

УДК 536.45

Л.Е. Левшенкова, П.А. Постников, Ньейн Чан, А.И. Левшенков, В.П. Синдицкий
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ СОЛЕЙ 5,5'-АЗОТЕТРАЗОЛА С АЗОТИСТЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Получены и идентифицированы соли 5,5'-азотетразола со следующими азотистыми основаниями: аммиак, этилендиамин, гидразин, гидроксиламин, гуанидин, аминогуанидин, триаминагуанидин. В интервале давлений 0.1-20 МПа исследованы закономерности горения полученных солей. Показано влияние химической природы оснований на термическую стойкость и скорость горения солей.

Salts of 5,5'-azotetrazole with ammonia, ethylenediamine, hydrazine, hydroxylamine, guanidine, aminoguanidine, and triaminoguanidine have been synthesized and characterized. In the pressure interval of 0.1-20 MPa, the burning behavior of the synthesized salts has been studied. It has been shown that the chemical nature of the bases affects the thermal stability and burning rates of the salts.

Энергетические материалы с высоким содержанием азота привлекают все большее внимание исследователей в качестве новых и перспективных компонентов взрывчатых композиций, газогенерирующих составов и ракетных топлив. Соли 5,5'-азотетразола (AzT) с металлами известны более 100 лет [1,2], однако в последние годы соли AzT с азотистыми основаниями, содержащие в своем составе значительное количество азота, широко исследуются как перспективные энергетические материалы. В литературе имеются сведения о синтезе солей AzT с широким рядом азотистых оснований [3,4,5], свойства некоторых из синтезированных соединений, даже испытания композиций солей AzT с окислителем – CuO в модельных двигателях [6]. Тем не менее, систематические исследования свойств солей и их баллистических характеристик не проводилось. Цель данной работы – исследование горения солей AzT.

Соли получали по методикам [7], идентифицировали с помощью ИК-спектрофотометрии, элементного анализа, проведен анализ ДСК. Были получены и идентифицированы соли азотетразола со следующими азотистыми основаниями: аммиак, метиламин, этилендиамин, гидразин, гидроксиламин, гуанидин, аминогуанидин, диаминагуанидин, триаминагуанидин.

В данной работе проведены исследования горения полученных солей. Скорость горения определялась в 1.5-литровой бомбе постоянного давления с окнами в интервале давлений 1-200 атм. Результаты представлены в Табл. 1. Распределение температур в волне горения исследовалось с помощью прокатанных на вальцах вольфрам-рениевых термопар толщиной 7 мкм. Характерные температуры приведены в Табл. 2.

По химическому составу исследуемые соли можно разделить на три группы:

- 1) соли азотистых оснований, не содержащих эксплозифорных групп (аммиак, метиламин, этилендиамин, гуанидин);
- 2) соли неорганических азотистых оснований (аммиак, гидразин, гидроксиламин);

3) соли гуанидиновых оснований (гуанидин, аминогуанидин, диаминогуанидин, триаминогуанидин).

Горение всех солей, кроме гидроксиламмониевой соли происходит без светящего пламени и без плавления нихромовой поджигающей спирали, что указывает на неполную реализацию химических реакций эндотермического распада AzT. Измеренные температуры горения солей AzT на 400-600K меньше расчетных (Табл. 2).

Сравнение зависимостей скорости горения от давления для первой группы (Рис. 1) показывает, что введение «балластного» органического фрагмента (хотя и слабо влияющем на расчетную температуру горения соли) может оказывать различное влияние на скорость горения соли. Соль метиламина горит с меньшими скоростями, чем соль аммония, а соль этилендиамина, напротив, имеет более высокую скорость горения, особенно в области низких давлений, несмотря на несколько меньшую измеренную температуру горения. Такое различие в скоростях горения по-видимому, объясняется меньшей летучестью этилендиамина, благодаря чему возможно более глубокое протекание процессов в конденсированной фазе.

