

8. Вакутин А.Г., Комарова М.В., Комаров В.Ф., Воронцов А.Б., Сакович Г.В. // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 57 – 60.
9. М.Ф. Гоголя, М.Н. Махов, М.А. Бражников, А.Ю. Долгобородов, В.А. Архипов и др. // Физика горения и взрыва. – 2008. – Т. 44, № 2. – С. 85 – 100.
10. М.Ф. Гоголя, М.А. Бражников. // Химическая физика – 2010. – Т.29, № 4, С. 33 – 50.
11. Гусаченко Л.К., Зарко В.Е. // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, № 1. – С. 24 – 40.
12. J. Zhi, L. Shu-Fen, Z. Feng-Qi, L. Zi-Ru, Y. Cui-Mei, L. Yang, L. Shang-Wen. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2006. – V. 31, № 2. – P. 139 – 147.
13. Сакович Г.В., Комаров В.Ф. // Ползуновский вестник. – 2007. – №3. – С. 105 – 108.
14. Гусак А.А., Гусак Г.М., Бричикова Е.А. Справочник по высшей математике. Минск.: Тетра Системс, 1999. – 640 с.
15. Уэндланд У. Термические методы анализа / Пер. с англ., под. ред. Степанова В.А. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
16. Математическая статистика / Под ред. Зарубина В.С. – М.: Изд-во МГТУ, 2001. – 424 с.
17. Комарова М.В., Комаров В.Ф. // Труды Всероссийской научно-технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии». Москва. – 2010. – С. 260 – 264.
18. A.Gromov, Yu. Strokov, A. Vorozhtsov, U. Teipel. // Energetic Materials 39<sup>th</sup> Inter. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe. – 2008. – Pp. (P128)
19. Komarova M.V., Komarov V.F. // V International Workshop HEMs-2010. Russia, Biysk. – 2010. – P. 120 – 123.
20. Ягодников Д.А., Андреев Е.А., Воробьев В.С., Глотов О.Г. // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 46 – 55.
21. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии / Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2002. – 154 с.

## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ СОЛЕЙ БИС(НИТРОСЕМИКАРБАЗОН)ГЛИОКСАЛЯ

А.В. Поздняков<sup>1</sup>, В.С. Глухачева<sup>2</sup>, С.Г. Ильясов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»,

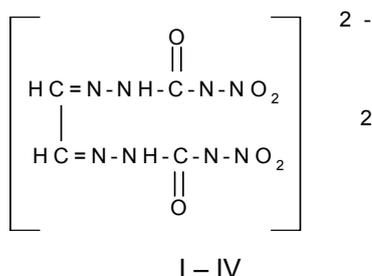
<sup>2</sup> Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий  
отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН).

*Исследован процесс термического разложения гидразиниевой, аммониевой и калиевой солей бис(нитросемикарбазон)глиоксаля. Определены кинетические параметры и предложен вероятный механизм термораспада.*

*Ключевые слова: гидразиниевая, аммониевая и калиевая соли бис(нитросемикарбазон)глиоксаля, механизм термораспада.*

### ВВЕДЕНИЕ

В работе были использованы гидразиниевая, аммониевая и калиевая соли бис(нитросемикарбазон)глиоксаля общей формулы:



где I – гидразиниевая соль ( $M = \text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ ), II – аммониевая соль ( $M = \text{NH}_4^+$ ), III – калиевая соль ( $M = \text{K}^+$ ), IV – индивидуальный нитрамин ( $M = \text{H}^+$ ).

