

УДК 541.124:543.51:547.796.1

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ 5-АМИНОТЕТРАЗОЛА

© 2009 г. А. А. Палецкий, Н. В. Будачев, О. П. Коробейничев

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

E-mail: korobein@kinetics.nsc.ru

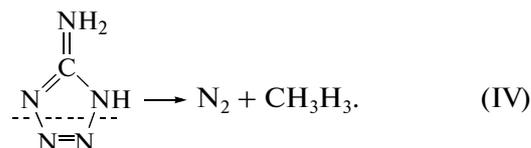
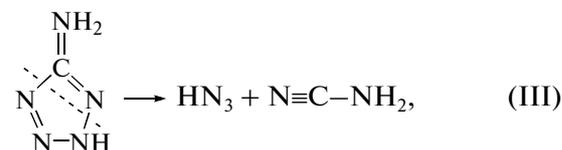
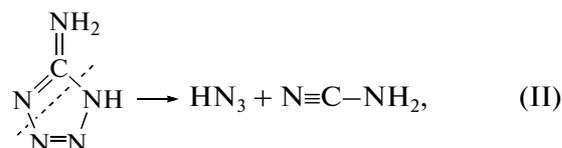
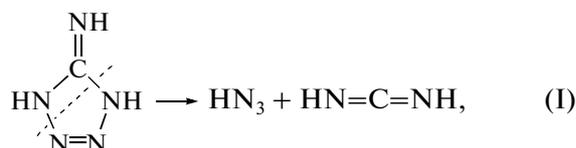
Поступила в редакцию 01.07.2008 г.

Методом динамического масс-спектрометрического термического анализа с использованием молекулярно-пучковой системы отбора пробы количественно определен состав продуктов и изучена кинетика термического разложения 5-аминотетразола (5-АТ) в конденсированной фазе при высоких скоростях нагрева (~100 град/с). Выделены два пути разложения 5-АТ с образованием HN_3 и NH_2CN (1 путь) и N_2 и CH_3N_3 (2 путь). Для каждого пути определены кинетические параметры – энергии активации и константы скорости термического разложения 5-АТ.

5-Аминотетразол (CH_3N_5 , 5-АТ) является перспективным энергетическим материалом с высоким содержанием азота (82.3 мас. %), который широко применяется в различных газогенерирующих устройствах. Это вещество, благодаря физико-химическим свойствам (положительная энтальпия образования [1], термостабильность, взрывобезопасность), используется в автомобильных подушках безопасности [2], твердотопливных огнетушителях [3, 4] и т.д. в качестве источника экологически безопасного газообразного азота, который образуется при сжигании смесей на его основе. Однако самоподдерживающееся горение чистого 5-АТ возможно только при высоких давлениях [5, 6], что затрудняет изучение химии его горения современными методами. Термическое разложение конденсированных веществ является частью процесса горения. По этой причине исследование термического разложения 5-АТ представляет огромный интерес, поскольку знание механизма термического разложения таких веществ имеет важное значение для пониманию процессов, происходящих при их горении.

В работах [7–12] изучалось термическое разложение 5-АТ при разных скоростях нагрева и различных давлениях. 5-АТ при атмосферном давлении начинает разлагаться сразу после плавления (~205°C [8]). В зависимости от условий отвода образующихся продуктов (обдув инертным газом или замкнутый объем) 5-АТ может разлагаться как без выделения тепла, так и со значительным экзотермическим эффектом [8, 9]. При комнатной температуре в исходном образце 5-АТ присутствует в основном в имино форме (рис. 1, структура 1), которая при термическом воздействии на образец (плавление или испарение) переходит в амино форму (рис. 1, структуры 2 и 3) [9, 10].

В работах [9, 10] предложен механизм термического разложения 5-АТ с участием таутомерных форм 5-АТ и образования из них газовых (HN_3 , N_2 , NH_2CN , NH_3 , HCN) и конденсированных (меламин (рис. 1, структура 4) и его формы) продуктов разложения. Согласно схеме, основанной на квантово-химических расчетах, образование HN_3 может быть связано с фрагментацией как имино-(реакция (I)), так и амино-(реакции (II) и (III)) изомерных форм молекул 5-АТ. Разложение 5-АТ с образованием N_2 может иметь место только у амино-(реакции (IV)) для 1-Н-изомера амино-формы таутомерных форм молекул 5-АТ.



В работе [9] методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии (диапазон масс от 14 до 44) было показано, что основным продуктом термического разложения 5-АТ (в герметичной ампуле)

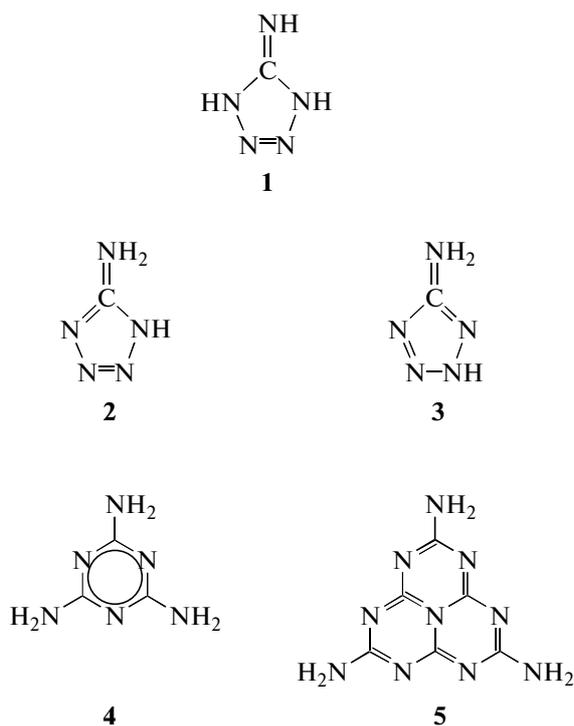


Рис. 1. Структурные формулы веществ: **1** – имино форма 5-АТ; **2** – 1-Н-изомер amino-формы 5-АТ; **3** – 2-Н изомер amino-формы 5-АТ; **4** – меламина; **5** – мелем.

