная работа
Gu_2AzT	1.538	410	7 100	155	—	[1]
	—	—	6 192 ^b	154 ^b	975 ^c	[34]
	—	396	—	—	—	[29]
	1.569 (200 K)	—	—	—	—	[35]
	1.69	452.2	—	—	—	[19]
$(\text{AG})_2\text{AzT}$	1.559	436.8	6 418 ^b	165.6 ^b	999 ^c	[34]
	1.59	782	—	—	—	[19]
	—	624	—	—	—	[29]
$(\text{DAG})_2\text{AzT}$	1.599	708.8	7 045 ^b	204.5 ^b	1 026 ^c	[34]
	—	832	—	—	—	[29]
$(\text{TAG})_2\text{AzT}$	1.602	1 075	9 050	292	981	[1]
	—	—	7 654 ^b	241.7 ^b	1 058 ^c	[34]
	—	—	—	—	941	[9]
	—	1 082	—	—	—	[29]
	—	1 076	—	—	—	[21]
	1.634 (193 K)	—	—	—	—	[35]

Примечания. ρ — плотность, ΔH_f^0 — энтальпия образования, D — скорость детонации, V — объем продуктов детонации, p — давление во фронте ударной волны солей. ^aРасчетное значение, ^bрасчет по полуэмпирической формуле Камлета, ^cICT-Thermodynamic Code, ^dShock and Detonation Program.

Na_2AzT с последующей кристаллизацией соли азототетразола. Растворимая в воде аммониевая соль азототетразола $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$ получена путем смешения горячих водных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и BaAzT с последующим удалением из реакционной среды осадка сульфата бария и выпариванием маточника. Выход конечных продуктов составлял 70 ÷ 85 %.

Качественный состав полученных солей был подтвержден с помощью ИК-спектроскопии, количественный — с помощью элементного анализа.

Все полученные соли, кроме $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$, Gu_2AzT и $(\text{TAG})_2\text{AzT}$, содержали в своем составе 1–2 молекулы кристаллизационной воды, которая удалялась путем дегидратации в вакуумном шкафу при температуре 80 ÷ 100 °С.

Известные на данный момент физико-химические свойства солей H_2AzT представле-

ны в табл. 1.

Горение солей исследовали в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1.5 л в интервале давления $p = 0.1 \div 20$ МПа в среде азота. Скорость горения определяли с помощью регистрации процесса на скоростную видеокамеру. Заряды готовили прессованием тонко измельченного вещества в плексигласовые трубки диаметром 4 мм до плотности, составляющей 85 ÷ 90 % от максимальной. Точность измерения скорости горения составляла 5 %.

Температурные профили в волне горения измеряли плоскими П-образными вольфрам-рениевыми микротермопарами с толщиной термоспая 5 ÷ 7 мкм (ширина термопары 80 ÷ 100 мкм, длина плеча ≈ 1 мм). Заряды вещества с впрессованными термопарами готовили по методике, опубликованной в работе [23].

Термодинамические расчеты выполняли

Таблица 2

Плотность запрессовки, закономерности и параметры горения солей H_2AzT при давлении 10 МПа в сравнении с октогеном

Вещество	Плотность запрессовки, г/см ³ (относительная плотность)	Давление, МПа	Закон горения, $U = Bp^\nu$ (мм/с)		U^{10} , мм/с	T_{ad} , К
			B	ν		
$(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$	1.44 (0.94)	1 ÷ 20	6.44	0.97	60.1	1 530
$(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$	1.45	0.6 ÷ 20	10.56	0.81	68.2	1 880
EnAzT	1.23	0.6 ÷ 20	10.33	0.88	78.4	1 580
$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{AzT}$	1.43	0.5 ÷ 20	32.99	0.47	97.4	2 000
Gu_2AzT	1.27 (0.83)	0.2 ÷ 20	4.21	0.78	25.4	1 270
$(\text{AG})_2\text{AzT}$	1.43 (0.93)	0.4 ÷ 20	2.93	0.81	18.9	1 470
$(\text{DAG})_2\text{AzT}$	1.41 (0.88)	0.6 ÷ 20	4.02	0.77	23.7	1 630
$(\text{TAG})_2\text{AzT}$	1.49 (0.93)	0.1 ÷ 20	12.50	0.74	68.7	1 820
Октоген [36]	1.72 (0.90)	0.1 ÷ 10	2.66	0.82	17.6	3 290

по программе REAL [24]. Все результаты по закономерностям горения представлены в табл. 2. Предварительные результаты по горению солей азотетразола приведены в [25–28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Горение солей азотетразола

Соли 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями, как видно из табл. 1, являются довольно мощными взрывчатыми веществами, расчетные скорости детонации некоторых солей превышают скорость детонации тротила ($D = 7000$ м/с при плотности $\rho = 1.6$ г/см³) [37]. При этом адиабатическая температура горения солей (см. табл. 2) в большинстве случаев не выше 2000 К. При исследовании кинетики термического разложения солей азотетразола было показано [38], что после предварительной диссоциации соли разлагается свободный азотетразол (и в некоторых случаях свободное основание). При этом, чем больше сила основания, тем меньше концентрация свободной кислоты и медленнее идет распад.

В случае ониевых солей их температура кипения определяется диссоциацией соли на газообразные свободные основание и кислоту [39]. Этот процесс также зависит от силы кислоты и основания. Так, ранее было показано наличие хорошей корреляции между температурой поверхности (температурой кипения) аммоние-

вых солей различных кислот-окислителей и силой кислоты [40, 41]. Можно ожидать, что сила основания будет подобным образом действовать на температуру кипения ониевых солей.

Если горение солей определяется реакциями в конденсированной фазе (к-фазный механизм), то влияние силы основания (и кислоты) на горение будет неоднозначным: с одной стороны, увеличение силы основания снижает скорость разложения вещества за счет подавления диссоциации соли, а с другой — повышает температуру поверхности (кипения), при которой протекает реакция разложения.

