

УДК 544.421.42+621.454.3

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНЫХ ПОЛИАДЕРНЫХ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

Н. Н. Волкова¹, Д. В. Дашко², А. Ф. Жолудев¹, А. И. Казаков¹,
М. Б. Кислов¹, А. В. Набатова¹, Л. С. Яновский^{1,3}

¹Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, nvolkova@icp.ac.ru

²СКТБ «Технолог», 192076 Санкт-Петербург

³Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 125993 Москва

Исследованы макрокинетические закономерности горения и кинетики термического разложения энергетических конденсированных композиций, содержащих высокоэнтальпийные полиазотистые соединения на основе системы фуразановых, фуроксановых и азепинового циклов и поли-2-метил-5-винилтетразола в качестве активного связующего. В интервале давлений азота 1 ÷ 6 МПа определены линейные скорости высокотемпературных превращений (горения) составов с разным соотношением компонентов. Обнаружено, что скорость горения композиций из полициклических соединений и поли-2-метил-5-винилтетразола превышает скорость горения отдельных компонентов, причем синергетический эффект повышается с понижением давления азота в системе. Кинетические исследования тепловыделения при термическом разложении энергетических композиций в интервале температур 50 ÷ 350 °С в изотермических и неизотермических условиях показали, что в прессованных составах имеет место взаимодействие реагентов, приводящее к значительному росту скорости термического распада смеси относительно скорости разложения отдельных компонентов. Полученные данные свидетельствуют о том, что одной из причин роста скорости горения при смешении компонентов может быть смена ведущей реакции горения в результате химического взаимодействия компонентов бинарного состава.

Ключевые слова: синергизм скорости горения, кинетика тепловыделения, макростадии тепловыделения, энергетические конденсированные композиции, фуразаны, фуроксаны, азепины, поли-2-метил-5-винилтетразол.

DOI 10.15372/FGV20220401

ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений в создании новых перспективных высокоэнергетических соединений являются синтез и исследование гетероциклических соединений с высоким содержанием азота. Высокая энтальпия образования, термостабильность и удовлетворительный уровень чувствительности позволяют рассматривать полиазотистые гетероциклы в качестве компонентов энергетических конденсированных материалов — твердых ракетных топлив, газо-

генерирующих и взрывчатых составов [1–4]. В последние годы широко используется концепция создания молекул, представляющих собой комбинацию гетероциклов разного химического строения. Такой подход позволяет получать соединения с новыми свойствами, расширяющими область их применения [4–9]. Так, например, расчетно-теоретические и экспериментальные исследования, выполненные в [10–12], свидетельствуют о возможности создания нового поколения твердых топлив на основе системы фуразановых, фуроксановых и азепинового циклов. Показано, что данные полициклические соединения разлагаются со значительным выделением энергии и способны к самораспространяющемуся высокотемпературному превращению (горению) в отсутствие внешнего окислителя [11, 12].

Работа выполнена по темам государственного задания № АААА-А19-119101690058-9 и АААА-А19-119120690042-9. Исследования проведены с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

© Волкова Н. Н., Дашко Д. В., Жолудев А. Ф., Казаков А. И., Кислов М. Б., Набатова А. В., Яновский Л. С., 2022.

Добавление к энергоемким соединениям синтетического изопренового каучука (СКИ) в качестве связующего, как и следовало ожидать, снижает скорость горения композиции [11, 12] и приводит к образованию твердого структурированного продукта.

В работе [12] в качестве активного связующего использовали поли-2-метил-5-винилтетразол (ПМВТ) — полимер, содержащий энергетически активные и газогенерирующие тетразольные группы. Показано, что ПМВТ способен к самораспространяющемуся термическому превращению в среде азота, а его добавление в состав, содержащий высокоэнтальпийное соединение 1,1'-диоксид-7,7'-бис(трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин ($Az_2(O)_2$), не только не снижает, но и существенно увеличивает скорость горения композиции по сравнению со скоростями термического превращения отдельных компонентов. Максимальное проявление синергетического эффекта наблюдали при равном массовом содержании $Az_2(O)_2$ и ПМВТ в бинарной смеси реагентов [12].

В настоящей работе исследована макрокинетика горения в среде азота и изотермическая и неизотермическая кинетика тепловыделения в вакууме и в потоке аргона при термических превращениях высокоэнергетических композиций на основе полициклических производных азепина разной химической природы и активного связующего ПМВТ.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве исходных компонентов энергетических композиций использовали полиазотистые гетероциклы: 7Н-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин-7-амин-1-оксид ($Az(O)NH_2$ в таблице) и 1,1'-диоксид-7,7'-бис(трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин) ($Az_2(O)_2$), см. таблицу), синтезированные в СКТБ «Технолог» по методике, описанной в [9]. Размер частиц производных азепина менее 200 мкм. В качестве полимерного связующего выбраны синтетический изопреновый каучук СКИ-3 производства ООО «СИБУР Тольятти», партия № 30253, и поли-2-метил-5-винилтетразол (ПМВТ, см. таблицу), синтезированный в ИПХФ РАН по методике, описанной в [13], среднечисленная молекулярная масса составляет $\approx 2 \cdot 10^5$, температура стеклования $55^\circ C$, размер частиц менее 300 мкм.

Составы, где в качестве связующего использовали ПМВТ, готовили методом глухого прессования смеси в гидравлическом прессе, используя силу давления поршня 3.5 т, при этом формировался цилиндрический заряд диаметром 8 мм и высотой $8 \div 10$ мм. Композиции на основе СКИ-3 получали при тщательном перемешивании производных азепина с каучуком, растворенным в гексане, образцы высушивали до постоянной массы при комнатной температуре и затем прессовали в гидравлическом прессе.

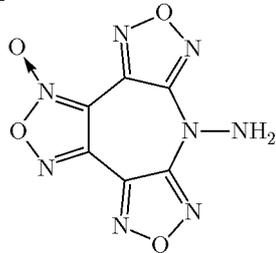
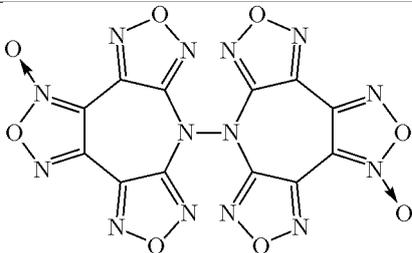
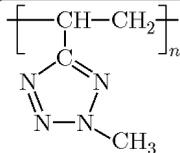
Измерение скорости высокотемпературного превращения (горения) проводили в стандартной бомбе Кроуфорда — бомбе постоянного давления емкостью 3 л. Бомбу с зарядом заполняли азотом до определенного давления. Для того чтобы обеспечить торцевое горение топлива, цилиндрические заряды бронировали по боковой поверхности эпоксидной смолой.