является HN_3 . Также были обнаружены N_2 и NH_3 . В работе [8] установлено, что в потоке аргона при давлении ~ 1 атм и высоких скоростях (~ 100 град/с) нагрева, больших по сравнению с использованными в [9] (~ 10 град/мин), HN_3 появляется при разложении 5-АТ при температуре $\sim 210^\circ\text{C}$. При температуре $\sim 260^\circ\text{C}$ в газовой фазе был зарегистрирован NH_2CN . При еще более высокой температуре был обнаружен NH_3 в малых концентрациях по сравнению с HN_3 и NH_2CN .

Разложение 5-АТ, согласно работам [7–10] происходит по двум параллельным путям. Первый путь описывается реакцией: $5\text{-АТ} \rightarrow \text{HN}_3 + \text{NH}_2\text{CN}$ протекающей с одновременным разрывом двух связей в кольце тетразола. Энергия активации такой реакции рассчитана в работе [13] и составила ~ 200 кДж/моль. Второй путь распада amino-формы молекулы 5-АТ ($5\text{-АТ} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CH}_3\text{N}_3$) связан с разрывом тетразольного кольца и образованием промежуточной структуры, от которой отрывается молекула азота. Образование этого промежуточного состояния (открытое тетразольное кольцо), как показывают расчеты, проведенные в работе [14], является наиболее важной стадией, контролирующей скорость всего термического разложения 5-АТ. Значение энергии активации реакции образования такого промежу-

точного состояния, полученное квантово-химическим расчетом, равно 99.5 кДж/моль [14].

В работах [15–17] проводится аналогия между термическим разложением и фрагментацией молекулы 5-АТ в масс-спектрометрических исследованиях под действием электронного удара, где имеют место перечисленные выше пути распада.

В работах [9, 10] методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии при скорости нагрева $0.63\text{--}60$ град/мин были обнаружены две стадии термического разложения 5-АТ. В первой стадии разложения в области температур $207\text{--}337^\circ\text{C}$ терялось $\sim 50\%$ начальной массы образца. Пики поглощения, характерные для тетразольного кольца, полностью исчезали на этом этапе. Таким образом, можно предположить, что при степени разложения более $0,5$ происходят реакции только с участием вторичных продуктов распада 5-АТ, образовавшихся в конденсированной фазе. Зависимость энергии активации (E_a) процесса разложения 5-АТ от степени разложения (x) имеет убывающий характер [10]. Кинетические параметры первой стадии термического разложения 5-АТ, полученные тремя различными способами обработки экспериментальных данных [10] близки между собой и составили $\sim E_a = 147 \pm 10$ кДж/моль, $\log k_0 = 13.1 \pm 1.0$ [c^{-1}].

Таким образом, анализ литературных данных показал, что при исследовании кинетики термического разложения 5-АТ, включая расчет энергии активации, количественный анализ продуктов, образующихся при его распаде по различным и одновременно протекающим путям, не проводился.

Цель данной работы – исследование кинетики и механизма первичных стадий термического разложения 5-АТ с помощью динамического масс-спектрометрического термического анализа, включающее количественное определение состава продуктов термического разложения и определение кинетических параметров первичных стадий этого процесса при скоростях нагрева более высоких, чем в ранее выполненной работе [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование состава продуктов и кинетики термического разложения 5-АТ проводили методом динамического масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА) с использованием молекулярно-пучковой системы отбора пробы [18, 19]. Его преимуществом перед другими методами исследования является возможность определения кинетических параметров процесса разложения конденсированных веществ с одновременной идентификацией образующихся газообразных продуктов. Способ ввода пробы в режиме молекулярного пучка позволяет отбирать как стабильные, так и лабильные вещества (активные частицы, атомы

и радикалы, пары труднолетучих веществ), а также исключает попадание в анализатор веществ, образующихся в ходе возможных гетерогенных реакций продуктов распада на горячих стенках зонда. В качестве анализатора использовали времяпролетный масс-спектрометр МСХ-4 (г. Сумы, СССР) с разрешающей способностью по массам ~ 70 в диапазоне измеряемых в данной работе масс от 1 до 150 а.е.м. Масс-спектрометр работал в режиме внешнего запуска с частотой 10 кГц, энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ.

Порошок 5-АТ, используемый в экспериментах, получали из моногидрата 5-аминотетразола путем сушки [20] при температуре 110°C в течение 24 ч. Термическое разложение 5-АТ проводили в проточном реакторе в токе аргона при давлении 1 атм. Реактор представлял собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 1 см. Было проведено две серии экспериментов, отличающихся способом нанесения образца на нагреватель. В первой серии в качестве нагревателя использовали вольфрамовую пластину (вариант 1) с размерами 0.1 мм \times 2 мм \times 20 мм, расположенную внутри проточного реактора аналогично [18]. Раствор 5-АТ в этиловом спирте наносили на боковые поверхности центральной части пластины. После испарения спирта масса нанесенного образца составляла около 1–1.2 мг. Отсутствие воды в исследуемых образцах контролировали масс-спектрометрическим методом при проведении эксперимента по измерению интенсивности массового пика с $m/e = 18$ (H₂O).

Во второй серии экспериментов нагреватель представлял собой лодочку из танталовой фольги (вариант 2) объемом $\sim 0,037$ см³, внутрь которой образец 5-АТ помещали в виде порошка. Размер кристаллов в порошке составлял порядка 20 мкм, масса навески ~ 1 мг, насыпная плотность порошка 0.2 г/см³. В этом случае эксперименты по термическому разложению 5-АТ проводили в двух вариантах: 1) масс-спектрометрические измерения, 2) измерения температуры в продуктах разложения в газовой фазе с помощью термопары. Следует отметить, что последние эксперименты носили качественный характер и проводились с целью контроля процесса воспламенения 5-АТ при его термическом разложении. Результаты этих экспериментов не использовали для расчета кинетических параметров термического разложения из-за недостаточно корректного измерения температуры образца при высоких темпах нагрева (плохой тепловой контакт насыпного порошка 5-АТ и подложки). Вольфрам-рениевую термопару диаметром 30 мкм располагали в газовой фазе на расстоянии 1 мм от поверхности образца.