Ранее нами были опубликованы методы синтеза и взрывчатые характеристики данных соединений [1]. В настоящее время соли бис(нитросемикарбазон)глиоксаля (I-III) рассматриваются как компоненты взрывчатых составов и газогенерирующих невзрывчатых зарядов, а также как биологически активные вещества. Закономерен интерес в изучении их термической стойкости и механизме разложения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термическую стойкость производных солей (I – III): исследовали методами термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциально-термического анализа (ДТГ) в поли-термическом режиме, в атмосфере азота при скорости нагрева 10 °С/мин. Было установле-

## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ СОЛЕЙ БИС(НИТРОСЕМИКАРБАЗОН)ГЛИОКСАЛЯ

но, что в интервале температур  $\approx$  до 100 °С происходит потеря массы образцов в количестве от 1 % (соль I) до 9 (соль III) %, сопровождающаяся эндотермическим эффектом, что, очевидно, связано с испарением воды (или других растворителей). В интервале 170-270 °С происходит значительная потеря массы, сопровождающаяся значительным экзотермическим эффектом. Результаты испытаний по методу ДТА приведены в таблице 1.

Энергию активации реакции термического разложения рассчитывали по соотношению:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A (1 - \alpha) \times \exp \left[ -\frac{E}{RT} \right] \quad (1)$$

где  $\alpha$  - степень превращения,  $t$  - время,  $A$  - предэкспонент,  $E$  - энергия активации реакции термического разложения,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $T$  - температура, К. Энергии активации термического разложения для солей I - III приведены в таблице 2.

Таблица 1

Характеристики термического разложения солей I - III

Вещество		Температура начала интенсивного разложения, °С.	Температура, при которой наблюдается максимум скорости, °С.	Температура конца процесса, °С.
I	пик I	168,5	176,3	182,2
I	пик II	256,4	265,0	273,2
II		183,0	200,9	222,1
III		216,3	235,1	262,9

Таблица 2

Энергии активации процесса термического разложения солей I - III и потеря массы

Вещество		Энергия активации, ккал/моль.	Потеря массы, %.		
			Экспериментальная, по ДТА	Теоретическая, по ур. 8.	Теоретическая, по ур. 8 с учетом состава газов и потерь до 100 °С.
I	пик I	45,7	36,30	30,4	32,9
I	пик II	45,8	19,00	15,2*	-
II		29,6	28,80	30,2	36,9
III		21,6	40,17	25,9	50,9

Примечание: \* по ур. 9.

Таблица 3

Результаты испытаний термической стойкости солей I - III (80 °С, 24 час, ампульно-хроматографическая методика)

Вещество	Количество газа, × 100 моль/моль	Состав газа, %.			
		NO	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
I	8,0	отс.	4	3	93
II	0,73	отс.	4	8	88
III	4,4	отс.	4	41	55

Таблица 4

Скорости генерации газообразных продуктов разложения солей I - III при 80 °С

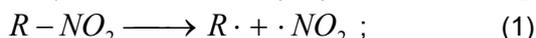
Соединение	Скорость образования, моль газа/моль соли·час.		
	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
I	9,20E-05	7,30E-05	2,29E-03
II	6,60E-06	1,58E-05	3,83E-04
III	3,80E-05	1,16E-04	2,53E-04

Исследования, проведенные в политермическом режиме позволили определить безопасный температурный диапазон для исследования процесса разложения солей I - III в изотермическом режиме: 80 °С (353 К).

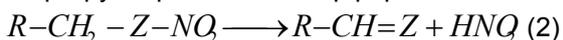
Исследования термической стойкости солей I - III в изотермическом режиме проводили методом ампульной хроматографии в вакууме при соотношении  $m/V = 0,1 \div 0,5$  г/6,5 см<sup>3</sup> в течение 16 – 48 часов. Был продемонстрирован линейный характер степени разложения от времени, типичные результаты испытаний приведены в таблице 3.