Горение инициировали нихромовой спиралью при подаче на нее переменного тока с напряжением $10 \div 14$ В. Давление в бомбе регистрировали с помощью индуктивных датчиков давления ДД-10 и прибора ИД-2И с записью показаний на компьютере и шлейфовом осциллографе Н-115. Среднее время горения образца t находили из осциллограммы давления по промежутку между временем начала роста и временем падения давления в бомбе постоянного давления. Среднюю линейную скорость горения определяли как $u = h/t$, где h — высота цилиндрического образца. Барический показатель горения ν находили из степенной зависимости скорости горения от давления $u = u_0 p^\nu$.

Термические превращения энергетических соединений и композиций в диапазоне температур $30 \div 300^\circ C$ в неизотермическом режиме изучали методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449 F3. Измерения проводили в потоке аргона (40 мл/мин) при скоростях линейного нагрева 3 и $20^\circ C/мин$. Для измерений использовали стандартные корундовые тигли ($V = 85$ мкл, $d = 6.8$ мм), завальцованные крышкой с отверстием. Масса навески составляла около 5 мг, взвешивание осуществляли на внутренних весах с точностью $\pm 10^{-4}$ мг. Перед измерением определяли базовую линию по данным эксперимента с пустыми тиглями.

Кинетику и характеристики тепловыделе-

Структура и свойства исследованных соединений

Обозначение	Химическая структура	T_m , °C	Q_0 , кДж/кг	ΔH_f^0 , кДж/кг	ν
Az(O)NH ₂		271	2 300 ± 100	2 805 ± 7	—
Az ₂ (O) ₂		282	2 100 ± 100	3 244 ± 7	0.63 ± 0.03
ПМВТ		—	1 500 ± 80	1 968 (расчет [14])	0.35 ± 0.15
СКИ-3	(—CH ₂ —C(CH ₃)=CH—CH ₂ —) _n	—	16 ± 1	—913 [11]	—
Az ₂ (O) ₂ + ПМВТ	50 % Az ₂ (O) ₂ + 50 % ПМВТ	—	2 350 ± 120	≈2 600	0.19 ± 0.03

Примечание. T_m — температура плавления, Q_0 — тепловыделение, ΔH_f^0 — стандартная энтальпия образования, ν — показатель степени в зависимости скорости горения от давления.

ния в изотермическом режиме при термическом разложении исследуемых составов в вакууме при температуре 210.5 °C исследовали с помощью дифференциального автоматического микрокалориметра серии ДАК, разработанного и изготовленного в ИПХФ РАН. Калориметры ДАК позволяют измерять скорость тепловыделения в пределах $10^{-5} \div 1$ Вт с постоянной времени 10 ÷ 100 с. Образец массой ≈20 мг помещали в ячейку микрокалориметра в предварительно вакуумированных и запаянных стеклянных ампулах внутреннего объема около 1.5 см³. Численным интегрированием кривых скоростей тепловыделения $\frac{dQ}{dt}$ от нулевого до текущего времени находили количество выделившегося к этому времени тепла Q_t , а интегрированием до времени завершения процесса — полный тепловой эффект разложения Q_0 .

Микрофотографии твердых продуктов высокотемпературного превращения исследован-

ных образцов получали с помощью сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss SUPRA 25.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические исследования высокотемпературных превращений выполнены для композиций, составленных из соединений, представленных в таблице.

На рис. 1 показаны зависимости линейной скорости термического превращения (которое по своим физико-химическим характеристикам — самораспространяющийся высокотемпературный процесс — можно отнести к горению) энергетических зарядов от массовой доли Y входящих в них связующих (СКИ-3 или ПМВТ). Данные зависимости получены при начальном давлении азота в системе $p = 2$ МПа. Кривые 1 и 2 соответствуют композициям, включающим в себя связующее ПМВТ,

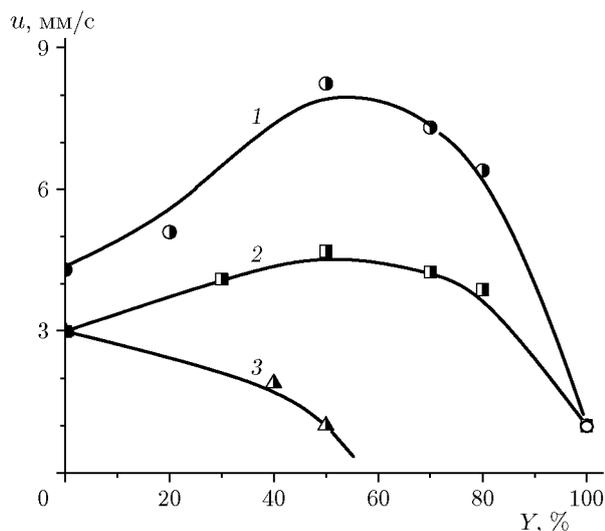


Рис. 1. Зависимость скорости горения от доли связующего в энергетических композициях $Az_2(O)_2$ + ПМВТ (1); $Az(O)NH_2$ + ПМВТ (2) и $Az(O)NH_2$ + СКИ-3 (3) ($p = 2$ МПа)

кривая 3 демонстрирует снижение скорости горения азепина $Az(O)NH_2$ при увеличении доли полимера СКИ-3. В отличие от каучука, введение в исследуемые составы активного связующего ПМВТ не только не снижает скорость горения индивидуальных компонентов $Az(O)NH_2$ и $Az_2(O)_2$, но, напротив, приводит к существенному увеличению скорости термического превращения композиции. При этом следует обратить внимание на то, что скорость самостоятельного горения ПМВТ невелика и при начальном давлении азота 2 МПа лишь немного превышает 1 мм/с (правая крайняя точка на кривых 1 и 2). То есть при введении активного связующего наблюдается синергетический эффект — скорость горения бинарной смеси превышает скорости горения индивидуальных компонентов. Синергизм достигает наибольшей величины при равных массовых долях реагентов, при этом скорость горения композиции, содержащей 50 % (мас.) ПМВТ, почти в два раза превышает скорость горения диазепина $Az_2(O)_2$ и в 1.5 раза — линейную скорость высокотемпературного превращения азепина $Az(O)NH_2$.