Вольфрамовую пластину (вариант 1) и танталовую лодочку (вариант 2) в реакторе нагревали с помощью электрического тока. Скорость линей-

ного нагрева в экспериментах варьировали от 50 до 275 град/с. Температуру нагревателя измеряли с помощью хромель-копелевой термопары диаметром 50 мкм, приваренной к его центральной части. Поток газа-носителя аргона в реакторе составлял 5 см³/с (н.у.). В большинстве экспериментов начальная температура образца 5-АТ составляла ~ 150 – 200 °C за счет обдува нагретым до этой температуры газом-носителем. Обычно образец находился при повышенной температуре, но не превышающей температуру его плавления, около 10–30 с. Продукты разложения 5-АТ отбирали кварцевым зондом с внутренним углом раствора конуса 40° и диаметром входного отверстия 70 мкм, расположенного на расстоянии ~ 2 – 3 мм от нагревателя. Для избежания забивания отверстия зонда конденсирующимися продуктами разложения 5-АТ кончик зонда нагревали до температуры ~ 300 °C с помощью нагреваемой электрическим током проволоки, намотанной на кончик зонда [21].

Основной принцип метода ДМСТА заключается в том, что регистрируемые с его помощью интенсивности пиков (I_i) в масс-спектре пробы, отобранной на выходе из реактора, прямо пропорциональны скоростям образования соответствующих продуктов разложения (w_i):

$$w_i = W_{\text{Ar}} \frac{I_i}{I_{\text{Ar}} A_i} \frac{1}{A_i}, \quad (1)$$

где A_i – калибровочный коэффициент; I_{Ar} , W_{Ar} – интенсивность массового пика аргона и объемная скорость потока аргона [19].

Одновременное измерение зависимости температуры образца и интенсивностей пиков масс продуктов разложения от времени позволяет исследовать кинетику разложения. Скорость образования продукта разложения в предположении реакции первого порядка имеет вид:

$$w = \frac{dx}{dt} = k(1 - x), \quad (2)$$

где x – доля соответствующего продукта, образовавшегося к моменту времени t , которая определялась как

$$x(t) = \frac{\int_0^t I_i dt}{\int_0^\infty I_i dt}, \quad (3)$$

k – константа скорости реакции:

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT). \quad (4)$$

Обработка экспериментальных зависимостей интенсивностей пиков масс, соответствующих i -му продукту в аррениусовских координатах позволяет определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции, по которой образуется данный продукт.

Для идентификации продуктов разложения были использованы индивидуальные масс-спектры веществ, полученные из калибровочных экс-

Таблица 1. Усредненный масс-спектр продуктов термического разложения 5-АТ в момент максимума интенсивности массового пика 28 в сравнении с литературными данными (вариант 1)

<i>m/e</i>	14	15	16	17	26	27	28	29	30	42	43	44
<i>I</i> , %*	5.2	5.7	12.9	14.8	3.1	16.4	100	7.2	3.0	17.6	71.0	8.2
<i>I</i> , % [9]	1.7	24.2	2.2	5.5	1.7	3.8	100	27.7	1.9	16.8	100	4.2

* Данные настоящей работы.

периментов (NH_3 , HCN , NH_2CN и N_2), и масс-спектры, взятые из базы данных [22] (HN_3 , 5-АТ и меламина). Для расчета мольных долей продуктов разложения использовали калибровочные коэффициенты по индивидуальным веществам. Для HN_3 , меламина и паров 5-АТ калибровочные коэффициенты были рассчитаны из уравнения материального баланса. В калибровочных экспериментах газообразные продукты вводили в поток газа-носителя в количестве 10%. Калибровку по NH_2CN проводили путем испарения его из кристаллического вещества (Супамид 99%, Aldrich, CAS Number 420-04-2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментах были измерены интенсивности 17 массовых пиков в диапазоне *m/e* от 2 до 126, которые были нормированы на максимальную интенсивность пика *m/e* = 28 (табл. 1 и 2). В табл. 1 приведены усредненный масс-спектр продуктов термического разложения 5-АТ, полученный в момент максимума интенсивности массового пика 28, а также для сравнения литературные данные [9]. Соотношение между интенсивностями большинства массовых пиков, полученных в данной работе и в [9], сильно различаются. Это вероятней всего связано с разными методиками эксперимента (разложение в закрытой ампуле в работе [9] и в проточном реакторе в нашем случае), что приводит к образованию различных продуктов разложения и соответственно к различным масс-спектрам. Однако пики с *m/e* = 28 и 43 остаются самыми интенсивными в масс-спектре. В табл. 2 приведены зарегистрированные в нашей работе интенсивности пиков масс, которые не измерялись в работе [9]. Массовые пики 85 и 126 соответствуют парам 5-АТ и меламину, а пики масс 41, 55 и 57 вероятней всего связаны с ча-

Таблица 2. Интенсивности пиков с *m/e* = 41, 55, 57, 85, 126 в усредненном масс-спектре продуктов термического разложения 5-АТ, нормированные на интенсивность пика *m/e* = 28 в момент его максимума (вариант 1)

<i>m/e</i>	41	55	57	85	126
<i>I</i> , %	19.3	6.4	12.5	7.1	15.9

стицей нитрилимидина (CH_3N_3 , структурная формула $\text{NH}_2-\text{C}=\text{N}^+=\text{NH}$) [9, 17], которая может образоваться из молекулы 5-АТ в результате отщепления от нее N_2 .

Всего было идентифицировано семь продуктов, образующихся при термическом разложении 5-АТ: HN_3 , N_2 , NH_2CN , HCN , NH_3 , меламина и пары 5-АТ. Аналогичные продукты методом ИК-спектроскопии были идентифицированы в работах [7, 8] при скорости нагрева образца 100 град/с. Однако в этих работах не проводилось изучение кинетики разложения в условиях высоких скоростей нагрева.