Горение прессованных зарядов исследованных солей, кроме гидроксиламмониевой, при всех давлениях происходит без светящегося пламени, с образованием белого дыма и в некоторых случаях — твердого остатка на стенках трубки. Горение триаминогуанидиновой соли $(\text{TAG})_2\text{AzT}$ начинается с давления 0.1 МПа, горение других солей азотетразола с азотистыми основаниями — с $p = 0.2 \div 1.1$ МПа (рис. 1–4). Горение аммониевой соли сопровождалось значительным разбросом, превышающим обычную ошибку измерения, что, видимо, связано с ростом прессованного заряда при хранении. На рис. 1 приведены осредненные значения скорости горения $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$. Практически все соли 5,5'-азотетразола горят быстрее незамещенного тетразола (линия 4 на рис. 1) [42]. Отметим, что соли 5,5'-азотетразола, несмотря на небольшие адиабатические температуры горе-

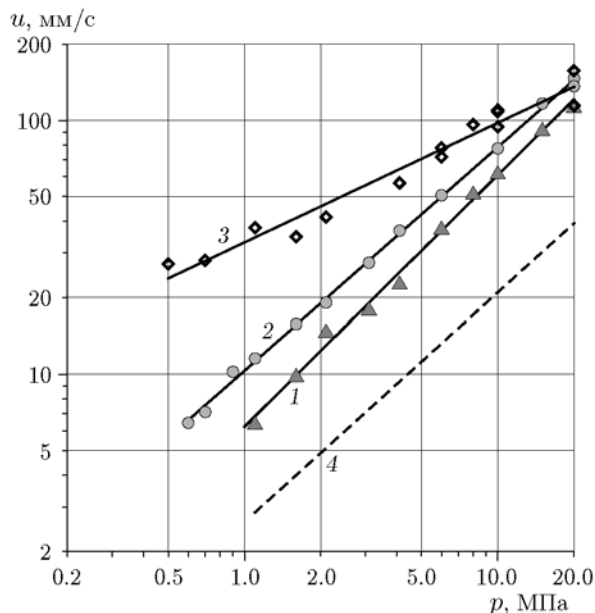


Рис. 1. Закономерности горения солей азотетразола $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$ (1), EnAzT (2), $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{AzT}$ (3) и тетразола [42] (4)

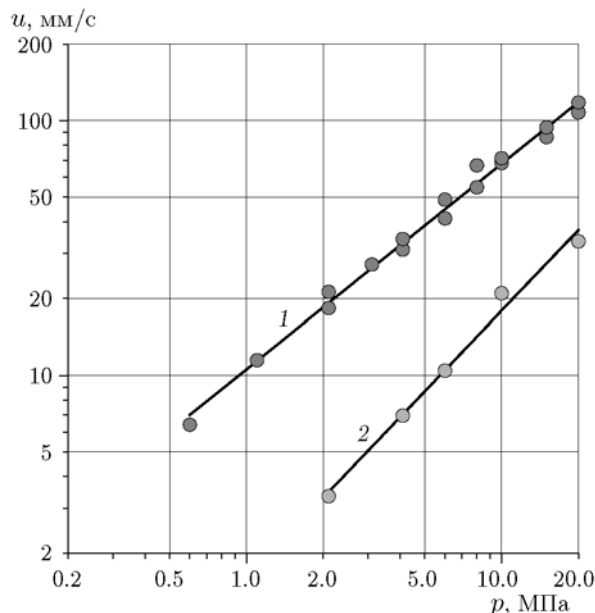


Рис. 2. Сравнение закономерностей горения солей азотетразола $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$ (1), $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)

ния, имеют более высокие скорости горения, чем известное вторичное взрывчатое вещество октоген (см. табл. 2).

Беспламенное горение является первым признаком горения по к-фазному механизму. Более высокие скорости горения соли этилендиамина (En) по сравнению с аммониевой солью (линия 2 на рис. 1) при одинаковой температуре горения ($T_{ad} = 1580$ K, табл. 2) также указывают на отсутствие связи скорости горения с температурой пламени. В то же время можно предполагать более высокую температуру поверхности при горении EnAzT по сравнению с $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$, поскольку этилендиамин является более сильным основанием (сила протонированного основания pK_a 10.81), чем аммиак (pK_a 9.24). Высокие скорости горения соли гидроксилamina обусловлены, скорее всего, не высокой температурой горения ($T_{ad} = 2000$ K), а тем, что гидроксилмин является очень слабым основанием и, следовательно, скорость разложения соли очень большая. Тем более что свободный гидроксилмин нестабилен и разлагается уже при комнатной температуре [39]. Вполне возможно, что разложение $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{AzT}$, так же как и разложение дигидроксиламмоний 5,5'-бистетразол-1,1'-диола (ТКХ-50) [43], начинается с разложения свободного гидроксилamina.

В пользу к-фазной модели горения говорит и сильное влияние молекулы кристаллизационной воды на скорость горения солей $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$ (рис. 2) и $(\text{AG})_2\text{AzT}$ (рис. 3). В случае газофазного механизма горения молекула воды в основном играет роль разбавителя, при этом ее доля в составе компонентов и продуктов реакции в газовой фазе невелика, что должно незначительно сказываться на скорости реакции в пламени. В то же время для не очень богатой энергией к-фазной реакции дополнительные тепловые потери на испарение воды и разбавление являются очень существенными факторами.

Неоднозначно влияет на скорость горения солей производных гуанидина введение аминогруппы, которая меняет силу основания (рис. 4). Последовательное введение аминогруппы в гуанидиновое основание сначала понижает скорость горения соответствующей соли в 1.3 раза, затем повышает до прежнего уровня и далее повышает в 2.7 раза по сравнению с солью гуанидина.

Следует отметить, что скорости горения, полученные для $(\text{TAG})_2\text{AzT}$ в данной работе, хорошо согласуются с данными [21]. Скорость горения $(\text{AG})_2\text{AzT}$ в зависимости от давления, приведенная в работе [17], приблизительно в

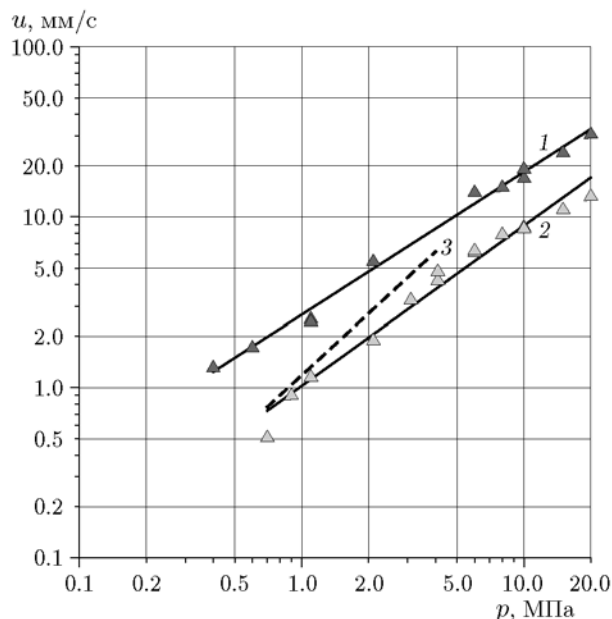


Рис. 3. Сравнение закономерностей горения азотетразола $(AG)_2AzT$ (1) и $(AG)_2AzT \cdot H_2O$ (2) (3 — данные [17])