В условиях данного эксперимента (небольшой размер цилиндрических образцов, одна расположенная по центру термопара) не удалось получить хорошо воспроизводимых значений температуры горения, тем не менее проведенные измерения показали, что максималь-

ная температура горения в среде азота при $p = 2$ МПа в случае ПМВТ не превышала 550 °С; при горении $Az_2(O)_2$ в среднем составляла 1600 °С, а в случае композиции 50 % (мас.) $Az_2(O)_2$ + 50 % (мас.) ПМВТ изменялась от 1100 до 1300 °С.

Синергетические эффекты увеличения скорости горения зарядов при смешении энергетических компонентов, а именно 70 % (мас.) октогена и 30 % (мас.) перхлората аммония, ранее наблюдали в [15, 16]. Было показано [16], что взаимное влияние реагентов происходит на химическом и физическом уровнях процесса (химическое взаимодействие, фазовые переходы, диффузия). Синергизм увеличения скорости тепловыделения при параллельном протекании двух реакций термораспада энергетических соединений в определенных условиях может приводить и к тепловому взрыву [17].

Для индивидуальных соединений $Az_2(O)_2$ и ПМВТ и бинарного состава 50 % $Az_2(O)_2$ + 50 % ПМВТ (в дальнейшем приведенную композицию будем обозначать как $Az_2(O)_2$ + ПМВТ) были определены зависимости скорости горения от давления в интервале $p = 1 \div 6$ МПа. Соответствующие зависимости $u(p)$ представлены на рис. 2.

В результате аппроксимации полученных зависимостей степенной функцией $u = u_0 p^\nu$

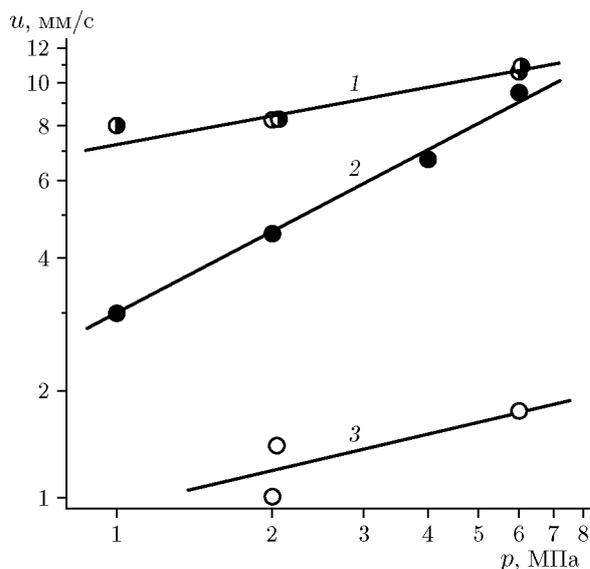


Рис. 2. Зависимость скорости горения композиции $Az_2(O)_2$ + ПМВТ (1) и компонентов $Az_2(O)_2$ (2) и ПМВТ (3) от начального давления

были рассчитаны барические показатели ν в уравнении горения (см. таблицу). Как видно из рис. 2, наибольший рост скорости горения бинарной композиции (прямая 1) по сравнению с исходными соединениями $Az_2(O)_2$ (прямая 2) и ПМВТ (прямая 3) наблюдается при более низких давлениях. При повышении давления синергетический эффект снижается, и при $p > 6$ МПа скорость горения смеси становится равной скорости горения диазефина. Зависимость скорости горения композиции $Az_2(O)_2 +$ ПМВТ от давления описывается степенным уравнением с более низким барическим показателем 0.19 по сравнению со значением $\nu = 0.63$, соответствующим горению $Az_2(O)_2$ (см. таблицу). Это свидетельствует о смене закона горения при смешивании $Az_2(O)_2$ с ПМВТ, что может быть обусловлено сменой ведущей реакции горения в результате взаимодействия компонентов бинарного состава.

Таким образом, вполне вероятно, что одной из причин увеличения скорости горения образцов $Az_2(O)_2 +$ ПМВТ является химическое взаимодействие компонентов состава. Для проверки этого предположения выполнены эксперименты, в которых исследовалась кинетика термического разложения индивидуальных компонентов и их смеси $Az_2(O)_2 +$ ПМВТ.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости скорости тепловыделения от времени и от количества тепла Q_t , выделяющегося к данному моменту времени, при разложении диазефина $Az_2(O)_2$, связующего ПМВТ и композиции $Az_2(O)_2 +$ ПМВТ при $T = 210.5$ °С. Приведенные количественные данные получены в расчете на 1 г компонентов и на 1 г состава соответственно.

Из рис. 3 и 4 видно, что кинетика тепловыделения при разложении ПМВТ может быть описана уравнением реакции первого порядка с тепловым эффектом 1500 ± 80 Дж/г (прямая 2 на рис. 4). Кинетические закономерности разложения диазефина $Az_2(O)_2$ имеют более сложный характер (кривая 3 на рис. 3, 4) и удовлетворительно описываются суммой двух уравнений для двух параллельных реакций: реакции первого порядка с тепловым эффектом ≈ 420 Дж/г и автокаталитической реакции первого порядка с тепловым эффектом ≈ 1680 Дж/г. Разложение бинарной смеси $Az_2(O)_2 +$ ПМВТ (кривая 1 на рис. 3, 4), по-видимому, состоит из нескольких стадий, что будет видно из последующих эксперимен-

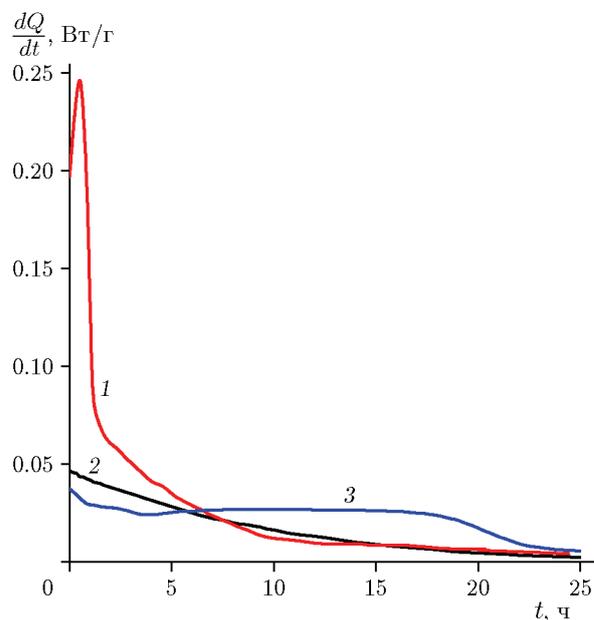


Рис. 3. Кинетические зависимости скорости тепловыделения при разложении композиции $Az_2(O)_2 +$ ПМВТ (1) и компонентов ПМВТ (2) и $Az_2(O)_2$ (3) ($T = 210.5$ °С)