Типичная зависимость от времени интенсивностей массовых пиков продуктов разложения 5-АТ (вариант 1) при скорости нагрева ~135 град/с и $T_0 \sim 155^\circ\text{C}$ приведена на рис. 2. Интенсивности массовых пиков на рисунке представлены с вычетом вкладов в них интенсивностей осколочных пиков от других продуктов. Начало образования продуктов разложения 5-АТ наблюдается при температуре, превышающей температуру плавления 5-АТ, причем первым регистрируемым продуктом является HN_3 . На этой стадии образуются также N_2 , NH_2CN и HCN и пары 5-АТ. Образование меламина начинается при температуре 305°C (350°C [8]). При температуре выше 400°C наблюдается второй максимум образования продуктов N_2 , NH_2CN , HCN , в то время как пары 5-АТ при этой температуре уже не детектируются. Таким образом, можно предположить, что первый максимум связан с разложением 5-АТ, а второй - с реакциями с участием только вторичных продуктов разложения 5-АТ.

Зависимости интенсивности массового пика с *m/e* = 28 (без учета вкладов от других продуктов) от времени при разных скоростях нагрева представлены на рис. 3. Зависимости, как было показано выше, имеют два максимума. Нагрев образца проводился до различных конечных температур (от 360 до 620°C). В том случае, когда конечная температура не превышала 500°C (скорости нагрева ниже 100 град/с) второй максимум становился не ярко выраженным или не наблюдался совсем. Для зависимостей интенсивностей массовых пиков 17, 27 и 42 от времени наблюдались аналогичные закономерности. Таким образом, можно предположить, что в первой стадии термического

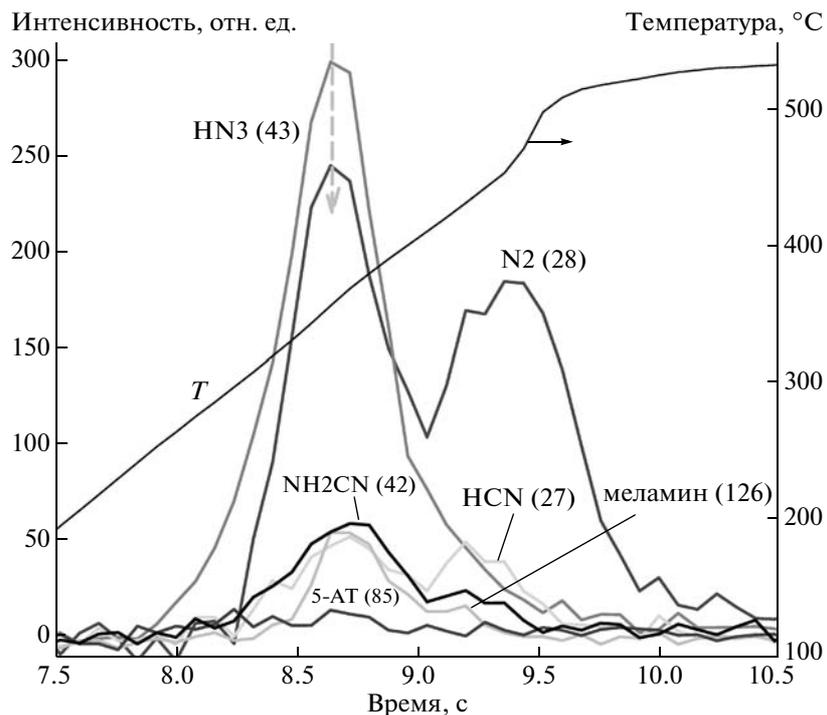


Рис. 2. Типичные зависимости интенсивностей массовых пиков продуктов разложения 5-АТ и температуры от времени. Скорость нагрева ~135 град/с, $T_0 \sim 155^\circ\text{C}$, вариант 1.

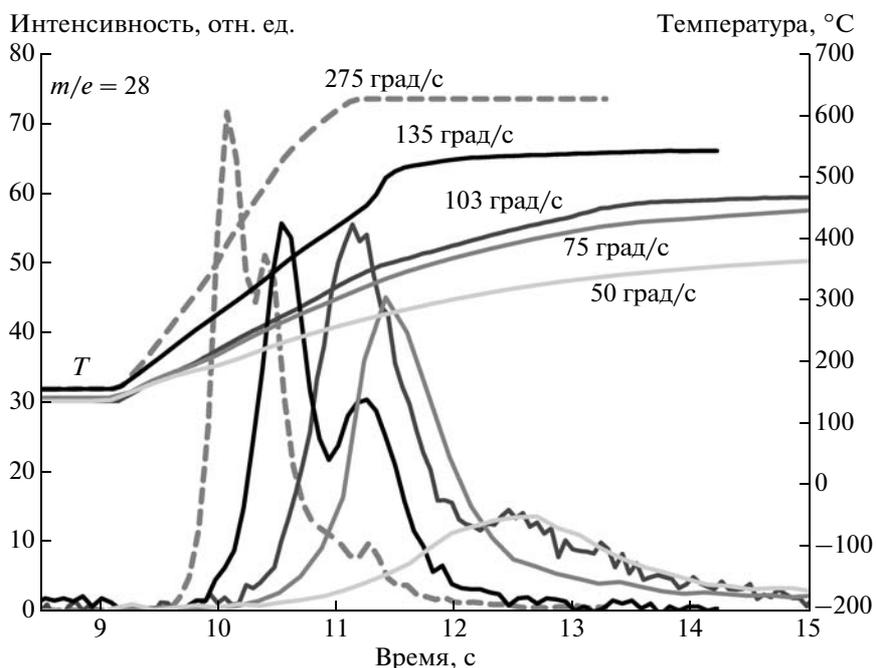


Рис. 3. Зависимость интенсивности пика $m/e = 28$ от времени при разной скорости нагрева 5-АТ (вариант 1).