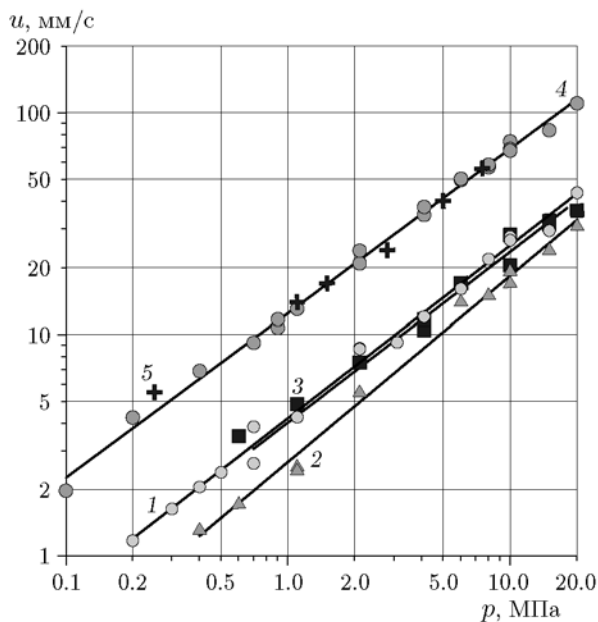


Рис. 4. Закономерности горения солей азотетразола Gu_2AzT (1), $(AG)_2AzT$ (2), $(DAG)_2AzT$ (3), $(TAG)_2AzT$ (4), $(TAG)_2AzT$ [21] (5)

два раза ниже, полученной нами, однако близка к скорости горения моногидрата аминоксантиновой соли H_2AzT . Можно предположить, что исследованный в работе [17] образец содержал следы кристаллизационной воды.

Термопарные исследования

Для того чтобы установить механизм горения, необходимо изучить распределение температуры в волне горения энергетического материала и рассчитать тепловой баланс на поверхности горения. Проведенные термопарные исследования подтвердили низкие темпе-

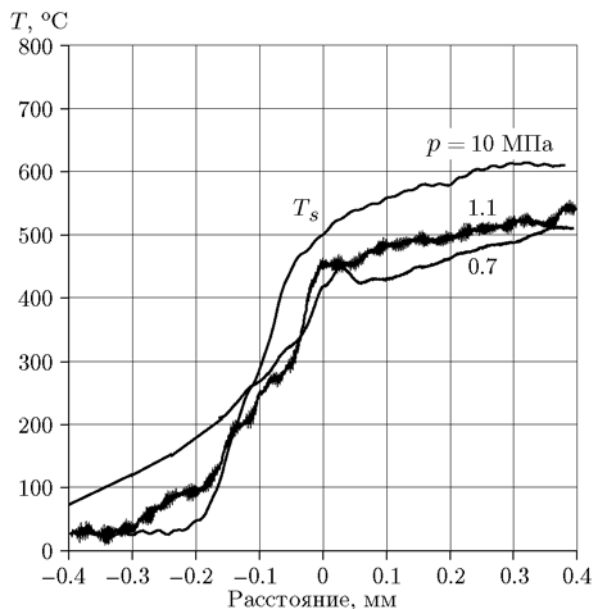


Рис. 5. Характерные профили в волне горения Gu_2AzT

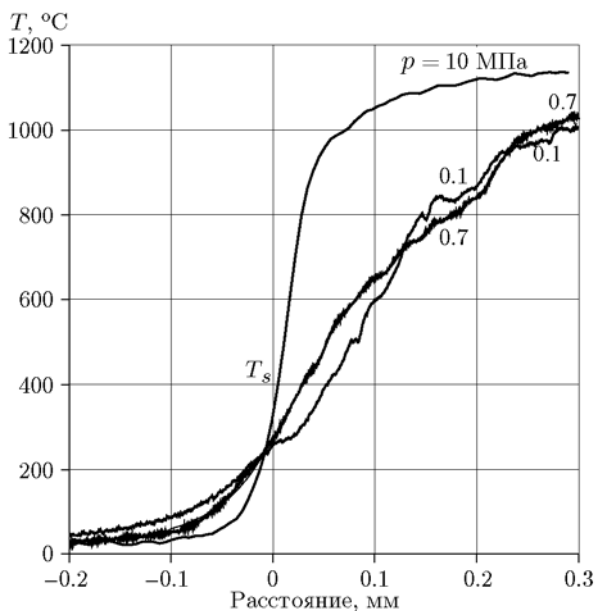


Рис. 6. Характерные профили в волне горения $(TAG)_2AzT$

Таблица 3

Результаты измерения параметров горения солей H_2AzT

p , МПа	m , г/(см ² · с)	T_s , К	Q_{need} , кал/г	T_f , К	φ , 10 ⁵ К/см	Q_g , кал/г
(NH ₄) ₂ AzT ($\rho = 1.44$ г/см ³)						
1.5	14.0	—	—	1 145	—	—
2.0	18.5	590	143	1 170	1.3	33
3.0	27.4	600	147	1 180	2.2	46
6.0	37.3	—	—	1 155	—	—
10.0	61.3	—	—	1 160	—	—
(N ₂ H ₅) ₂ AzT ($\rho = 1.45$ г/см ³)						
0.6	10.1	580	143	—	0.38	15
0.9	14.0	600	149	1 340	0.44	12
1.1	16.5	—	152	1 495	0.48	11
3.0	37.2	650	162	1 530	0.87	12
Gu ₂ AzT ($\rho = 1.27$ г/см ³)						
0.7	4.1	710	196	800	0.02	0.9
1.1	5.7	740	203	850	0.16	0.9
2.0	9.2	760	214	825	0.19	—
10.0	32.1	829	245	885	0.26	2.2
AG ₂ AzT ($\rho = 1.43$ г/см ³)						
1.1	4.1	580	124	780	0.48	23
10.0	26.2	660	147	900	0.44	4
DAG ₂ AzT ($\rho = 1.41$ г/см ³)						
1.1	6.9	550	145	1 130	0.35	14
2.0	10.5	570	168	1 065	0.90	34
TAG ₂ AzT ($\rho = 1.49$ г/см ³)						
0.1	3.4	525	103	1 360	0.41	50
0.7	9.6	545	120	1 370	0.56	14
10.0	102.4	610	146	1 405	1.74	6

ратуры горения солей азотетразола (табл. 3, рис. 5, 6). Разница между адиабатической T_{ad} (см. табл. 2) и экспериментальной температурой горения T_f (см. табл. 3) солей достигает ≈ 350 °С для аммониевой и гидразиновой солей и $400 \div 570$ °С для гуанидиновых солей. Очевидно, что такое различие связано с образованием в продуктах горения эндотермических соединений, в первую очередь нитрильных производных [42].