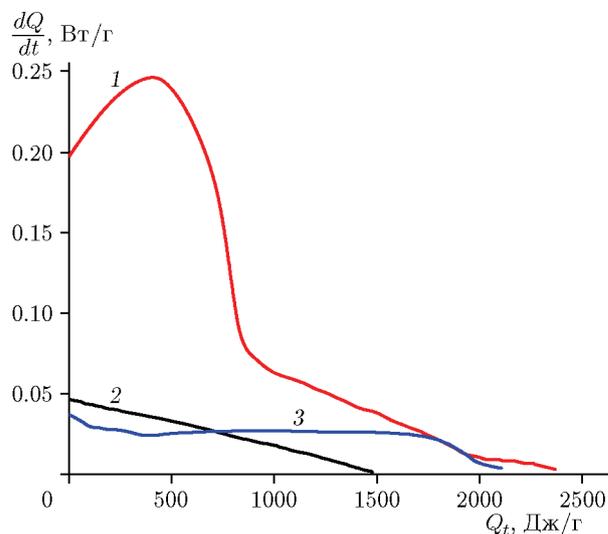


Рис. 4. Зависимость скорости тепловыделения от количества выделившегося тепла при разложении композиции $Az_2(O)_2 +$ ПМВТ (1) и компонентов ПМВТ (2) и $Az_2(O)_2$ (3) ($T = 210.5$ °С)

тов. Из рис. 3 и 4 также следует, что скорость разложения композиции из двух компонентов значительно превышает скорость распада как диазефина, так и полимера. Этот результат свидетельствует о химическом взаимодействии компонентов, приводящем к пятикратному ро-

сту начальной скорости распада смеси относительно полусуммы начальных скоростей термораспада ПМВТ и $Az_2(O)_2$. При этом увеличивается и предельное количество выделяющегося тепла: полный тепловой эффект разложения бинарной композиции составляет 2350 ± 120 Дж/г (кривая 1 на рис. 4; таблица), что также больше полусуммы теплот разложения отдельных компонентов $(2100 + 1500)/2 = 1800$ Дж/г. То есть в результате взаимодействия реагентов или их продуктов разложения образуются конечные соединения, имеющие более низкую энтальпию образования, чем при разложении отдельных компонентов, что и является причиной увеличения суммарной теплоты разложения смеси по сравнению с теплотой распада индивидуальных компонентов.

Следует отметить, что более высокие скорости горения не всегда связаны с более высокими скоростями термического разложения веществ. Например, интенсивное разложение исследуемых в данной работе соединений $Az(O)NH_2$ и $Az_2(O)_2$ в потоке аргона происходит, как это следует из кривых ТГ и ДСК (рис. 5), в разных температурных интервалах с существенно различающимися скоростями тепловыделения. Интенсивное тепловыделение и одновременное уменьшение массы, сопровождающие разложение $Az(O)NH_2$, происходят с меньшей скоростью и при более низких температурах (кривые 1 и 1' на рис. 5). И тем не менее скорость горения $Az(O)NH_2$ заметно ни-

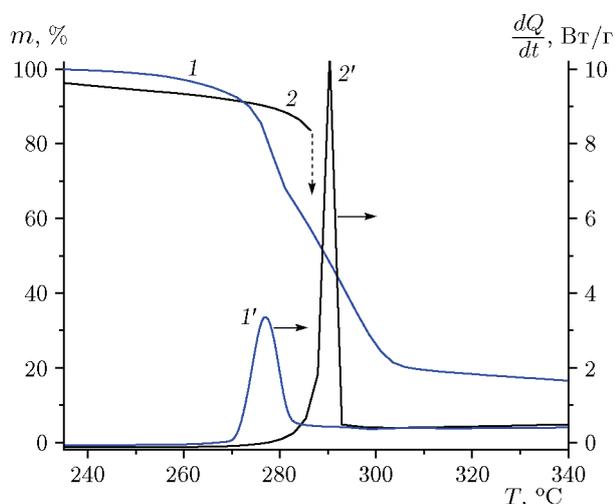


Рис. 5. Результаты анализа методами ТГ и ДСК образцов $Az(O)NH_2$ (1 и 1') и $Az_2(O)_2$ (2 и 2') (скорость подъема температуры $3^\circ C/мин$, скорость подачи аргона 40 мл/мин)

же скоростей горения диазепина (см. крайние левые точки на кривых 1 и 2 на рис. 1). Следовательно, необходимо учитывать и другие факторы, в том числе и макрокинетические особенности процессов.

Более детальное исследование кинетики термического разложения как исходных компонентов, так и смесового состава выполнено в интервале $T = 40 \div 350^\circ C$ методами ТГ и ДСК.

На рис. 6 и 7 показано уменьшение массы m и скорости тепловыделения при термораспаде $Az_2(O)_2$, ПМВТ и композиции $Az_2(O)_2 +$ ПМВТ при линейном нагреве в среде аргона со скоростью $3^\circ C/мин$. Если интервал температур, в котором наблюдается интенсивное разложение, рассматривать как критерий термической стабильности соединения (что, как правило, и делается), то, анализируя ТГ-кривые (см. рис. 6), можно сказать, что, как и в случае тепловыделения в изотермических условиях (см. рис. 3, 4), термостабильность энергетического состава уменьшается при смешивании равных массовых долей исследуемых компонентов. Интервал температур, в котором происходит падение массы композиции $Az_2(O)_2 +$ ПМВТ, смещается более чем на $20^\circ C$ по сравнению с ПМВТ и на $70^\circ C$ по сравнению с $Az_2(O)_2$ в сторону меньших температур (см. рис. 6, 7).