Сравнение зависимостей скорости горения от давления для второй группы (Рис. 2) показывает, что взрывообразная гидразиновая группа в соответствующей соли повышает скорость горения по сравнению с аммониевой солью только при низких давлениях, при высоких давлениях зависимости скорости горения от давления практически совпадают. Это происходит несмотря на увеличение не только расчетной, но и измеренной температуры горения. По-видимому, распад гидразинового фрагмента происходит позже, чем распад AzT и, несмотря на увеличение температуры горения, не влияет на его скорость в области высоких давлений, а увеличение при низких давлениях, как и в случае этилендиаминовой соли связано с меньшей летучестью гидразина. Введение окислителя – атома кислорода в азотистое основание – значительно повышает скорость горения в случае гидроксиламмониевой соли, появляется светящееся пламя, характерное только для данной соли из всех исследуемых солей.

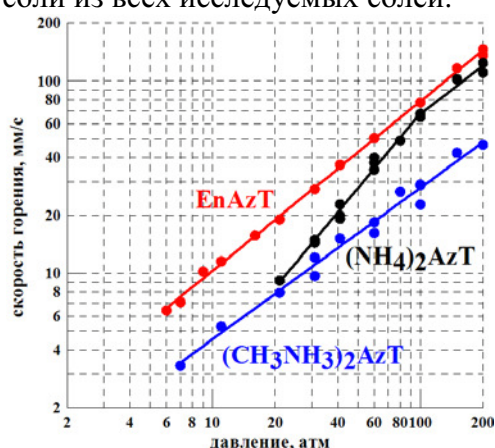


Рис. 1. Сравнение скоростей горения аммониевой, метиламиновой и этилендиаминовой солей AzT

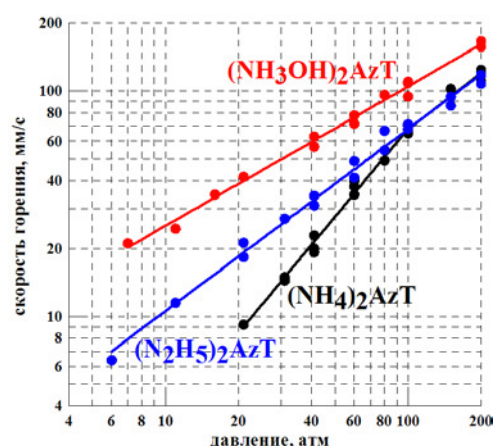


Рис. 2. Сравнение скоростей горения аммониевой, гидразиновой и гидроксиламмониевой солей AzT

При сравнении скоростей горения третьей группы - гуанидиновых солей (Рис. 3) - показано, что введение в азотистое основание одной и двух аминогрупп понижает скорость горения соответствующих солей по сравнению с гуанидиновой солью, введение же третьей аминогруппы повышает скорость горения в 3-4 раза. При этом не только расчетная, но и измеренная температуры горения аминогуанидиновой соли выше, чем гуанидиновой. По-видимому, в данном случае, как и в случае гидразиновой соли, распад гидразинового фрагмента происходит позже распада AzT и не влияет на скорость горения, а меньшая по сравнению с гуанидиновой солью термостабильность аминогуанидиновой и диаминогуанидиновой солей приводят к тому, что распад AzT в конденсированной фазе идет при меньшей температуре.