Следует отметить, что механизмы термического разложения соединений, содержащих нитрогруппу вообще, и нитраминов в частности, в литературе описаны [2]. В качестве первой лимитирующей стадии они могут включать:

1) гомолитический разрыв связи Z-NO<sub>2</sub>:

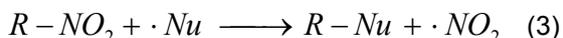


2) реакции переноса атома водорода типа перегруппировки Мак-Лафферти:



где Z = O (нитроэфиры), NR' (нитрамины), CH<sub>2</sub> (нитросоединения);

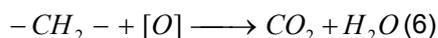
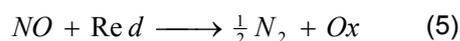
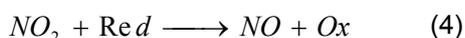
3) реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы, например, при гидролизе:



Для типичных нитраминов наиболее распространенным является направление реакции (1) [2], направление (2) характерно для термораспада первичных нитроалканов (например, [3]), направление (3), строго говоря, нельзя относить к реакциям собственно термораспада, но оно может быть доминирующим при разложении, например, нитроэфиров.

Для всех трех направлений реакции на начальной стадии характерно образование оксида азота (IV) (или азотистой кислоты). В дальнейшем оксид азота (IV) последовательно восстанавливается до оксида азота (II) (с возможным промежуточным восстановлением до азотистой кислоты, направление реакции (2) в этом смысле представляет собой внутримолекулярное восстановление нитрогруппы и до молекулярного азота.

Кислород нитрогруппы при этом расходуется на окисление углеводородного остова молекулы ВВ, что ведет к образованию в продуктах разложения воды и углекислого газа.



В результате, основными газообразными продуктами разложения соединений, содержащих нитрогруппу, в частности нитроаминов, являются молекулярный азот N<sub>2</sub> и углекислый газ CO<sub>2</sub>. Оксид азота NO регистрируется в относительно редких случаях медленного протекания реакции (5) по сравнению с (6) (плохой работы системы стабилизации), еще реже фиксируется оксид азота N<sub>2</sub>O, образующийся при восстановлении димера (NO)<sub>2</sub>, количество обоих оксидов при этом обычно не превышает нескольких процентов. Совершенно неожиданным оказалось, что в составе продуктов разложения соединений I – III (согласно их строения типичных нитраминов) преобладает оксид азота N<sub>2</sub>O (для соединений I и II до 90-95 об. %). В связи с этим стало очевидным, что направления реакций (1-3) для данных соединений не являются преобладающими и необходимо искать какие-то другие объяснения наблюдающимся явлениям. Рассматривались следующие гипотезы.

– Появление оксида азота N<sub>2</sub>O связано с разложением примесей, например, нитрата аммония, в составе продуктов разложения которого преобладает оксид азота N<sub>2</sub>O ввиду невозможности протекания реакций (5, 6). Гипотеза была отвергнута по следующим причинам:

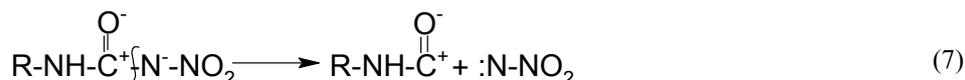
а) на кривых ДТА не обнаружено тепловых эффектов характерных для полиморфных превращений в NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>;

б) после очистки термическая стойкость соли I не улучшилась.

– Механизм разложения солей I – III действительно отличается от общеизвестных (1-3). При этом на первоначальном этапе происходит разрыв связи C – N с образованием интермедиата :N-NO<sub>2</sub>, и в дальнейшем протекает следующая цепная реакция (8), ведущая к образованию оксида азота N<sub>2</sub>O.