Интерпретация термоданных вол-

ны горения соли азотетразола с наиболее сильным основанием гуанидином Gu_2AzT не вызывает затруднений. На профиле температуры Gu_2AzT поверхность горения проявляется в виде четкого излома, после которого рост температуры сильно замедляется (см. рис. 5). Для других солей над поверхностью горения регистрируются довольно большие градиенты температуры φ (см., например, рис. 6), однако количество теплоты, приходящей из газовой в конденсированную фазу ($Q_g = \lambda\varphi/m$,

где m — массовая скорость горения), невелико (см. табл. 3). Этого тепла недостаточно, чтобы нагреть вещество до температуры поверхности горения ($Q_{need} = c_p(T_s - T_0) + L_m$, где c_p — теплоемкость при постоянном давлении, T_s — температура поверхности горения, L_m — теплота плавления), и оно потребляется для испарения неразложившейся части вещества. Оценку теплового баланса проводили, используя рассчитанную по программе REAL [24] теплопроводность λ и среднее значение теплоемкости $c_p = 0.4$ кал/(г·К). Таким образом, термодинамические исследования показывают, что горение солей азототетразола подчиняется модели с ведущей реакцией в конденсированной фазе.

Соль гидразина $(N_2H_5)_2AzT$, которая разлагается с меньшей скоростью [38], чем соль $(NH_4)_2AzT$, но при этом имеет более высокую скорость горения, как и ожидалось, обладает большей температурой поверхности по сравнению с аммониевой солью (см. табл. 3). Температуры поверхности солей производных гуанидина $(AG)_2AzT$, $(DAG)_2AzT$ и $(TAG)_2AzT$ значительно ниже температуры поверхности соли гуанидина, что указывает на меньшую основность аминопроизводных гуанидина по сравнению с самим гуанидином.

Как показано выше, горение исследованных солей азототетразола подчиняется к-фазному механизму горения, следовательно, существует возможность моделирования их горения в различных условиях. Однако для этого, наряду с кинетикой ведущей реакции горения, необходимо знать зависимость температуры поверхности от давления.

Чтобы получить такую зависимость, одних термодинамических данных обычно бывает недостаточно из-за ошибок в определении температуры и узкого интервала давлений, при которых проводят измерения. Знание энтальпии испарения позволяет улучшить корректность моделирования.

Энтальпию испарения можно получить из экспериментальных данных двумя способами. Во-первых, можно рассчитать термодинамическое значение, если известна энтальпия образования соли и энтальпии образования газообразных основания и кислоты. Важно отметить, что в случае органических солей испарение происходит как диссоциация соли на газообразные компоненты. Во-вторых, в случае горения вещества по к-фазной модели показатель в законе

горения определяется отношением энергии активации ведущей реакции горения (E_a) к энтальпии испарения (L_v):

$$\nu = E_a/2L_v = -E_a/2R \lg \alpha,$$

где $\lg \alpha$ характеризует наклон зависимости логарифма давления паров от обратной температуры. Его произведение с универсальной газовой постоянной R соответствует энтальпии испарения. Следовательно, если известна энергия активации ведущей реакции горения E_a , энтальпию испарения можно оценить из данных по горению. Как показывают исследования [40, 41, 43–46], при относительно невысоких температурах поверхности горения энергетических материалов лимитирующей (определяющей скорость тепловыделения) обычно является реакция разложения. В вышеприведенной формуле заложена энтальпия испарения на 1 моль испаряющегося вещества. При испарении солей азототетразола образуются три молекулы газа, поэтому для получения энтальпии испарения ($\tilde{L}_v$) на 1 моль исходного вещества необходимо утроить найденное значение $R \lg \alpha$. Ошибка определения $\tilde{L}_v$ при таком расчете практически равна утроенной ошибке определения энергии активации разложения, поскольку ошибка определения показателя в законе горения в интервале $p = 0.1 \div 20$ МПа невелика. При обычной точности определения кинетических параметров разложения ошибка определения $\tilde{L}_v$ составляет $4 \div 6$ ккал/моль.

В работе использовали значения энтальпии газообразных производных гуанидина, полученные из энтальпий образования твердых соединений [47] и рассчитанных энтальпий плавления и испарения. Энтальпия плавления гуанидина (2.4 ккал/моль) рассчитана по формуле $L_m = 44.4T_m - 4400$ [48], для остальных производных гуанидина использовались близкие значения ($2.5 \div 3$ ккал/моль). Энтальпия испарения рассчитывалась по формуле Трутона с помощью программы ACD/Labs. Энтальпия образования 5,5-азототетразола (168.5 ккал/моль) была оценена в работе [38], суммарные расчетные энтальпии плавления и испарения H_2AzT составляют 23.6 ккал/моль. Поскольку температуры поверхности горения солей высоки, испарение компонентов солей при горении происходит из расплава. Следовательно, экспериментальную энтальпию образования твердых солей необходимо скорректировать на величину расчетной

энтальпии плавления ($4 \div 4.5$ ккал/моль). Полученные результаты приведены в табл. 4.

Как видно из таблицы, оба подхода дают близкие значения энтальпии испарения солей. Согласно термодинамическому подходу энтальпия испарения гуанидиновых производных на $5 \div 10$ ккал/моль выше, чем рассчитанная по к-фазной модели горения. Возможно, это связано с большими энтальпиями плавления солей по сравнению с использованными в расчете.

Хорошая сходимость энтальпий испарения, полученных из термодинамических данных и данных по горению, показывает, что температуру поверхности при горении органических солей азотетразола определяет процесс кипения.

Используя рассчитанные энтальпии испарения солей, экспериментальные температуры поверхности при горении солей были описаны функцией $\ln p = \lg \alpha/T + B$ (рис. 7, 8). Полученные зависимости температуры поверхности от давления приведены в табл. 5.

