

СРОЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.542.2:544.43

ГОРЕНИЕ ФУРАЗАНОТЕТРАЗИНДИОКСИДА

В. П. Синдицкий¹, А. В. Буржава¹, В. Ю. Егоршев¹, А. Б. Шереметев²,
В. П. Зеленов²¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, vps@rctu.ru²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва

В бомбе постоянного давления в интервале давлений 0.1 ÷ 10 МПа исследовано горение фуразанотетразиндиоксида (FTDO). В неизотермических условиях при температурах 153 ÷ 179 °С измерена кинетика термического разложения FTDO в расплаве. Константы скорости неизотермического разложения описываются уравнением с энергией активации 26.5 ккал/моль. На основании проведенных исследований сделан вывод, что горение FTDO во всем исследованном интервале давлений подчиняется газофазной модели, т. е. ведущая реакция горения расположена в пламени.

Ключевые слова: 1,2,5-оксадиазоло[3,4-е]-1,2,3,4-тетразин-4,6-диоксид, фуразанотетразиндиоксид (FTDO), скорость горения, механизм горения, кинетика разложения.

1,2,5-оксадиазоло[3,4-е]-1,2,3,4-тетразин-4,6-диоксид или фуразанотетразиндиоксид (FTDO) является одним из наиболее мощных взрывчатых веществ — расчетная скорость детонации при плотности монокристалла 1.84 г/см³ [1] составляет 9.7 км/с [2].

Это соединение, где два полиазотных гетероцикла аннелированы друг с другом, имеет очень высокую энтальпию образования 160.9 ккал/моль или 1031 ккал/кг [2], что предопределяет его высокие энергетические параметры [3]. Несмотря на высокую чувствительность FTDO к механическим воздействиям, ставящим его в ряд с такими инициирующими взрывчатыми веществами (ВВ), как азид свинца [4], это соединение продолжают изучать в надежде найти безопасные пути его использования [5–7]. Кроме того, исследование свойств вещества с такими высокими энергетическими характеристиками всегда представляет фундаментальный интерес. Одним из не изученных до последнего времени свойств FTDO является скорость его горения, измерить которую для веществ, по свойствам приближаю-

щихся к инициирующим ВВ, крайне сложно. В данной работе приведены результаты исследования, направленного на определение скорости горения FTDO и установление механизма его горения.

FTDO был синтезирован в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН. Для исследований предоставлен хроматографически чистый образец. На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, Mettler Toledo, навеска 1.12 мг, нагрев 10 °С/мин в среде азота) наблюдаются два пика: эндотермический, 112 ÷ 114.4 °С с максимумом при 112.8 °С, и экзотермический, 149 ÷ 190 °С с максимумом при 172.8 °С. Тепловые эффекты составляют –15.5 и 494 кал/г соответственно. Согласно литературным данным FTDO плавится в интервале 110 ÷ 112 [1], 110 ÷ 114 °С [5].

Исследование горения FTDO проводили в бомбе постоянного давления, заполненной азотом. Скорость горения определяли по специальной методике, разработанной для инициирующих и быстрогорящих веществ [8]. Заряды готовили прессованием при давлении 500 ÷ 600 МПа тонко измельченного вещества в таблетки высокой плотности —

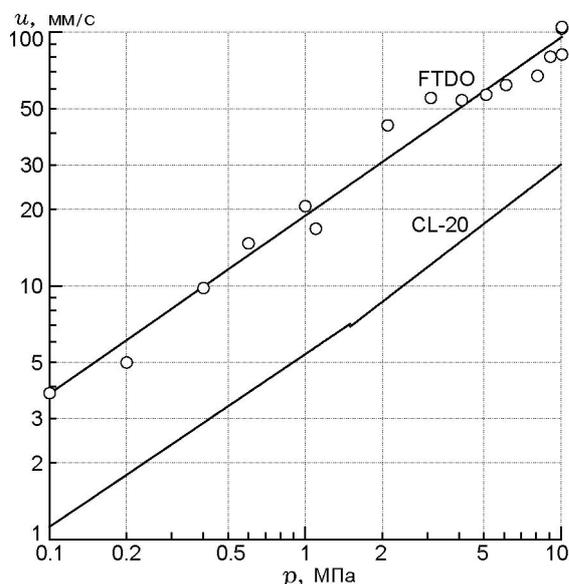


Рис. 1. Сравнение скорости горения FTDO со скоростью горения гексанитрогексаазоизовюрцитана (CL-20)

$1.70 \div 1.73 \text{ г/см}^3$ ($92 \div 94 \%$ от максимальной плотности), диаметром 10 мм и толщиной $0.5 \div 0.7$ мм, из которых затем вырезали прямоугольные пластины шириной $1.5 \div 2$ мм. Перед сжиганием пластинку помещали вертикально в трубку, заполненную жидким галогенированным маслом, которое предотвращало распространение пламени по боковой поверхности пластинки.