Продукт превращения исходных солей I – III, в свою очередь, может декарбоксилироваться по реакции (9), ведущей к образованию углекислого газа. Молекулярный азот генерируется в побочных реакциях более глубокого восстановления бирадикала :N-NO<sub>2</sub>. В таблице 4 приведены скорости генерации соответствующих газов при разложении солей I – III при температуре 80 °С.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ СОЛЕЙ БИС(НИТРОСЕМИКАРБАЗОН)ГЛИОКСАЛЯ



Скорость генерации  $\text{N}_2\text{O}$  меняется антибатно с основностью катиона в солях I – III (с увеличением степени ионности связи азот – катион термическая стойкость соли возрастает). В этом смысле наименее термически стойким в этом ряду будет, вероятно, индивидуальный нитрамин IV. Тот факт, что реакция (8) является первой стадией при термораспаде исследованных солей, подтверждается данными ДТА, например, термораспад соли I в политермическом режиме демонстрирует экзотермический пика с потерей массы  $\approx 36\%$  (теоретически, по реакции (8) выделение 2 молекул  $\text{N}_2\text{O}$  ведет к потере массы в  $30,4\%$ , с учетом выделения других газов в соотношениях, приведенных в таблице 3 потеря массы составляет  $32,9\%$ ).

Скорость реакции декарбонирования (9) (скорость генерации  $\text{CO}_2$ ) напротив изменяется симбатно с основностью катиона (соль IV с увеличением основности катиона декарбонизируется быстрее), что также соответствует общепринятым представлениям.

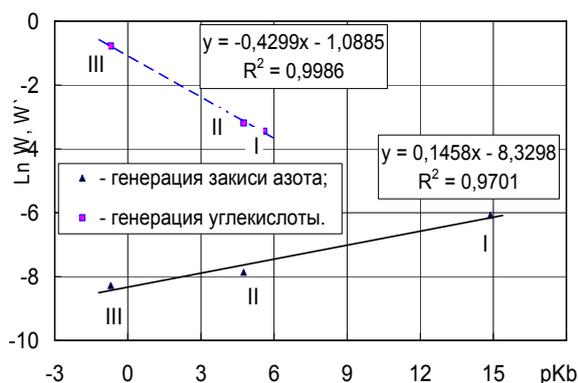


Рисунок 1. Корреляции скоростей генерации азотного оксида и углекислоты с основностью соответствующих катионов

На рис. 1 продемонстрирована хорошая корреляция скоростей генерации азотного оксида  $\text{N}_2\text{O}$  и углекислого газа  $\text{CO}_2$  с константами

основности соответствующих оснований  $pK_b$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (см. таблицу 5) согласно данным [4, 5]

Таблица 5

Константы основности оснований солей I – III

Основание	$pK_b$
$\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$	5,60 [3]
$\text{N}_2\text{H}_6(\text{OH})_2$	14,88 [3]
$\text{NH}_4\text{OH}^*$	4,75 [4]
$\text{KOH}^{**}$	- 0,70 [4]

Примечание: \* кажущаяся. \*\* вычислено по данным [5], исходя из коэффициентов активностей.

Для генерации  $\text{CO}_2$  (учитывая, что  $\text{CO}_2$  образуется во вторичной реакции (9)) скорость его образования нормирована на количество образовавшейся соли (V), практически в качестве нормированной скорости генерации  $\text{CO}_2$  использовалось отношение скоростей образования  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ .

Для вычисления скорости генерации указанных газов могут быть использованы следующие корреляционные соотношения:

$$\ln W_{\text{N}_2\text{O}} = 0,146 pK_b - 8,33 \quad ; \quad (10)$$

$$\ln \left[ \frac{W_{\text{N}_2\text{O}}}{W_{\text{CO}_2}} \right] = - 0,43 pK_b - 1,09 \quad , \quad (11)$$

где  $W_{\text{N}_2\text{O}}$ ,  $W_{\text{CO}_2}$  - скорости генерации оксида азота  $\text{N}_2\text{O}$  и углекислого газа  $\text{CO}_2$  при  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , соответственно (см. таблицу 4).

Тот факт, что для вычисления скоростей генерации оксида азота  $\text{N}_2\text{O}$  и углекислого газа  $\text{CO}_2$  используются константы основности гидразина на разных стадиях не должен удивлять. Реакция протекает с той формой катиона, которая обеспечивает наибольшую скорость, для реакции (8) – это вторая ступень диссоциации соответствующего основания, для реакции (9) – первая.