Интересно отметить, что несмотря на то, что гидразин в водной среде является менее основным веществом, чем аммиак, температура поверхности (кипения) соли гидразина в расплаве выше (см. рис. 7). Как видно из рис. 8, температура поверхности гуанидиновых

Таблица 5

Давление паров над жидкими солями H_2AzT , температура кипения и температурный коэффициент их горения при $p = 1$ и 10 МПа

Основание	$\ln p = -A/T + B$		$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	β_1, K^{-1}	$\beta_{10}, \text{K}^{-1}$
	A	B			
NH_3	11 600	22.6	240	0.0031	0.0025
N_2H_4	10 300	19.4	260	0.0028	0.0022
Gu	13 100	20.3	372	0.0021	0.0017
AG	13 700	26.6	242	0.0032	0.0027
DAG	15 100	29.6	237	0.0034	0.0029
TAG	13 600	24.8	275	0.0032	0.0027

солей уменьшается в соответствии с уменьшением основности гуанидинов, характеризующихся силой протонированного основания pK_a . В табл. 5 приведены также рассчитанные по этим данным температура кипения и температурный коэффициент β горения этих солей при $p = 1$ и 10 МПа.

Кинетика ведущей реакции горения солей азотетразола

Анализ термодинамических данных показал, что горение исследованных солей 5,5'-азотетразола

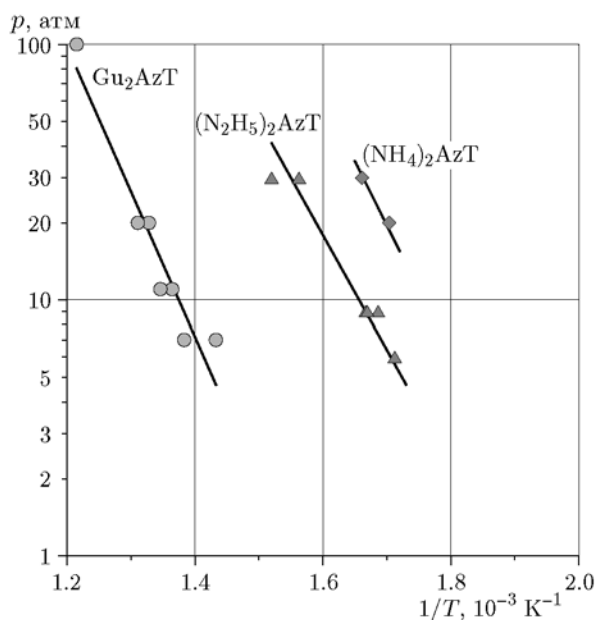


Рис. 7. Зависимость температуры поверхности горения $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$, $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$ и Gu_2AzT от давления

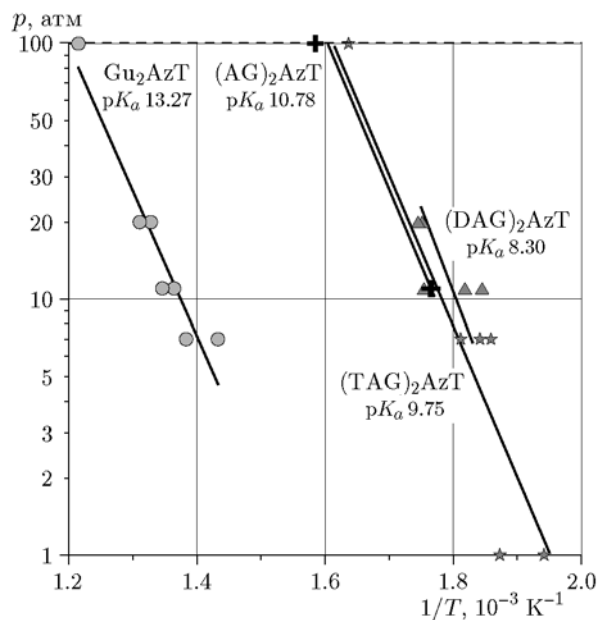


Рис. 8. Зависимость температуры поверхности горения Gu_2AzT , $(\text{AG})_2\text{AzT}$, $(\text{TAG})_2\text{AzT}$ и $(\text{DAG})_2\text{AzT}$ от давления

Таблица 4

Энтальпии испарения солей H_2AzT , полученные по модели горения и из термодинамических расчетов

Основание	Расчет по модели горения			Термодинамический расчет		
	ν	E_a , ккал/моль	$\tilde{L}_v$, ккал/моль	$\Delta H_f^0(s)$, ккал/моль		$\tilde{L}_v$, ккал/моль
				соль	основание	
NH ₃	0.97	44.6	69.0	102.3 [38]	10.97 [49]	63.2
N ₂ H ₄	0.81	33.3	61.6	159.9 [38]	22.79 [50]	73.5
Gu	0.78	44.1	84.8	93.9 [38]	−2.5	88.4
AG	0.81	44.1	81.7	148.4 [38]	26	91.0
DAG	0.73	43.9	90.6	198.1 [38]	53	95.3
TAG	0.74	40.0	81.0	257.9 [38]	84.5	98.4

определяют химические реакции в конденсированной фазе. Основываясь на экспериментально определенных температурах поверхности и скоростях горения и используя к-фазную модель горения [51]

$$m = \left[\frac{2\rho^2\chi Q}{c_p(T_s - T_0 + L_m/c_p)^2} \times \left(\frac{RT_s^2}{E} \right) A \exp \left(- \frac{E}{RT_s} \right) \right]^{1/2},$$

можно рассчитать константу скорости ведущей реакции горения солей. При расчете использовали экспериментально определенный по температурным профилям коэффициент теплопроводности χ , плотность заряда ρ и среднюю теплоемкость c_p , а также теплоту реакции разложения солей Q , рассчитанную из максимальной измеренной температуры горения (табл. 6).

Оказалось, что кинетика ведущей реакции горения хорошо согласуется с кинетическими параметрами распада в жидкой фазе, определенными в изотермических условиях при значительно более низких температурах [38] (рис. 9–12). Хорошая сходимость свидетельствует о корректности термодинамических измерений температуры поверхности и рассчитанных энтальпий испарения. Полученные в широком температурном интервале зависимости констант разложения солей азотетразола от температуры (см. табл. 6), наряду с зависимостью температуры от давления (см. табл. 5), позволяют моделировать горение этих соединений при различных давлениях и начальных температурах (в исследованном интервале давления и приемлемом интервале температуры ± 50 °C).