Отметим некоторые особенности кривых ТГ-анализа, представленных на рис. 6. Кри-

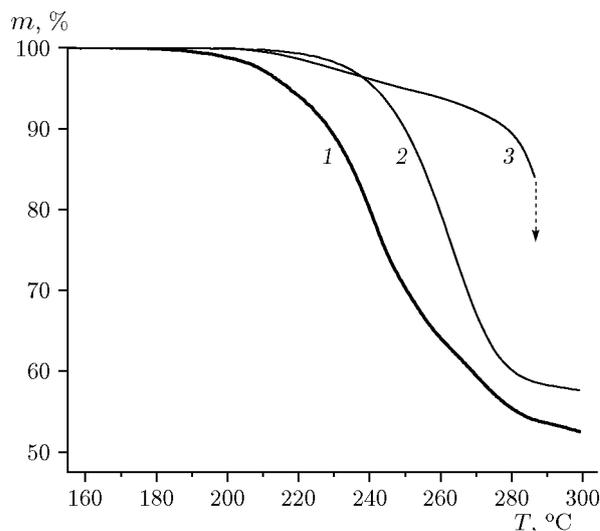


Рис. 6. Результаты ТГ-анализа композиции $Az_2(O)_2 +$ ПМВТ (1) и компонентов ПМВТ (2) и $Az_2(O)_2$ (3) (скорость подъема температуры $3^\circ C/мин$, скорость подачи аргона 40 мл/мин)

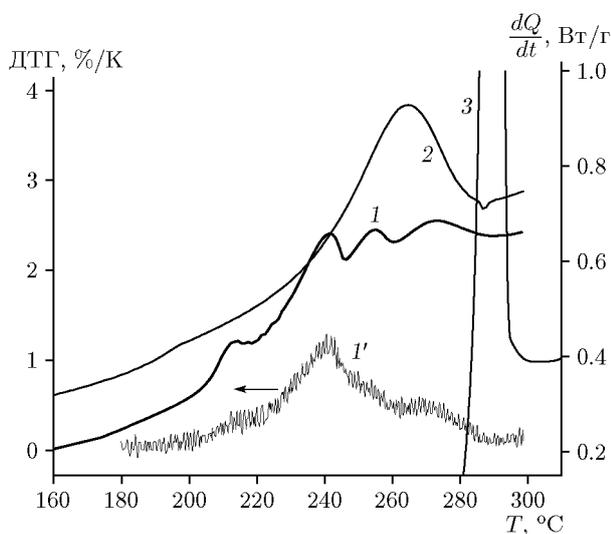


Рис. 7. Результаты анализа методами ДСК (1) и ДТГ (1') разложения композиции $Az_2(O)_2$ + ПМВТ, а также ДСК разложения ПМВТ (2) и $Az_2(O)_2$ (3) (скорость подъема температуры $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, скорость подачи аргона $40\text{ мл}/\text{мин}$)

вая 1, соответствующая уменьшению массы при разложении смеси, имеет сложный характер и состоит из нескольких слабовыраженных перегибов. На кривой 3, соответствующей уменьшению массы $Az_2(O)_2$, можно выделить два участка: медленное изменение массы в интервале $T = 210 \div 280\text{ }^\circ\text{C}$ и интенсивное падение при более высоких температурах. ТГ-анализ диазефина, проведенный в вакууме, показал высокую его способность к сублимации, что позволяет сделать заключение о том, что кривая 3 на рис. 6 отражает два процесса: сублимацию и разложение. Этот вывод подтверждается и данными ДСК для диазефина, полученными в токе аргона (кривая 2' на рис. 5): в интервале $T < 277\text{ }^\circ\text{C}$ скорость тепловыделения имеет отрицательное значение, что может быть связано с сублимацией или испарением вещества.

Дополнительную информацию об особенностях термического превращения исследуемых соединений и составов можно получить при анализе дифференциальных кривых (ДТГ и ДСК) — скорости уменьшения массы и скорости тепловыделения (кривые 1–3 и 1' на рис. 7). Если кривые ДСК разложения индивидуальных компонентов представляют собой относительно гладкие зависимости скорости тепловыделения $\frac{dQ}{dt}(T)$ с одним максимумом (кри-

вые 2, 3 на рис. 7), причем в случае $Az_2(O)_2$ интенсивное тепловыделение, по-видимому, связано с плавлением соединения при $T \approx 282\text{ }^\circ\text{C}$ (кривая 2' на рис. 5), то кривая ДСК, описывающая разложение композиции $Az_2(O)_2$ + ПМВТ, содержит четыре экстремума. Первый максимум скорости тепловыделения проявляется уже при $\approx 213\text{ }^\circ\text{C}$, т. е. на $50\text{ }^\circ\text{C}$ ниже по сравнению с максимумом скорости превращения ПМВТ и на $\approx 76\text{ }^\circ\text{C}$ ниже пика скорости разложения $Az_2(O)_2$.

Отметим, что экстремумы на ДСК-кривой разложения, по-видимому, соответствуют ряду сменяющих друг друга стадий, каждая из которых может включать в себя ряд элементарных реакций. Такие стадии сложного химического процесса в химической кинетике получили название макроскопических стадий [18], а ДСК как раз служит быстрым методом обнаружения макроскопических стадий в сложном процессе [18].

Первому левому пику ДСК смеси (кривая 1 на рис. 7) может соответствовать начальная стадия химического взаимодействия $Az_2(O)_2$ и ПМВТ, в результате которой образуются продукты, способные катализировать дальнейшие превращения.

Следует отметить, что наличие осцилляций трудно заметить на ТГ-кривой, полученной при разложении композиции $Az_2(O)_2$ + ПМВТ при относительно медленной скорости подъема температуры, составляющей $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ (кривая 1 на рис. 6). Только после дифференцирования соответствующей кривой ТГ можно различить несколько максимумов, четко соответствующих максимумам кривой ДСК, полученной при разложении смеси (кривые 1 и 1' на рис. 7).

При высокой скорости нагрева — $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ — многостадийность процесса при ТГ-анализе композиции $Az_2(O)_2$ + ПМВТ проявляется в большей мере, что особенно заметно после дифференцирования кривой ТГ (кривые 1 и 1' на рис. 8). И в этом случае колебания скорости потери массы (ДТГ) происходят симбатно с колебаниями скорости тепловыделения (кривые 1' и 2). Смещение пика скорости начальной стадии разложения смеси в этом случае по отношению к максимуму тепловыделения ПМВТ составляет уже $60\text{ }^\circ\text{C}$ (кривые 2 и 3). Отметим, что ДСК и ТГ разложения $Az_2(O)_2$ при линейном подъеме температуры со скоростью $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

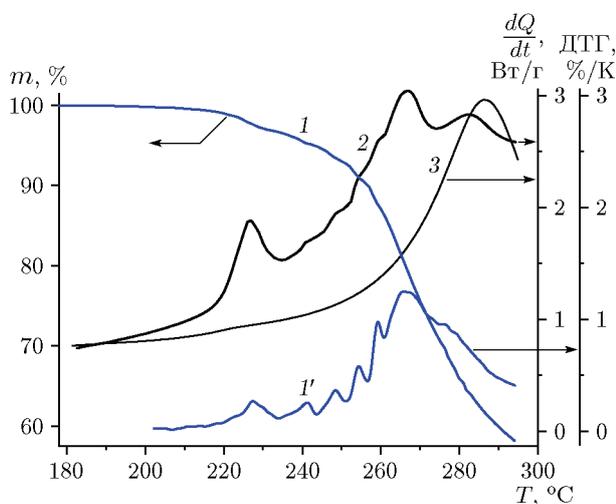


Рис. 8. Результаты анализа методами ТГ (1) и ДТГ (1') разложения композиции $Az_2(O)_2$ + ПМВТ, а также ДСК разложения $Az_2(O)_2$ + ПМВТ (2) и ПМВТ (3) (скорость подъема температуры $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, скорость подачи аргона $40\text{ мл}/\text{мин}$)

выполнить не удалось из-за взрывообразного характера процесса.