разложения образца 5-АТ ($T < 500^\circ\text{C}$) вероятней всего образуются вторичные продукты распада 5-АТ, которые являются термостойкими веществами (например, мелем (рис. 1, структура 5) [10]). При температурах менее 500°C эти вещества не

поступают в газовую фазу (остаются в конденсированной фазе на подложке) и могут существенно изменять элементный состав образующихся продуктов на первой стадии разложения 5-АТ по сравнению с начальным.

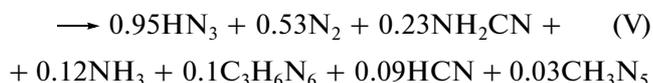
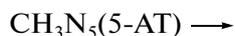
Таблица 3. Состав продуктов (в мол. долях) термического разложения 5-АТ в момент максимальной интенсивности пика азота ($m/e = 28$) при различных скоростях нагрева и начальных температурах (вариант 1)

dT/dt , град/с	T_0 , °С	HN_3	N_2	NH_2CN	HCN	NH_3	пары 5-АТ
75	195	0.49	0.20	0.05	0.09	0.08	0.09
110	200	0.50	0.29	0.04	0.06	0.04	0.07
135	155	0.48	0.27	0.12	0.04	0.06	0.01
260	150	0.47	0.28	0.05	0.08	0.08	0.04
275	160	0.50	0.24	0.08	0.07	0.07	0.04
Среднее значение		0.48 ± 0.02	0.25 ± 0.05	0.07 ± 0.05	0.07 ± 0.03	0.06 ± 0.03	0.05 ± 0.04

Пик массы 43 (HN_3) при разных скоростях нагрева во всех экспериментах имел только один максимум, совпадающий с первым максимумом интенсивности пика $m/e = 28$. Таким образом, наблюдаемая в экспериментах стадийность при термическом разложении 5-АТ связана на первом этапе с распадом 5-АТ, а на втором этапе – с реакциями с участием только вторичных продуктов.

Состав продуктов термического разложения 5-АТ без учета меламина (в момент времени достижения первого максимума интенсивности пика $m/e = 28$) при разной скорости нагрева вещества и различной начальной температуре приведен в табл. 3 (вариант 1). Основные продукты – это HN_3 и N_2 . Видно, что их количество составляет ~0.75 мол. доли от всех газообразных продуктов и практически не зависит от скорости нагрева вещества. Для остальных продуктов (NH_2CN , HCN , NH_3 , пары 5-АТ), наблюдается разброс концентраций этих веществ, который вероятно связан с различной степенью протекания реакций в конденсированной фазе с участием NH_2CN (полимеризация, распад и др.) Меламин регистрировался не во всех экспериментах.

Брутто-уравнение реакции термического разложения 5-АТ с учетом меламина ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) приведено ниже (V) ($T \sim 355^\circ\text{C}$, скорость нагрева ~135 град/с).



Содержание элементов в газообразных продуктах разложения 5-АТ, образующихся на первой стадии, соответствует брутто-формуле $\text{C}_{0.65}\text{H}_{2.55}\text{N}_{5.33}$. Отклонение материального баланса от начального максимально для С и составляет 35%; для Н и N – 15 и 11% соответственно. Причина плохого выполнения материального баланса по элементам, вероятно связана, как это было сказано ранее, с образованием в конденсированной фазе термоустойчивых соединений (предположительно меламина – $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{10}$), остающихся на подложке

испарителя. В соответствии с брутто-формулой конденсированного остатка ($\text{C}_n\text{H}_{1.29n}\text{N}_{1.97n}$), рассчитанная по составу газовой фазы, соотношение между элементами С/Н/Н равно 1:1.29:1.91 и в пределах 30%-ой погрешности близко к соотношению для меламина 1:1:1.67.

При скорости нагрева больше 160 град/с разложение 5-АТ (вариант 2) протекало с кратковременным воспламенением газообразных продуктов (яркая вспышка красного цвета длительностью менее 0.04 с – результат видеосъемки). Такое поведение вероятней всего связано с накоплением азидов водорода в слабо продуваемой кювете с последующим его экзотермическим разложением. Температура в газовой фазе на расстоянии ~1–2 мм от образца в момент вспышки изменялась от 300 до ~1000°С. При масс-спектрометрических измерениях во время вспышки в газовой фазе, о которой также можно судить по резкому изменению температуры нагревателя (рис. 4) в момент достижения температуры ~335°С, наблюдалось интенсивное образование продуктов с массами 17 (NH_3), 27 (HCN), 28 (N_2), 41 (осколочный ион HCN_2^+ от CH_3N_3) и 42 (NH_2CN). Рост перечисленных выше пиков связан с дополнительным нагревом подложки и образца за счет экзотермического разложения в газовой фазе образовавшегося азидов водорода. Изменение интенсивности пика 28 (N_2) было значительным, при этом интенсивность пика массы 43 (HN_3) уменьшалась (рис. 4). Термическое разложение азидов водорода протекает по брутто-реакции [23]:



Состав газовых продуктов до вспышки и в момент вспышки, нормированный на 1 моль, при различных температурах в газовой фазе представлен в табл. 4. Видно, что в момент вспышки образовалось 0.3 мол. доли азота и 0.08 – аммиака. Соотношение между образовавшимся из азидов водорода количеством N_2 и NH_3 составило ~3.8, что близко к соотношению $\text{N}_2/\text{NH}_3 = 4$ в продуктах реакции (VI).