Отметим также хорошую корреляцию константами основности соответствующих оснований  $pK_b$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (см. таблицу 4) с

энергиями активации реакции (8) солей I – III по данным ДТА (см. таблицу 2 и рис. 2), что также может быть объяснено влиянием степени ионности соли на скорость ее термораспада. Корреляционное уравнение при этом имеет вид:

$$E_8^\# = 22,44 + 1,56 pK_b,$$

где  $E_8^\#$  - энергия активации на стадии (8).

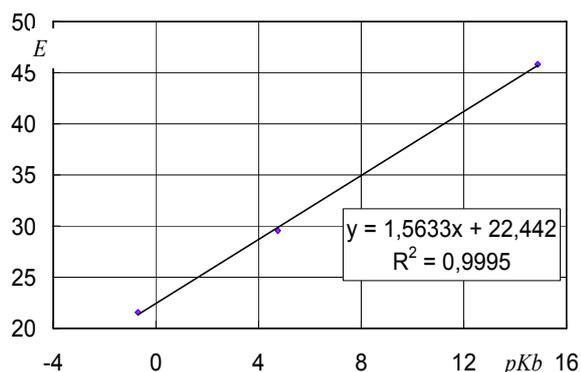


Рисунок 2. Корреляции энергии активации термораспада солей I-III по данным ДТА с основностью соответствующих катионов

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Лимитирующей стадией при термораспаде солей I – III является окисление би-радикалом :N-NO<sub>2</sub> нитраминной группы мочевины в цепной реакции (8), сопровождающейся генерацией N<sub>2</sub>O.

2. Окисленный остаток солей I – III (соль V), в свою очередь, может декарбоксилироваться по реакции (9) с выделением CO<sub>2</sub>.

3. Наблюдаются хорошие корреляции скоростей реакций (8, 9) и энергии активации реакции (8) с основностью катионов солей I – III.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильясов С.Г., Глухачева В.С. // Ползуновский вестник. - № 3, 2008. - С. 51-54.
2. Шу Ю., Корсунский Б.Л., Назин Г.М. // Успехи химии., - 2004. - Т. 73, № 3, - С. 319-335.
3. Дубихин В.В., Назин Г.М., Манелис Г.Б. // Изв. АН СССР. –Серия химиче-ская. – 1971. – № 7. – С. 1554-1556.
4. Греков А.П., Веселов В.Я. Физическая химия гидразина. – Киев: «Наукова дум-ка», 1979 г. –153 с.
5. Справочник химика. Под ред. Б.П. Никольского. – М.-Л.: «Химия», 1964 г. – Т.3 – 281 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ВЭМ С РАЗЛИЧНЫМИ ПАРТИЯМИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ

А.М. Степанов, С.А. Зяблицкий, В.Н. Попок, Б.В. Певченко

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий  
отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН).

*Исследована термическая стойкость составов ВЭМ с наноалюминием марки «Аlex». Показано, что использование наноалюминия в конкретных изделиях гражданского и военного назначения ограничено из-за отсутствия возможности длительного хранения в связи с сильным его каталитическим взаимодействием с остальными компонентами.*

*Ключевые слова: энергетические материалы, наноалюминий, химическая стабильность.*

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие потребителями (военными и гражданскими, [1,2]) выдвинуты на первый план требования чистоты продуктов сгорания, как в плане содержания особо вредных выбросов, так и в плане конденсированных веществ и специального состава газов. Особое внимание уделяется проблемам безопасности ракетных носите-

лей, [3,4,5]. Нитрат аммония рассматривается как один из перспективных компонентов при разработке топливных элементов для различных технических систем с пониженной сигнатурой- с низкой возможностью обнаружения работы таких систем различными средствами диагностики, с одновременным удовлетворением требований пониженного риска [6-10].