Измеренные температуры горения исследуемых солей существенно меньше расчетных и мало зависят от давления (Рис. 4). При горении гуанидиновых солей образуется конденсированный остаток. Все это указывает на неполноту протекания распада как AzT, так и оснований, образующих соли. По литературным данным [8], при горении бескислородных систем – азидов аммония и гидразина, на 1 моль соли выделяется почти 1 моль аммиака. Исследование распада триаминогуанидиновой соли методом T-Jump/FTIR-спектроскопии [9] показало, что в продуктах в значительных количествах содержатся NH_3 и HCN , а также NH_2CN и продукты его полимеризации. Следовательно, можно предположить, что при горении солей AzT тетразольный углерод выделяется в виде HCN , азот оснований - в виде NH_3 , углерод гуанидиновых оснований - в виде продуктов превращения NH_2CN – дициандиамида, меламина, мелема и т.д. Расчетные температуры горения с фиксацией продуктов горения – 2 моль HCN и 2 моль NH_3 на 1 моль соли показывают хорошую сходимость с экспериментально определенной температурой горения аммониевой, гидразиновой и гуанидиновой соли. Конденсированный продукт горения гуанидиновой соли по данным ИК-спектрофотометрии и элементного анализа близок по составу к меламину и мелему (Рис. 5, Табл. 3). Некоторое завышение расчетных температур для других исследованных солей объясняется, по-видимому, или распадом аммиака, или выделением большего количества высокоэнтальпийных фрагментов.

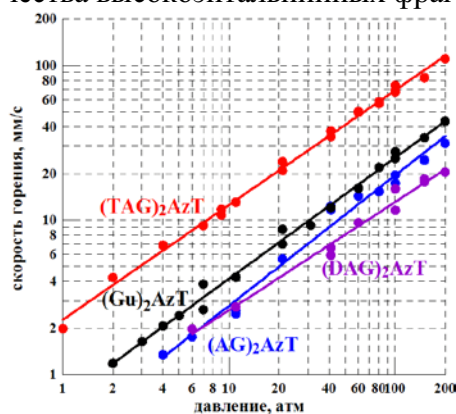


Рис. 3. Сравнение скоростей горения гуанидиновой, аминогуанидиновой, диаминогуанидиновой и триаминогуанидиновой солей AzT

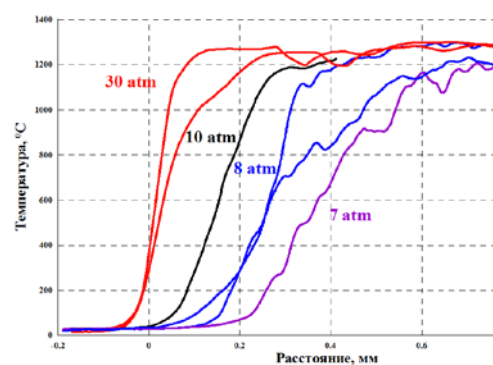


Рис. 4. Профили распределения температур в волне горения гидразиновой соли AzT

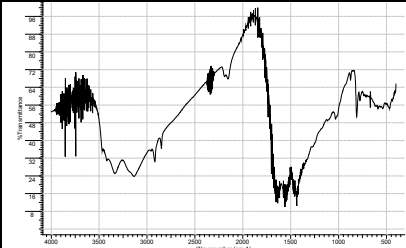
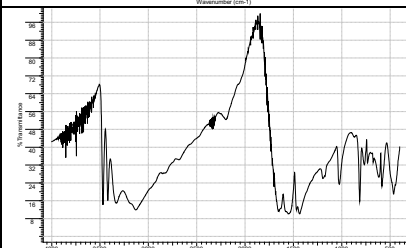
Табл. 1. Термические и термодинамические характеристики и скорости горения солей AzT

Соединение	Твсп, °С	Плотность, г/см ³	Энтальпия образ., кДж/моль	Т _{адиаб} (100 атм), К	U (100атм), мм/с
(NH ₄) ₂ AzT	224	1.44	444	1600	51.2
(N ₂ H ₅) ₂ AzT	191	1.45	708	1940	45.7
Gu ₂ AzT	261	1.27	452	1340	25.6
(AG) ₂ AzT	224	1.43	670	1530	19.5
(DAG) ₂ AzT	201	1.41	890	1705	13.1
(TAG) ₂ AzT	212	1.49	1075	1810	68.8
(NH ₂ OH) ₂ AzT	143	1.43	468	2060	110.0
(CH ₃ NH ₃) ₂ AzT	183	1.31	492	1500	28.5
EnAzT	203	1.23	547	1630	77.5