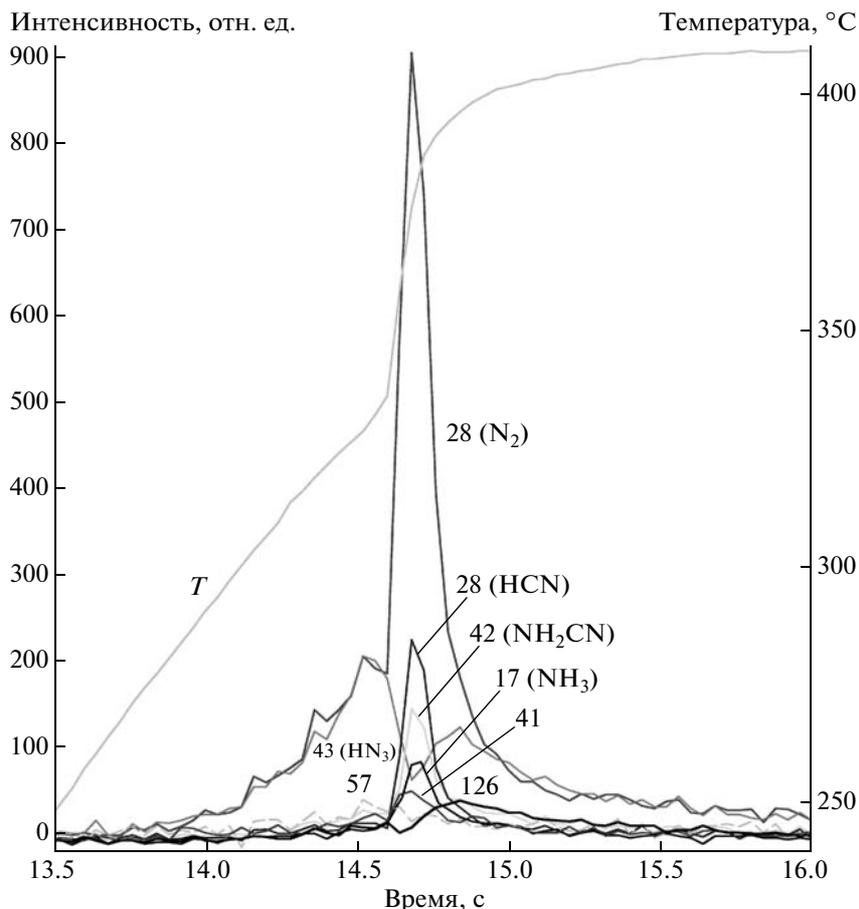


Рис. 4. Зависимость интенсивностей массовых пиков продуктов разложения 5-АТ со вспышкой. Скорость нагрева 157град/с (вариант 2).

Таким образом, показано, что азид водорода, образующийся при термическом разложении 5-АТ, разлагается с выделением тепла, которое, в свою очередь, интенсифицирует разложение исходного образца. Выделение тепла не связано с горением навески 5-АТ, так как в данных условиях вещество самостоятельно не горит. Вероятно, такой процесс может реализоваться при самоподдерживающемся горении 5-АТ при высоких давлениях.

Расчет кинетических параметров первичных стадий термического разложения 5-АТ

Разложение молекулы 5-АТ может протекать по двум путям с образованием HN_3 (реакции (I), (II) и (III)) и N_2 (реакция (IV)).

Типичная зависимость интенсивностей массовых пиков продуктов разложения 5-АТ NH_2CN и HN_3 от времени представлена на рис. 5. Для удобства сравнения на рисунке пунктирной линией изображена интенсивность пика $m/e = 42$ (NH_2CN), увеличенная до интенсивности пика $m/e = 43$

(HN_3) в максимуме. Начало роста и время достижения максимумов интенсивностей массовых пиков NH_2CN и HN_3 удовлетворительно совпадают при скорости нагрева до 160 град/с. Сходное поведение массовых пиков HN_3 и NH_2CN связано с протеканием реакции (I), (II) или (III).

Согласно этой реакции, образование продуктов разложения происходит в одинаковых количествах. Однако в эксперименте мольная доля HN_3 превышает мольную долю NH_2CN в 4–10 раз. Такое несоответствие может быть связано с тем, что NH_2CN участвует во вторичных реакциях в конденсированной фазе [7, 9, 10].

Таблица 4. Температура газовой фазы и состав газовых продуктов (в мол. долях) при термическом разложении 5-АТ до и после момента вспышки (вариант 2)

$T, ^\circ\text{C}$	HN_3	N_2	HCN	NH_3	NH_2CN
~330	0.73	0.27	—	—	—
~1000	0.09	0.57	0.19	0.08	0.07

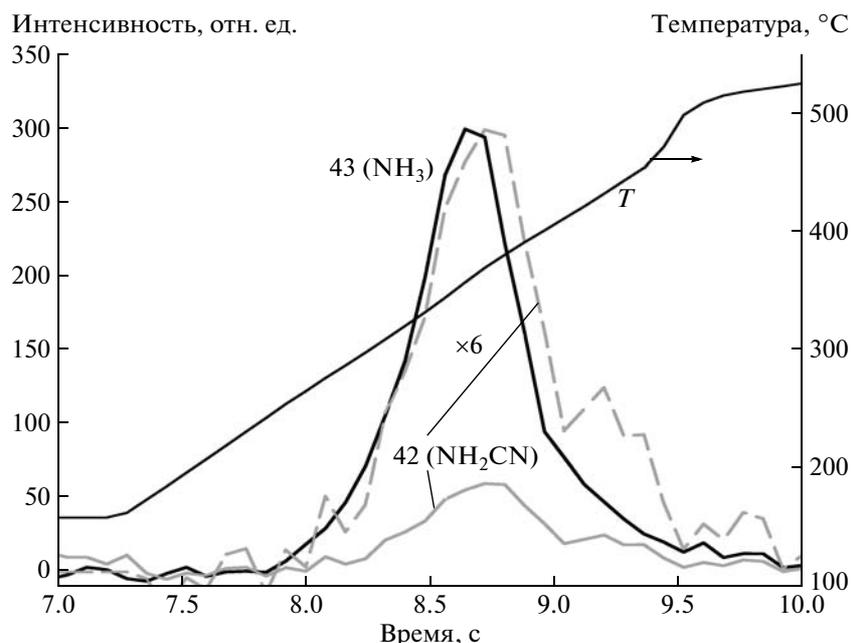


Рис. 5. Зависимость интенсивностей пиков $m/e = 42$ (NH_2CN) и 43 (NH_3) продуктов разложения 5-АТ от времени (с учетом вкладов в эти пики других веществ). Увеличенная интенсивность пика $m/e = 42$ (NH_2CN) обозначена пунктирной линией. Скорость нагрева 135 град/с, начальная температура образца 155°C, вариант 1.