Горение FTDO при всех давлениях сопровождалось ярким пламенем. В интервале давлений $p = 0.1 \div 10$ МПа горение FTDO описывается одним законом:

$$u = 18.9p^{0.7} \text{ [мм/с]}. \quad (1)$$

Во всем исследованном интервале давлений скорость горения FTDO превосходит скорость горения другого мощного ВВ — гексанитрогексаазоизовюрцитана (CL-20) [9] в три и более раза, приближаясь при $p = 10$ МПа к 100 мм/с (рис. 1). В то же время отметим, что скорость горения FTDO значительно ниже скорости горения таких известных инициирующих ВВ, как тетразен (363 мм/с), триперекись ацетона (266 мм/с) и циануртриазид (426 мм/с), при этом же давлении [8].

Чтобы определить механизм горения вещества, необходимо либо рассмотреть тепловой баланс на поверхности горения, либо рассчитать глубину разложения в конденсирован-

ной фазе (к-фазе). К сожалению, высокие скорости горения FTDO затрудняют использование термодинамического метода для получения структуры волны горения. Для определения же глубины разложения FTDO в к-фазе необходимо знать температуру поверхности и кинетику разложения FTDO.

Давление паров над твердым FTDO исследовано в работе [10]. Определенная в интервале температур $40 \div 80$ °С энтальпия сублимации FTDO составила 15.1 ± 0.8 ккал/моль. Исходя из теплоты плавления FTDO, установленной методом ДСК (2.4 ккал/моль), можно рассчитать его энтальпию испарения (12.7 ккал/моль), а затем, зная температуру плавления, получить уравнение, описывающее давление паров над жидким FTDO:

$$\ln(p \text{ [атм]}) = -6391/T + 13.56. \quad (2)$$

Согласно этому уравнению температура кипения FTDO при атмосферном давлении составляет всего 200 °С.

В работе [11], посвященной исследованию термической стабильности FTDO, обнаружено, что при разложении FTDO в твердом состоянии (отношение навески к объему сосуда 0.01 г/см^3) в манометре Бурдона распад вещества идет на фоне значительного начального давления. В принципе, начальное давление после прогрева образца в течение нескольких минут, когда вещество еще не успело дать газообразные продукты распада, обусловлено в пер-

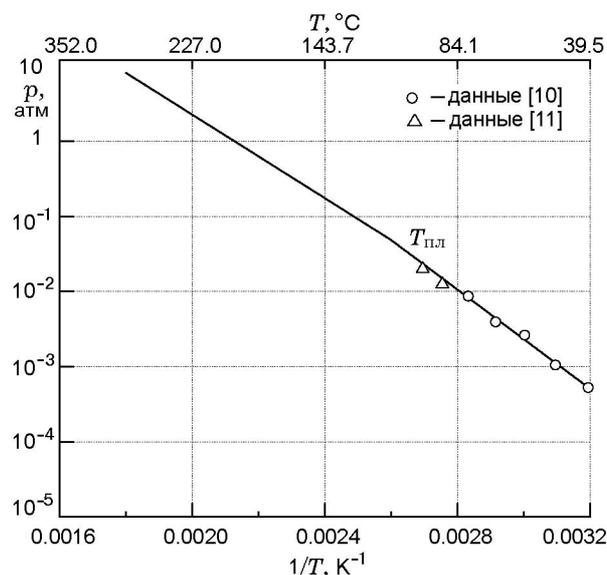


Рис. 2. Давление паров FTDO

вую очередь давлением пара над веществом. Значения начального давления над твердым FTDO, полученные в работе [11] при температурах 90 и 98 °С, попадают на кривую зависимости давления пара над FTDO, определенную в работе [10] (рис. 2).

Кинетику термического разложения FTDO в расплаве исследовали в изотермических условиях (манометр Бурдона) при температурах $T = 110 \div 140$ °С [11]. Полученные кинетические данные разложения FTDO $k = 10^{22.9} \cdot \exp(-24610/T)$ [с⁻¹] характеризуются высокой энергией активации 48.9 ккал/моль, превосходящей энергию активации 26.6 ккал/моль в твердом состоянии при $k = 10^{10.7} \cdot \exp(-13390/T)$ [11]. Высокая энергия активации разложения FTDO в жидкой фазе, наряду с аномально высоким предэкспонентом, указывает на формальный характер полученных констант. Отметим, что распад FTDO в расплаве в изотермических условиях до больших степеней превращения подчиняется кинетическому закону первого порядка, что позволяет использовать метод Киссинджера [12] для расчета констант скорости из данных по максимуму тепловыделения в ДСК-экспериментах при различных скоростях нагрева.