Табл. 2. Температуры поверхности и максимальные температуры горения солей AzT

Соль	T _f , °С	T _{теор} , °С	ΔT	T _{фикс.} , °С
(NH ₄) ₂ AzT	900	1330	430	900
(N ₂ H ₅) ₂ AzT	1300	1670	370	1380
(Gu) ₂ AzT	600	1070	470	750
(AG) ₂ AzT	700	1260	560	1010
(TAG) ₂ AzT	1130	1540	410	1360
EnAzT	780	1360	580	1020

Табл. 3. Анализ конденсированного продукта горения гуанидиновой соли AzT

Вещество	% С Найд. (Выч.)	% N Найд. (Выч.)	% H Найд. (Выч.)	ИК
Продукт сгорания Gu ₂ AzT	30.1	59.5	2.3	
(CNNH ₂) ₃	(28.6)	(66.7)	(4.7)	
Мелем	(29.1)	(68.0)	(2.9)	

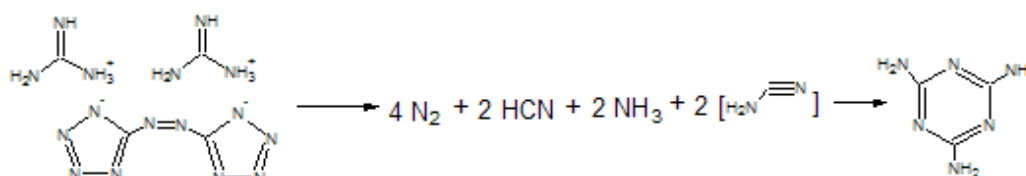


Рис. 5. Возможный механизм горения гуанидиновой соли AzT

Библиографические ссылки:

1. Thiele J. Lieb. Ann., 1898, 303. P. 57.
2. Хмельницкий Л.И. Справочник по взрывчатым веществам/ Хмельницкий Л.И. // Артиллерийская инженерная академия имени Ф.Э. Дзержинского. М., 1961. С. 84-85.
3. Sivabalan R. Synthesis, characterization and thermolysis studies on triazole and tetrazole based high nitrogen content high energy materials/ Sivabalan R., Anniyapan M., Pawar S.J., Talawar M.B., Gore G.M., Venugopalan S., Gandhe B.R. // Journal of Hazardous Materials. A137, 2006. P. 672-680.
4. Singh R.P. Nitrogen-rich heterocycles/ Singh R.P., Gao H., Meshri D.T., Shreeve J.M. // Struct Bond (2007) 125. DOI 10.1007/430_2006_055. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Published online: 25 January 2007. P. 35-83.
5. Steinhauser G. Pyrotechnik mit dem "Okosiegel": eine chemische herausforderung/ Steinhauser G., Klapotke T.M. // Angew. Chem. 2008, 120. P. 3376-3394.
6. Abe M. Evaluation of gas generating ability of some tetrazoles and copper (II) oxide mixtures through closed vessel test and theoretical calculation/ Abe M., Ogura T., Miyata Y., Okamoto K., Date S., Kohga M., Hasue K. // Sci. Tech. Energetic Materials, Vol. 69, No. 6, 2008. P. 183-189.
7. Ахапкина Л.Е. Синтез и исследование солей 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями/Ахапкина Л.Е., Постников П.А., Тант М.М. Левшенков А.И., Синдицкий В.П. // Успехи в химии и химической технологии, том XXV, 2011. С. 54-58.
8. Fogelzang A.E. Combustion of ammonium and hydrazine azides/ Fogelzang A.E., Egorshv V. Yu., Sinditsky V.P., Kolesov B.I. // Combustion and flame, 1992. P. 1-5.
9. Tappan B.C. Decomposition and ignition of the high-nitrogen compound triaminoguanidinium azotetrazolate/ Tappan B.C., Ali A.N., Son S.F., Brill T.B. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics 31. No. 3, 2006. P. 163-168.