Расчет константы скорости реакции термического разложения 5-АТ для первого пути проводился по профилю концентрации каждого компонента (HN_3 и NH_2CN), образующегося в данной реакции, для второго пути — только по N_2 .

Зависимость $\log\left(\frac{dx}{dt} \frac{1}{1-x}\right)$ от $1/T$ для константы скорости образования каждого из этих продуктов имеет линейный вид при $0 < x < 0.5$ (рис. 6), что характеризует реакцию их образования как реакцию первого порядка, аналогично данным [9, 10].

В табл. 5 представлены значения E_a и $\log k_0$ константы скорости реакции термического разложения 5-АТ для двух разных путей его распада в сравнении с литературными данными [10]. Расчет проводился для степени превращения вещества (степени образования продукта) $x < 0.5$, в диапазоне температур 205–380°C, где вероятней всего протекают первичные реакции разложения 5-АТ, а вторичные оказывают слабое влияние на скорость образования продуктов разложения. Кинетические параметры константы скорости термического распада 5-АТ по первому пути, рассчитанные из скоростей образования HN_3 и NH_2CN , близки между собой. Среднее значение энергии активации и логарифма предэкспонента константы скорости распада 5-АТ по первому пути ($\text{CH}_3\text{N}_5 \rightarrow \text{HN}_3 + \text{NH}_2\text{CN}$) составило 107.2 ± 12 кДж/моль и $\log k_0 = 9.2 \pm 1.2$ с⁻¹, а по второму ($\text{CH}_3\text{N}_5 \rightarrow \text{N}_2 + \text{CH}_3\text{N}_3$) — 132.2 ± 5.1 кДж/моль и

$\log k_0 = 11.7 \pm 0.8$ с⁻¹. Рассчитанные нами кинетические параметры (E_0 и $\log k_0$) разложения 5-АТ по первому пути меньше, чем в [10]. Согласно предложенному в работе [9] механизму термического разложения 5-АТ, распад имино-формы 5-АТ, которая преобладает при температурах ниже температуры плавления, протекает через разрыв тетразольного кольца с образованием HN_3 и NH_2CN (1-ый путь). При плавлении/испарении имино-форма 5-АТ переходит в аминок форму [9], которая распадается также путем разрыва тетразольного кольца с образованием N_2 . Таким образом, можно предположить, что при разложении 5-АТ при низких скоростях нагрева [9, 10] и при температурах выше температуры плавления, константа скорости разложения 5-АТ должна определяться параметрами разложения аминок-формы по 2-му пути с образованием N_2 . Это предположение не противоречит тому факту, что кинетические параметры (2-ой путь), полученные в данной работе ($E_a = 132.2 \pm 5.1$ кДж/моль, $\log k_0 = 11.7 \pm 0.8$ с⁻¹), близки к литературным данным [10] ($E_a = 147.0 \pm 10.0$ кДж/моль, $\log k_0 = 13.1 \pm 1.0$ с⁻¹). Таким образом, термическое разложение 5-АТ при высоких скоростях нагрева с одновременной регистрацией образующихся продуктов распада позволило выделить два пути разложения 5-АТ и определить их кинетические параметры. На рис. 6 в аррениусовских координатах приведены значения константы скорости термического разложения 5-АТ, рассчитанные для двух различных путей его

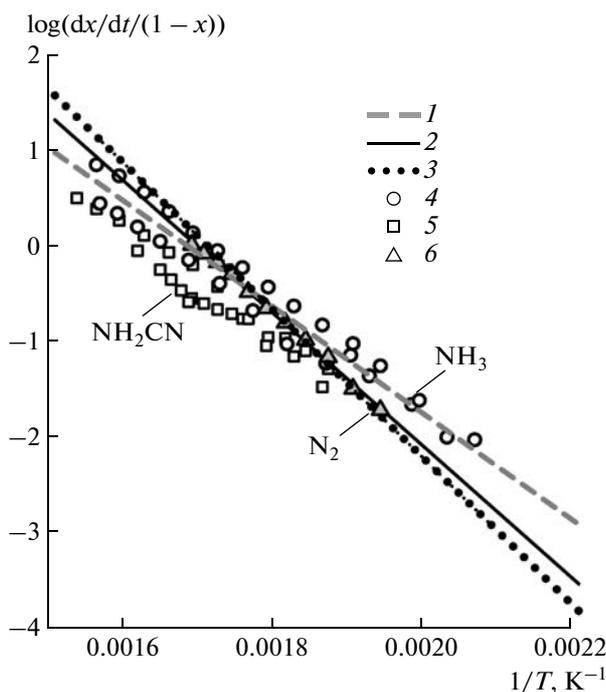


Рис. 6. Температурные зависимости константы скорости термического разложения 5-АТ в аррениусовских координатах: 1 – среднее значение константы скорости реакции распада по 1-му пути ($\text{CH}_3\text{N}_5 \rightarrow \text{HN}_3 + \text{NH}_2\text{CN}$) (данная работа); 2 – то же для 2-го пути ($\text{CH}_3\text{N}_5 \rightarrow \text{N}_2 + \text{CH}_3\text{N}_3$) (данная работа); 3 – данные работы [10]; 4, 5, 6 – значения константы скорости реакции термического разложения 5-АТ, рассчитанные по профилям концентрации следующих компонент: HN_3 (4), NH_2CN (5), N_2 (6).