Согласно полученным кинетическим данным стабильность солей падает в ряду $Gu > N_2H_4 > NH_3 > AG > DAG > TAG$, что согласуется с уменьшением температуры кипения (поверхности горения) $Gu > N_2H_4 > NH_3 \sim AG \sim$

Таблица 6

Кинетические параметры ведущей реакции горения солей H_2AzT

Основание	χ , 10^{-3} см ² /с	Q , ккал/моль	E_a , ккал/моль	$\lg(A, [c^{-1}])$	Коэффициент корреляции
NH ₃	3.3	300	46.3	20.6	0.995
N ₂ H ₄	3.9	475	34.4	15.7	0.990
Gu	2.5	230	41.8	15.3	0.992
AG	4.2	180	46.5	20.0	0.991
DAG	3.0	325	45.6	20.4	0.986
TAG	3.3	400	41.0	19.2	0.997

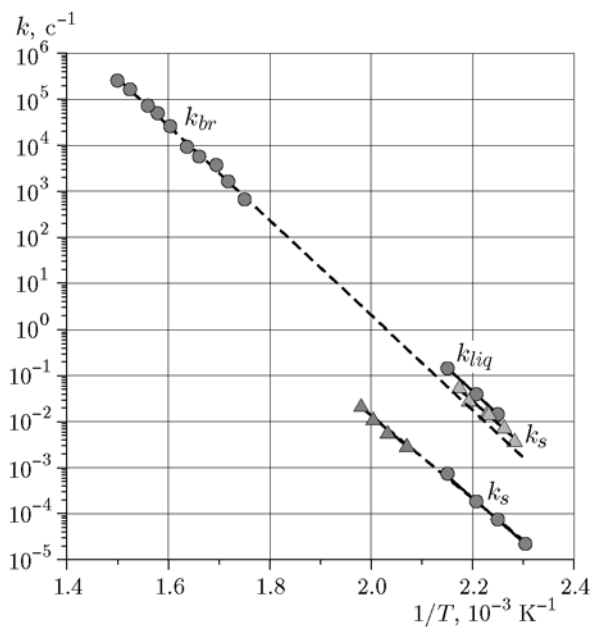


Рис. 9. Кинетические параметры разложения $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$, полученные в твердой (k_s) и жидкой (k_{liq}) фазах с ведущей реакцией горения (k_{br})

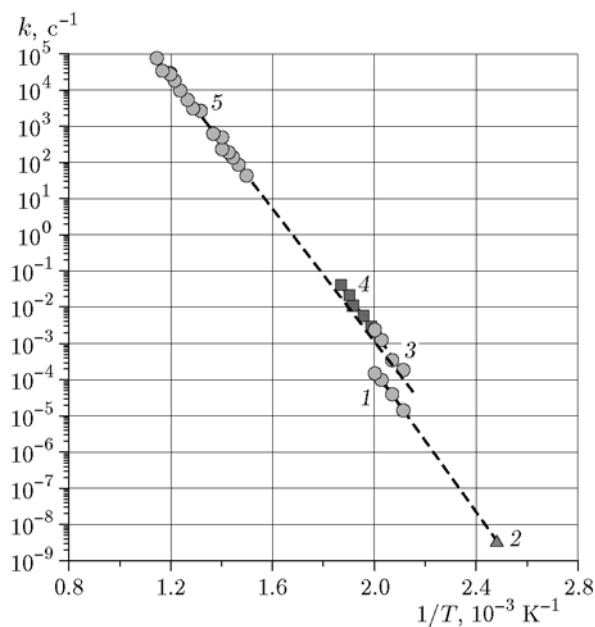


Рис. 11. Кинетические параметры разложения Gu_2AzT в твердой (1, точки и линия, 2 [6]) и жидкой (3, 4) фазах с ведущей реакцией горения (5)

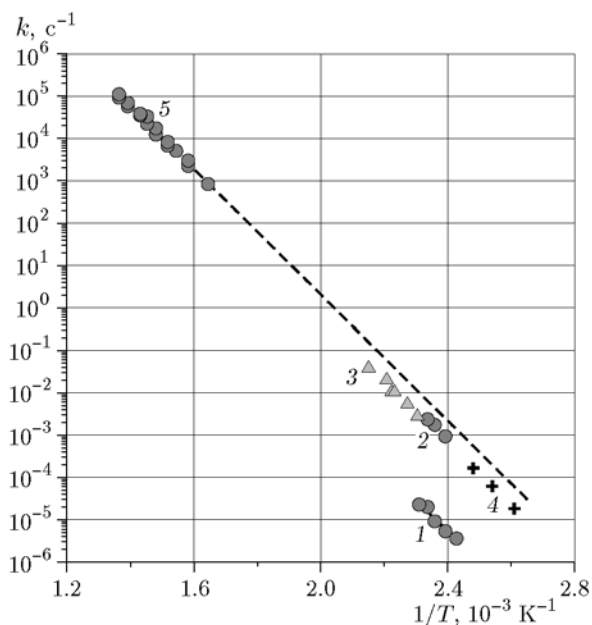


Рис. 10. Кинетические параметры разложения $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$, полученные в твердой (1) и жидкой (2–4) фазах с ведущей реакцией горения (5)

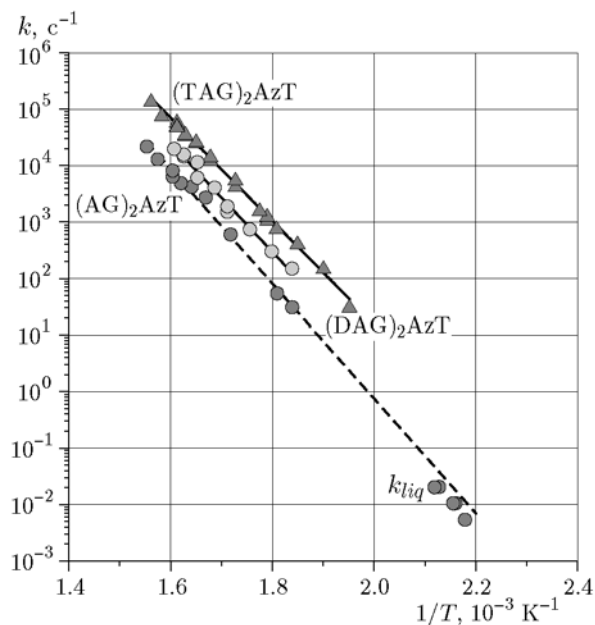


Рис. 12. Кинетические параметры ведущих реакций горения $(\text{AG})_2\text{AzT}$, $(\text{DAG})_2\text{AzT}$ и $(\text{TAG})_2\text{AzT}$, а также кинетики разложения $(\text{AG})_2\text{AzT}$ в растворе (k_{liq})

DAG $\sim$ TAG. Это обусловлено тем, что и стабильность, и температура кипения солей зависят от силы основания, входящей в состав соли. Скорости горения солей меняются в другом порядке: TAG $\sim$ N₂H₄ > NH₃ > DAG > Gu > AG, поскольку изменение стабильности соли (скорости разложения) и температуры поверхности оказывает противоположное влияние на скорость горения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что скорость горения всех исследованных солей азототразола контролируется реакцией распада в жидкой фазе при температуре поверхности. Изменение температуры поверхности горения с давлением описывается термодинамическими параметрами диссоциативного испарения солей. Поскольку ониевые соли испаряются диссоциативно, влияние силы основания на процесс горения неоднозначно: с одной стороны, увеличение силы основания снижает скорость разложения вещества за счет подавления диссоциации соли, а с другой — повышает температуру поверхности (кипения), при которой протекает реакция разложения.