Обращает на себя внимание появление при высокой скорости нагрева бинарного состава большего количества колебаний скорости разложения, происходящих хотя и с меньшими амплитудами, но с явно выраженной периодичностью.

Таким образом, следует особенно подчеркнуть, что данные ДСК и ТГ разложения исследованных образцов свидетельствуют о появлении низкотемпературных стадий разложения при смешивании диазефина $Az_2(O)_2$ с активным связующим ПМВТ.

При этом нельзя исключать и влияния физических факторов на снижение термостабильности компонентов при их смешении при $T = 210.5\text{ }^\circ\text{C}$, например, возможности растворения $Az_2(O)_2$ в расплавленном ПМВТ, имеющем низкую температуру стеклования $55\text{ }^\circ\text{C}$ [13].

Для объяснения механизма и создания математической модели наблюдаемого многостадийного процесса необходим детальный анализ продуктов разложения компонентов и смеси и проведение дополнительных экспериментов, например, при разных скоростях нагрева композиций разного количественного состава.

На данный момент известно, что разложение диазефина $Az_2(O)_2$ начинается с разрыва связи N—N, а следующая стадия разложения $Az_2(O)_2$ и начальная некаталитическая реак-

ция превращения $Az(O)NH_2$ имеют одну и ту же природу и, вероятно, представляют собой обратимую стадию ступенчатого циклораспада фуруксанового цикла с образованием бирадикального переходного состояния [19].

Механизм разложения ПМВТ детально описан в работах [13, 20]. В [13] показано, что выброс N_2 при разложении ПМВТ сопровождается образованием нитрилиминных фрагментов $-C=N^+-N^--Me$ с последующим отщеплением метилнитрена. Обладая высокой химической активностью, нитрены легко реагируют с другими структурными фрагментами окружающих молекул. Таким образом, термораспад тетразольных циклов приводит к цепочке структурных превращений: появлению разветвленных и сшитых полимерных цепей, фрагментов с цепочкой полисопряженных связей. Последние, в свою очередь, при более высоких температурах (пиролиз) реагируют с образованием плотносшитых трехмерных структур.

Возможно, нитрены, взаимодействуя с азефинами, ускоряют реакцию их разложения (первый пик скорости потери массы и тепловыделения $Az_2(O)_2$ + ПМВТ, рис. 7, 8), а выделяющиеся при термическом распаде $Az_2(O)_2$ продукты вступают в реакции окисления со связующим.

Различие в тепловом эффекте и, следовательно, в механизме термического разложения индивидуального ПМВТ и композиции с ним может быть связано с изменением формы макромолекул в новой матрице. Известно, например [21], что экзоэффект разложения тетразольных циклов, входящих в состав глобулярных надмолекулярных образований, отличается от теплового эффекта разложения тетразольных фрагментов линейных участков полимерной цепи.

Большинство работ [7, 22–26], посвященных высокотемпературным превращениям производных тетразола, содержат экспериментальные данные, указывающие на то, что горение этих соединений в основном определяют химические реакции тетразольного кольца, протекающие в твердой фазе [7, 24, 25]. Известно также, что ведущая стадия горения, даже если протекает в конденсированной фазе, может отличаться по своей химической природе от низкотемпературного разложения соединения. Что касается горения производных тетразола, то в литературе имеются данные [7],