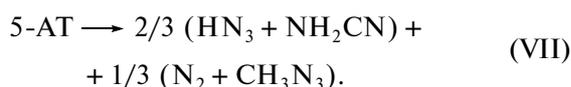
распада, в сравнении с литературными данными [10]. Значение энергии активации, полученное в данной работе для 1-го пути (107.2 ± 12.0 кДж/моль), близко к величине (99.5 кДж/моль), полученной в работе [14]. Оно равно энергии, необходимой для разрыва тетразольного кольца 5-АТ, и существенно отличается от величины, полученной в работе [13] – 200 кДж/моль. Таким образом, можно полагать, что образование HN_3 и NH_2CN (1-ый путь) не происходит путем одновременного разрыва двух связей в тетразольном кольце, как это рассмотрено в работе [13], а протекает согласно механизму

Таблица 5. Значения E_a и $\log k_0$ константы скорости реакции термического разложения 5-АТ (для двух разных путей распада) в сравнении с литературными данными

Вариант расчета	Продукт	E_a , кДж/моль	$\log k_0$ [с ⁻¹]
1 путь	HN_3	108.6 ± 8.7	9.5 ± 0.9
	NH_2CN	105.7 ± 11.2	8.9 ± 0.9
2 путь [10]	N_2	132.2 ± 5.1	11.7 ± 0.8
	–	147.0 ± 10	13.1 ± 1.0

[9] по пути разрыва тетразольного кольца иминоформы 5-АТ с последующим отрывом HN_3 .

Путь, по которому идет разложение 5-АТ, определяется его таутомерной формой. Используя соотношение между концентрациями HN_3 и N_2 (2:1, табл. 3) в продуктах разложения 5-АТ, которые образуются по двум путям разложения, можно оценить соотношение между концентрациями таутомерных форм в образце 5-АТ (иминоформы в 2 раза больше, чем аминамины) и, соответственно, соотношение между двумя путями разложения 5-АТ в условиях высокого темпа нагрева вещества:



ВЫВОДЫ

Методом динамического масс-спектрометрического термического анализа с использованием молекулярно-пучковой системы отбора пробы количественно определен состав продуктов и изучена кинетика термического разложения 5-АТ в конденсированной фазе при высоких скоростях нагрева (~ 100 град/с). Идентифицировано 7 продуктов, образующихся при термическом разложении 5-АТ: HN_3 , N_2 , NH_2CN , HCN , NH_3 , меламина и пары 5-АТ. Выделены два пути разложения 5-АТ с образованием HN_3 и NH_2CN (1-ый путь) и N_2 и CH_3N_3 (2-ой путь). Для каждого пути определены кинетические параметры – энергии активации и константы скорости термического разложения 5-АТ.

Показано, что азид водорода, образующийся при определенных условиях термического разложения 5-АТ, разлагается с выделением тепла, которое в свою очередь интенсифицирует разложение исходного образца. Такой процесс может реализовываться при самоподдерживающемся горении 5-АТ при повышенных давлениях.

Полученные данные могут быть использованы для дальнейшего улучшения детального кинетического механизма термического разложения и горения тетразольных соединений.

Работа выполнена при частичной поддержке Исследовательского офиса армии США (грант № W911NF-05-1-0549).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козыро А.А., Смирский В.В., Красулин А.П. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 656.
2. Neider J.B., Black R.E III, Lynch R.D. et al. // JANNAF 1998. Propulsion Conference. V II. Cleveland, OH, 1998. P. 77.
3. Fallis S., Reed R., Lu Y.-C. et al. // Proc. Halon Options Technical Working Conference. Gaithersburg, USA: Nation. Inst. Stand. Techn., 2000. P. 361.

4. *Wierenga P.H., Holland G.F.* // Proc. Halon Options Technical Working Conference. Gaithersburg, USA: Nation. Inst. Stand. Techn., 1999. P. 453.
5. *Лесникович А.И., Свиридов В.В., Гапоник П.Н. и др.* // ДАН БССР. 1985. Т. 29. №3. С. 824.
6. *Фогельзанг А.Е., Егоршев В.Ю., Синдицкий В.П. и др.* // Матер. IX всесоюз. симп. по горению и взрыву. Черногловка: ИХФ АН СССР, 1989. С. 3.
7. *Brill T.B., Ramanathan H.* // Combust. Flame. 2000. V. 122. P. 165.
8. *Oyumi G.Y., Brill T.B.* // Combust Flame. 1991. V. 83. P. 345.
9. *Levchik S.V., Ivashkevich O.A., Balabanovich A.I. et al.* // Termochim. Acta. 1992. V. 207. P. 115.
10. *Lesnikovich A.I., Ivashkevich O.A., Levchik S.V. et al.* // Termochim. Acta. 2002. V. 388. P. 233.
11. *Brill T.B.* // Prog. Energy Combust. Sci. 1992. V. 18. P. 91.
12. *Cronin J.T., Brill T.B.* // Appl. Spectrosc. 1987. V. 41. № 7. P. 1147.
13. *Jian-Guo Zhang, Li-Na Feng, Shao-Wen Zhang, Tong-Lai Zhang.* // J. Mol. Model. 2008. № 14. P. 403.
14. *Chen Z., Xiao H.* // Int. J. Quant. Chem. 2000. V. 79. P. 350.
15. *Шурухин Ю.В., Клюев Н.А., Грандберг И.И.* // Химия гетероцикл. соединений. 1982. №6. С. 723.
16. *Reimlinger H.* // Chem. Ind. 1972. P. 294.
17. *Brady L.E.* // J. Heterocycl. Chem. 1970. V. 21. P. 1223.
18. *Korobeinichev O.P., Kuibida L.V., Paletsky A.A., Shtakov A.G.* // J. Prop. Power. 1998. V.14. № 6. P. 991.
19. *О.П. Коробейничев.* // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23. № 5. С. 64.
20. Pat. 5594146 USA, 1997.
21. *Tereshenko A.G., Korobeinichev O.P., Paletsky A.A. et al.* // Proc. 8th Int. Workshop Combustion and Propulsion. Arzago d'Adda (BG) Italy: grafiche g.s.s., 2002. P. 15.
22. NIST Chemical Webbook – <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
23. *Розенберг А.С., Арсеньев Ю.Н., Воронков В.Г.* // Физика горения и взрыва. 1970. Т. 6. № 3. С. 302.