В работе найдены все необходимые данные, позволяющие описывать горение солей при различных давлениях и начальных температурах в пределах работоспособности установленной модели горения и рассчитывать температурную чувствительность их скорости горения.

В работе принимали участие студенты Ньейн Ч. (Мьянма), Мье М. Т. (Мьянма), Постников П. А.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hiskey M. A., Goldman N., Stine J. R. High nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate // *J. Energ. Mater.* — 1998. — V. 16. — P. 119–127.
2. Damse R. S., Ghosh M., Naik N. H., Sikder A. K. Thermoanalytical screening of nitrogen-rich compounds for ballistic requirements of gun propellant // *J. Propul. Power.* — 2009. — V. 25, N 1. — P. 249–256.
3. Sivabalan R., Talawar M. B., Senthil Kumar N., Kavitha B., Asthana S. N. Studies on azotetrazolate based high nitrogen content high energy materials potential additives for rocket propellants // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2004. — V. 78. — P. 781–791.
4. Fischer N., Hull K., Klapotke T. M., Stierstorfer J., Laus G., Hummel M., Froschauer C., Wurst K., Schottenberger H. 5,5'-Azoxytetrazolates — a new nitrogen-rich dianion and its comparison to 5,5'-azotetrazolate // *Dalton Trans.* — 2012. — V. 41. — P. 11201–11211.
5. Tremblay M. Spectres infrarouges de composés riches en azote // *Can. J. Chem.* — 1965. — V. 43, N 5. — P. 1154–1157.
6. Bucerius K. M., Wasmann F. W., Menke K. Stable, Nitrogen-rich Composition: Pat. US 5,198,046. — Mar. 30, 1993.
7. Peng Y. L., Wong C. W. Preparation of Guanidinium 5,5'-Azotetrazolate: Pat. US 5877300. — 1999.
8. Walsh C. M., Knott C. D., Leveritt C. S. Reduced Erosion Additive for a Propelling Charge: Pat. US 6,984,275 B1. — Jan. 10, 2006.
9. Steinhauser G., Klapotke T. M. Pyrotechnik mit dem «Okosiegel»: eine chemische herausforderung // *Angew. Chem.* — 2008. — N 120. — S. 3376–3394.
10. Neutz J., Eisenreich H., Fischer Th. Thermoanalyse stickstoffreicher gasgeneratorbrennstoffe // *Proc. 30th Int. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, June 29–July 2, 1999.*
11. Szala M., Hara M., Szymańczyk L., Surma Z. Preliminary study of new propellants containing guanidinium or triaminoguanidinium azotetrazolate // *Propul., Explos., Pyrotech.* — 2017. — V. 42, N 11. — P. 1278–1282.
12. Fallis S., Reed R., Lu Y.-Ch., Wierenga P. H., Holland G. F. Advanced propellant/additive development for fire suppressing gas generators // *Proc. Halon Options Technical Working Conf., 2–4 May 2000.* — P. 361–370.
13. Fallis S., Reed R., McCormick J. L., Wilson K. A., Holland G. F. Advanced propellant/additive development for fire suppressing gas generators: hybrid systems // *Proc. Halon Options Technical Working Conf., Albuquerque, NM, 2001.* — P. 364–372.
14. Reed R., Jr., Chan M. L., Moore K. L. Pyrotechnic Fire Extinguishing Method: Pat. US 4,601,344A. — Jul 22, 1986.
15. Mason B. A., Lloyd J. M., Son S. F., Tappan B. C. Burning rate studies of bistriaminoguanidinium azotetrazolate (TAGzT) and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) mixtures // *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propul.* — 2009. — V. 8. — P. 31–38.
16. Kumbhakarna N., Chowdhury A., Thynell S. T. Modeling of RDX/TAGzT propellant combustion with detailed chemical kinetics // *45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. & Exhibit, Denver, Colorado, USA, August 2–5, 2009.*
17. Miyata Y., Hasue K. Burning characteristics of aminoguanidinium 5,5'-azobis-1H-tetrazolate/ammonium nitrate mixture effects of