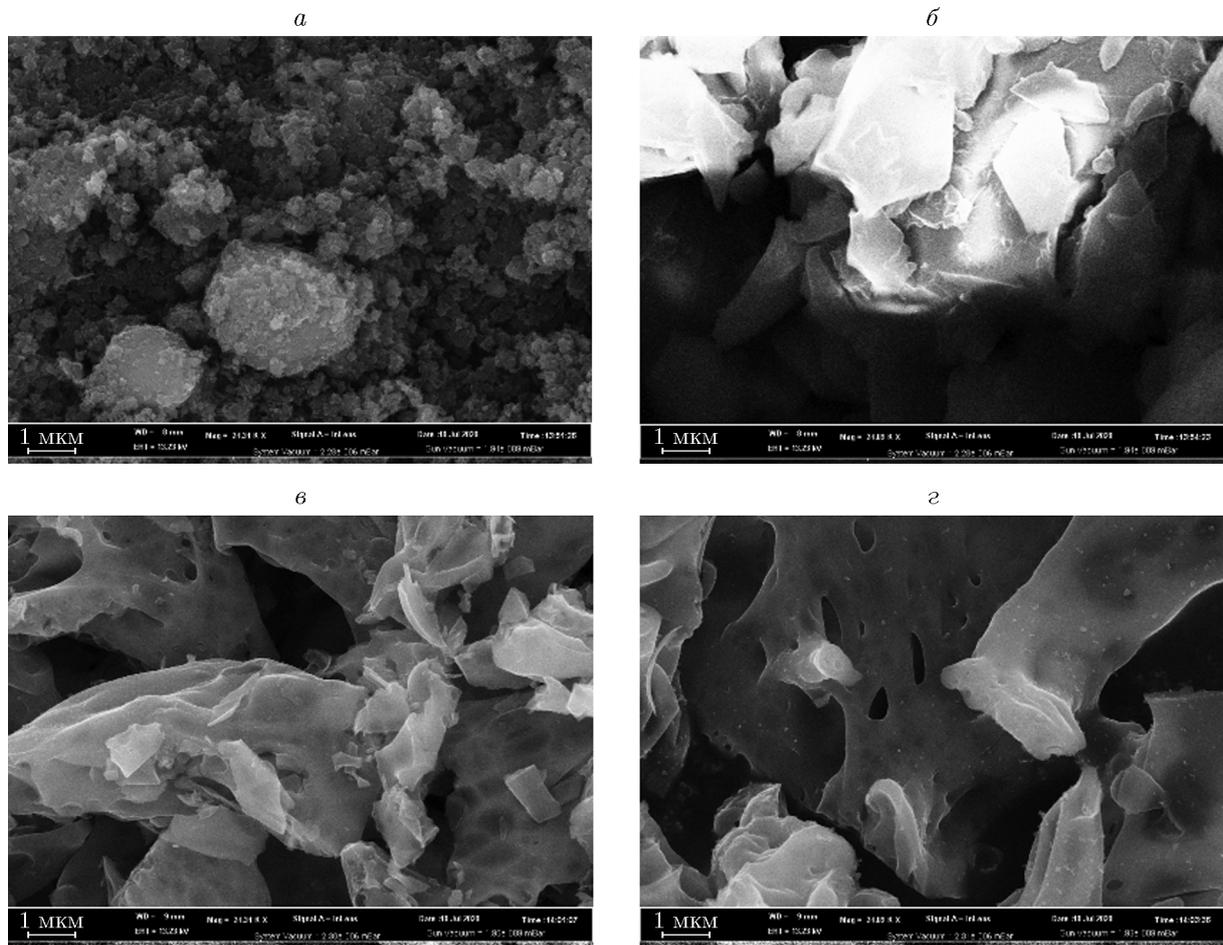


Рис. 9. СЭМ-изображения твердых остатков после сгорания образцов:

a — 100 % $Az_2(O)_2$; *б* — 100 % ПМВТ; *в* — 80 % $Az_2(O)_2$ + 20 % ПМВТ; *г* — 50 % $Az_2(O)_2$ + 50 % ПМВТ

уточняющие, что при горении, например, N-пиразолилтетразолов именно реакция распада тетразольного цикла в конденсированной фазе определяет скорость процесса.

Вполне возможно, что синергетический эффект увеличения скорости горения смесей $Az_2(O)_2$ + ПМВТ имеет тот же химический механизм, что и механизм, вызывающий рост скорости тепловыделения при низкотемпературном разложении исследованных композиций.

На СЭМ-микрофотографиях можно видеть морфологическую структуру твердых продуктов сгорания компонентов $Az_2(O)_2$ (рис. 9,*a*) и ПМВТ (рис. 9,*б*), а также твердых остатков, образующихся после сгорания композиций $Az_2(O)_2$ + ПМВТ в соотношении массовых долей компонентов 80 : 20 (рис. 9,*в*) и 50 : 50 (рис. 9,*г*). Обращает на себя внимание

тот факт, что наиболее гомогенную структуру в виде аморфных тяжей имеет продукт сгорания смеси из равных массовых долей диазепина и связующего (см. рис. 9,*г*), что, по-видимому, не случайно и связано с особым механизмом горения именно этого состава. При горении смеси 80 % $Az_2(O)_2$ + 20 % ПМВТ образуются неоднородные по структуре продукты, среди которых можно заметить частицы в форме кристаллов (см. рис. 9,*в*).

Элементный анализ продуктов горения исследованных материалов при $p = 2$ МПа показал, что твердые остатки сгорания в основном состоят из атомов углерода. Наибольшее количество атомов азота содержится в продуктах сгорания активного связующего ПМВТ (до 21 %) и композиции 50 % $Az_2(O)_2$ + 50 % ПМВТ (до 12 %). Индивидуальный компонент $Az_2(O)_2$ при сгорании дает твердый остаток,

который содержит 7 % азота. И наконец, минимальное количество азота (4 %) содержит твердый продукт сгорания композиции 80 % $Az_2(O)_2$ + 20 % ПМВТ. Учитывая результаты элементного анализа (наличие атомов азота в несгоревшем остатке) и известные из литературы данные о механизме разложения производных тетразола, можно предположить, что высокотемпературное превращение ПМВТ и композиции 50 % $Az_2(O)_2$ + 50 % ПМВТ включает в себя, помимо разложения компонентов с выделением аморфного углерода и газообразных продуктов (в основном N_2), фронтально протекающую трехмерную полимеризацию по непердельным связям азота [13, 22–24]. В результате таких процессов образуются чрезвычайно стабильные макроциклические структуры, в основном состоящие из атомов азота [13, 22–24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В интервале давлений $p = 1 \div 6$ МПа в среде азота измерены линейные скорости и определены макрокинетические закономерности самораспространяющегося высокотемпературного превращения ряда высокоэнтальпийных полиазотистых гетероциклических соединений и бинарных композиций на их основе.

Исследованы особенности изотермической и неизотермической кинетики тепловыделения тех же составов в процессе их низкотемпературного разложения. Показано, что термораспад композиции 50 % $Az_2(O)_2$ + 50 % ПМВТ при больших скоростях нагрева происходит через ряд химических макростадий и при определенных условиях может иметь осциллирующий характер.

Обнаружен синергетический эффект скорости горения и термического разложения бинарных композиций, состоящих из полиазотистого соединения на основе системы фурановых, фуроксановых и азепинового циклов и активного связующего поли-2-метил-5-винилтетразола. Показано, что синергетический эффект увеличивается с понижением давления азота в системе. Высказано предположение, что одной из причин роста скорости горения при смешении компонентов может быть смена ведущей реакции горения в результате химического взаимодействия компонентов бинарного состава.

Полученные данные необходимо учитывать как при прогнозировании долговремен-

ной термической стабильности исследованных энергетических композиций в период хранения, так и при определении возможных сроков эксплуатации в условиях аэродинамического нагрева летательного аппарата.

Поскольку, как правило, при фронтальном горении зарядов существует распределение температур во фронте волны, то обнаруженные в работе особенности механизма и кинетики низкотемпературного разложения энергетических материалов могут иметь место и при их высокотемпературных превращениях, что необходимо иметь в виду при моделировании механизма и скорости горения данных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Талавар М. Б., Сивабалан Р., Анниппан М., Горе Г. М., Астана С. Н., Гандхе Б. Р. Новые тенденции в области создания перспективных высокоэнергетических материалов // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 1. — С. 72–85.
2. Сунцова М. А. Прогнозирование энтальпий образования новых азотсодержащих высокоэнергетических соединений на основе квантово-химических расчетов: дис. ... канд. хим. наук / МГУ. — М., 2016. — <http://www.dslib.net/fiz-xim/prognostirovanie-jentalpij-obrazovani-janovyh-azotsoderzhawih-vysokojenergeticheskikh.html>.
3. Klapotke T. M. *Energetic Materials Encyclopedia*. — Berlin; Boston: De Gruyter, 2018.
4. 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 Y. V., Tartakovsky V. A. Advanced energetic materials: novel strategies and versatile applications // *Mendeleev Commun.* — 2021. — V. 31, N 6. — P. 731–749. — DOI: 10.1016/j.mencom.2021.11.001.
5. Dippold A. A., Izsák D., Klapötke T. M. A study of 5-(1,2,4-Triazol-C-yl)tetrazol-1-ols: Combining the benefits of different heterocycles for the design of energetic materials // *Chem. Eur. J.* — 2013. — V. 19, N 36. — P. 12042–12051. — DOI: 10.1002/chem.201301339.
6. Klapötke T. M., Witkowski T. G. Nitrogen-rich energetic 1,2,5-oxadiazole-tetrazole — based energetic materials // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2015. — V. 40, N 3. — P. 366–373. — DOI: 10.1002/prop.201400294.
7. 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. — P. 178876. — DOI: 10.1016/j.tca.2021.178876.

8. Huang H., Zhou Z., Liang L., Song J., Wang K., Cao D., Bian Ch., Sun W., Xue M. Nitrogen-rich energetic dianionic salts of 3,4-Bis(1H-5-tetrazolyl)furoxan with excellent thermal stability // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 2012. — V. 638, N 2. — P. 392–400. — DOI: 10.1002/zaac.201100470.
9. Astrat'ev A. A., Dashko D. V., Stepanov A. I. Unusual reaction of 3,4-bis(3-nitrofuran-4-yl) furoxan with ammonia, primary amines and hydrazine // *Centr. Eur. J. Chem.* — 2012. — V. 10, N 4. — P. 1087–1094. — DOI: 10.2478/s11532-012-0020-7.
10. Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С. Оценка эффективности твердых топлив на основе высокоэнтальпийных диспергаторов для ракетно-прямоточных двигателей // *Журн. прикл. химии.* — 2019. — Т. 92, № 3. — С. 322–342. — DOI: 10.1134/S0044461819030071.
11. 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. РАН. Сер. хим.* — 2021. — Т. 70, № 4. — С. 685–692.
12. Volkova N. N., Dashko D. V., Zholudev A. F., Kislov M. B., Yanovskii L. S. Regularities of the high-temperature transformation of poly-2-methyl-5-vinyltetrazole and solid fuel compositions based on it in the nitrogen atmosphere // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2021. — V. 1891. — 012059. — DOI: 10.1088/1742-6596/1891/1/012059.
13. Неделько В. В., Рощупкин В. П., Ларинова Т. С., Шумакова Л. Н., Афанасьев Н. А., Корсунский Б. Л., Павлов Н. А., Фрончек Е. В., Королев Г. В. Термическая деструкция поли-2-метил-5-винилтетразола // *Высокомолекул. соед.* — 1986. — Т. B28, № 9. — С. 681–686.
14. Cruise D. R. Theoretical Computations of Equilibrium Compositions, Thermodynamic Properties, and Performance Characteristics of Propellant Systems // Rep. No. NWC-TP-6037. — China Lake: Naval Weapons Center. — 1979.
15. Fang C., Li S. Synergistic interaction between AP and HMX // *J. Energ. Mater.* — 2002. — V. 20, N 4. — P. 329–344. — DOI: 10.1080/07370650208244827.
16. Pivkina A. N., Muravyev N. V., Monogarov K. A., Ostrovsky V. G., Fomenkov I. V., Milyokhin Yu. M., Shishov N. I. Synergistic effect of ammonium perchlorate on HMX: from thermal analysis to combustion // *Chemical Rocket Propulsion. A Comprehensive Survey of Energetic Materials* / L. De Luca, T. Shimada, V. Sinditskii, M. Calabro (Eds). — Switzerland: Springer Int. Publ., 2017. — Ch. 15. — P. 365–381.
17. Головкин В. В., Копейка А. А., Никитина Е. А. Особенности теплового взрыва с параллельными реакциями // *Физика аэродисперсных систем.* — 2003. — № 40. — С. 64–70.
18. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. — Изд. 2-е. — М.: Высш. шк., 1969.
19. Казаков А. И., Лемперт Д. Б., Набатова А. В., Дашко Д. В., Разносчиков В. В., Яновский Л. С., Алдошин С. М. Кинетические закономерности тепловыделения при термическом разложении 7-амино-7Н-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуросано[3'',4''-d]азепина и бинарного топлива на его основе // *Журн. прикл. химии.* — 2019. — Т. 92, № S13. — С. 1657–1665. — DOI: 10.1134/S0044461819130036.
20. Волкова Н. Н., Прокудин В. Г. Кинетика и механизм термораспада поли-1(2)-метил-5-винилтетразолов // *Тез. докл. XI Сессии по кинетике и механизму реакций в твердом теле.* — 1992. — С. 349–352.
21. Зураев А. В., Григорьев Ю. В., Григорьева И. М., Панько Л. И., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С., Ивашкевич О. А. Синтез и термолит поли-5-винилтетразолат меди // *Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия.* — 2018. — № 1. — С. 67–75.
22. Лесникович А. И., Свиридов В. В., Гапоник П. Н., Каравай В. П., Целовальникова Г. М., Дегтярик М. М., Вязовкин С. В. Способность соединений с высоким содержанием азота к самораспространяющемуся термолитизу // *Докл. АН БССР.* — 1985. — Т. 29, № 9. — С. 824–827.
23. Ивашкевич О. А. Особенности термического разложения и горения производных тетразола // *Химические проблемы создания новых материалов и технологий* / под ред. В. В. Свиридова. — Минск: БГУ, 1998. — С. 215–236.
24. Лесникович А. И., Принцев Г. В., Ивашкевич О. А., Люцко В. А., Коваленко К. К. Горение тетразола // *Физика горения и взрыва.* — 1988. — Т. 24, №5. — С. 48–51.
25. Синдицкий В. П., Егорышев В. Ю., Серушкин В. В., Фогельзанг А. Е., Колесов В. И. Механизм горения производных тетразола // *Хим. физика.* — 1999. — Т. 18, № 8. — С. 87–94.
26. Калмыков П. И., Симоненко В. Н., Кискин А. Б., Зарко В. Е., Сидоров К. А., Никитин Р. Г. Исследование горения модельных композиций на основе FTDO, DNP и тетразольного сополимера // *Тез. XV Всерос. симпозиума по горению и взрыву.* — 2020. — Т. 2. — С. 115–116.

Поступила в редакцию 01.02.2022.
Принята к публикации 28.02.2022.