- particle size and composition ratio on burning rate // *J. Energ. Mater.* — 2011. — V. 29, N 4. — P. 344–359.
18. **Han Z. Y., Yang Y. Z., Du Z. M., Li Z. Y., Yao Q., Wang Y. H., Hu Z. Y.** The formulation design and performance test of gas generators based on guanidinium azotetrazolate // *Propul., Explos., Pyrotech.* — 2017. — V. 42, N 3. — P. 276–283.
 19. **Abe M., Ogura T., Miyata Y., Okamoto K., Date Sh., Kohga M., Hasue K.** Evaluation of gas generating ability of some tetrazoles and copper (II) oxide mixtures through closed vessel test and theoretical calculation // *Sci. Technol. Energ. Mater.* — 2008. — V. 69, N 6. — P. 183–190.
 20. **Radack C., Salan J., Lenahan S., Head I.** Bis triaminoguanidinium azotetrazolate (TAGzT) scale up and production // 2007 AIChE Annu. Meeting, Nov. 4–9, Salt Lake City, UT.
 21. **Tappan B. C., Ali A. N., Son S. F., Brill T. B.** Decomposition and ignition of the high-nitrogen compound triaminoguanidinium azotetrazolate (TAGzT) // *Propul., Explos., Pyrotech.* — 2006. — V. 31, N 3. — P. 163–168.
 22. **Thiele J.** Ueber azo- und hydrazoverbindungen des tetrazols // *Lieb. Ann.* — 1898. — Bd 303. — S. 57–78.
 23. **Fogelzang A. E., Egorshv V. Y., Sinditskii V. P., Dutov M. D.** Combustion of nitroderivatives of azidobenzenes and benzofuroxans // *Combust. Flame.* — 1991. — V. 87. — P. 123–135.
 24. **Belov G. B.** Thermodynamic analysis of combustion products at high temperature and pressure // *Propul., Explos., Pyrotech.* — 1998. — V. 23. — P. 86–89.
 25. **Ахапкина Л. Е., Постников П. А., Мье М. Т., Левшенко А. И., Синдицкий В. П.** Синтез и исследование солей 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями // *Успехи в химии и хим. технологии.* — 2011. — Т. 25, № 12. — С. 54–58.
 26. **Левшенкова Л. Е., Постников П. А., Ньейн Ч., Левшенко А. И., Синдицкий В. П.** Синтез и исследование солей 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями // *Успехи в химии и хим. технологии.* — 2012. — Т. 26, № 3. — С. 11–15.
 27. **Sinditskii V. P., Levshenkov A. I., Levshenkova L. E.** Study of the thermal decomposition and combustion of guanidinium 5,5'-azotetrazole salt // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* — 2013. — V. 10, N 4. — P. 529–539.
 28. **Sinditskii V. P., Bogdanova L. E., Levshenkov A. I., Egorshv V. Yu.** Combustion behavior and mechanism of energetic nitrogen-rich salts of 5,5'-azotetrazole // *Abs. 6th Int. Symp. on Energetic Materials and their Applications*, 6–10 November 2017, Sendai, Japan. — P. 71.
 29. **Kolesov V. I., Kapranov K. O., Levshenkova L. E., Levshenkov A. I., Sinditskii V. P.** Thermochemistry of salts of 5,5'-azotetrazole with nitrogenous bases // *Proc. 18th Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials*, Pardubice, Czech Republic, April 13–17, 2015. — Pt II. — P. 638–645.
 30. **Fischer N., Hull K., Klapotke T. M., Stierstorfer J., Laus G., Hummel M., Froschauer C., Wurst K., Schottenberger H.** 5,5'-Azoxytetrazolates — a new nitrogen-rich dianion and its comparison to 5,5'-azotetrazolate // *Dalton Trans.* — 2012. — V. 41. — P. 11201–11211.
 31. **Hammerl A., Klapötke T. M., Nöth H., Warchhold M., Holl G., Kaiser M., Ticmanis U.** $[\text{N}_2\text{H}_5]^{+2}[\text{N}_4\text{C}-\text{NN}-\text{CN}_4]^{2-}$: A new high-nitrogen high-energetic material // *Inorg. Chem.* — 2001. — V. 40, N 14. — P. 3570–3575.
 32. **Ye C.-F., Xiao J.-C., Twamley B., Shreeve J. M.** Energetic salts of azotetrazolate, iminobis(5-tetrazolate) and 5,5'-bis(tetrazolate) // *Chem. Comm.* — 2005. — P. 2750–2752.
 33. **Sivabalan R., Anniyappan M., Pawar S. J., Talawar M. B., Gore G. M., Venugopalan S., Gandhe B. R.** Synthesis, characterization and thermolysis studies on triazole and tetrazole based high nitrogen content high energy materials // *J. Hazard. Mater.* — 2006. — V. 137, N 2. — P. 672–680.
 34. **Hammerl A., Hiskey M. A., Holl G., Klapotke T. M., Polborn K., Stierstorfer J., Weigand J. J.** Azidoformamidinium and guanidinium 5,5'-azotetrazolate salts // *Chem. Mater.* — 2005. — V. 17. — P. 3784–3793.
 35. **Hammerl A., Holl G., Kaiser M., Klapötke T. M., Mayer P., Nöth H., Piotrowski H., Suter M.** New hydrazinium salts of 5,5'-azotetrazolate // *Z. Naturforsch.* — 2001. — Bd 56b. — S. 857–870.
 36. **Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В. В.** Механизм горения октогена в широком интервале давлений // *Физика горения и взрыва.* — 2009. — Т. 45, № 4. — С. 128–146.
 37. **Орлова Е. Ю.** Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. — 3-е изд., перераб. — Л.: Химия, 1981.
 38. **Синдицкий В. П., Богданова Л. Е., Капранов О. К., Левшенко А. И., Колесов В. И.** Высокоэнергетические соли 5,5'-азотетразола. 1. Термохимия и термическое разложение // *Физика горения и взрыва.* — 2019. — Т. 55, № 3. — С. 71–91.
 39. **Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996.
 40. **Sinditskii V. P., Egorshv V. Y., Serushkin V. V., Levshenkov A. I., Berezin M. V., Filatov S. A.** Combustion of energetic materials

- governed by reactions in the condensed phase // Int. J. Energ. Mater. Chem. Propul. — 2010. — V. 9, N 2. — P. 147–192.
41. **Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Серушкин В. В., Филатов С. А.** Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 1. — С. 89–109.
42. **Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Фогельзанг А. Е., Серушкин В. В., Колесов В. И.** Механизм горения производных тетразола // Хим. физика. — 1999. — Т. 18, № 6. — С. 78–85.
43. **Sinditskii V. P., Filatov S. A., Kolesov V. I., Kapranov K. O., Asachenko A. F., Nechaev M. S., Lunin V. V., Shishov N. I.** Combustion behavior and physico-chemical properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) // Thermochim. Acta. — 2015. — V. 614. — P. 85–92.
44. **Sinditskii V. P., Egorshov V. Yu.** Combustion mechanism and kinetics of thermal decomposition of ammonium chlorate and nitrite // Central Eur. J. Energ. Mater. — 2010. — V. 7, N 1. — P. 61–75.
45. **Sinditskii V. P., Egorshov V. Y., Rudakov G. F., Burzhava A. V., Filatov S. A., Sang L. D.** Thermal behavior and combustion mechanism of high-nitrogen energetic materials DHT and BTATZ // Thermochim. Acta. — 2012. — V. 535. — P. 48–57.
46. **Serushkin V. V., Sinditskii V. P., Hoang T. H., Filatov S. A., Shipulina A. S., Dalinger I. L., Shakhnes A. Kh., Sheremetev A. B.** Thermal and combustion behavior of novel oxygen-rich energetic pyrazoles // J. Therm. Anal. Calorim. — 2018. — V. 132, N 1. — P. 127–142.
47. **Dorofeeva O. V., Ryzhova O. N., Sinditskii V. P.** Enthalpy of formation of guanidine and its amino and nitro derivatives // Structur. Chem. — 2015. — V. 26, N 5-6. — P. 1629–1640.
48. **Морачевский А. Г., Сладков И. Б.** Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений: справочник. — СПб.: Химия, 1996.
49. **JANAF Thermochemical Tables.** Third Ed. // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1985. — V. 14.
50. **Chase M. W., Jr., et al.** NIST-JANAF Thermochemical Tables. Fourth Ed. // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1998. — Monograph 9.
51. **Зельдович Я. Б.** Теория горения порохов и взрывчатых веществ // Журн. эксперим. и теорет. физики. — 1942. — Т. 12, № 11-12. — С. 498–524.

Поступила в редакцию 17.05.2018.

Принята к публикации 24.09.2018.