Согласно данным ДСК при нагревании FTDO экзотермический пик наблюдается в области 153 ÷ 179 °С в зависимости от скорости нагрева (таблица). По этим данным были рассчитаны константы скорости неизомермического разложения, которые в координатах $\ln k - 1/T$ описываются уравнением с энергией активации 26.5 ккал/моль:

$$k = 10^{11} \exp(-13340/T) \text{ [с}^{-1}\text{]}.$$

Сравнение результатов расчета с литературными данными иллюстрирует рис. 3. По-

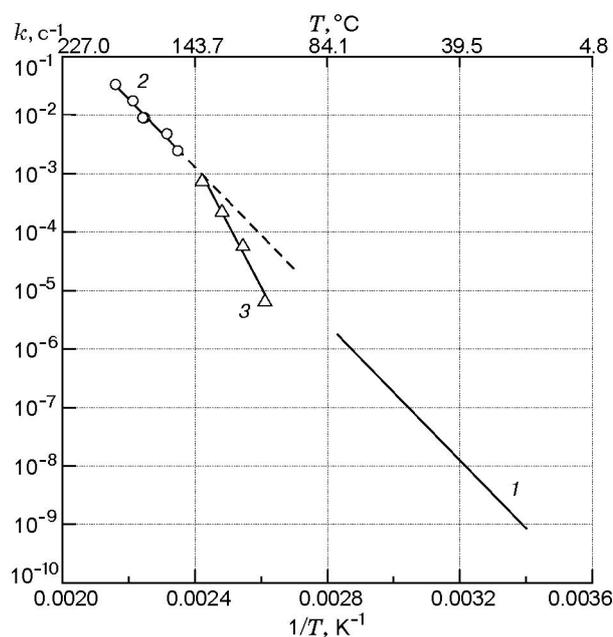


Рис. 3. Сравнение термической стабильности FTDO, полученной в изотермических условиях (1 — твердая фаза, 2 — расплав) [11], с данными неизомермических исследований (3, точки и штриховая линия)

лученная энергия активации распада FTDO в расплаве близка к энергии активации разложения в твердом состоянии [11], а скорость разложения в жидкой фазе в сопоставимых условиях примерно всего в два раза больше скорости разложения в твердой фазе. Как видно из рисунка, значения константы скорости разложения в расплаве, полученные в изотермических условиях [11], частично попадают на линию, описывающую температурную зависимость распада в неизомермических условиях. Наибольшие отклонения наблюдаются для константы скорости при 110 °С. Однако, поскольку температура плавления FTDO находится в интервале 110 ÷ 114 °С, скорее всего, заниженная скорость разложения при 110 °С связана с тем, что часть вещества разлагалась не в жидком, а в твердом состоянии.

Зная температуру поверхности горения, в качестве которой можно принять температуру кипения при данном давлении, и кинетику термического разложения в расплаве, можно рассчитать глубину разложения вещества в поверхностном слое конденсированной фазы за время пребывания, определенное по известной скорости горения [13].

Данные ДСК-анализа FTDO (масса навески 1 ÷ 1.2 мг)

Скорость нагрева, °С/мин	$T_{пл}$, °С	T_{max} , °С	$Q_{разл}$, кал/г	k , 10^{-3} с^{-1}
2	111.5	153	—	2.5
4	112.0	159	335	4.8
8	112.0	172	805	9.0
16	112.0	179	1047	17.5
32	113.0	190	1 011	33.4

Расчет показывает, что глубина разложения, вычисленная при температурах, задаваемых уравнением (2), составляет доли процента при всех давлениях. Таким образом, проведенные исследования позволяют утверждать, что горение FTDO во всем исследованном интервале давлений подчиняется газофазной модели, т. е. ведущая реакция горения находится в пламени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Churakov A. M., Ioffe S. L., Tartakovskii V. A. Synthesis of [1,2,5]oxadiazolo[3,4-e][1,2,3,4]tetrazine 4,6-di-N-oxide // *Mendeleev Comm.* — 1995. — № 6. — P. 227–228.
2. Пепекин В. И., Матюшин Ю. Н., Губина Т. В. Энтальпия образования и взрывчатые свойства фуразантетразиндиоксида // *Хим. физика.* — 2011. — Т. 30, № 2. — С. 42–45.
3. Лемперг Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Согласнова С. И. Зависимость удельного импульса ракетных топлив, содержащих окислители на базе атомов С, N и O, от энтальпии образования и элементарного состава окислителя // *Хим. физика.* — 2004. — Т. 23, № 5. — С. 75–81.
4. Теселкин В. А. Влияние размера частиц компонентов на механическую чувствительность металлизированных взрывчатых веществ // *Хим. физика.* — 2008. — Т. 27, № 8. — С. 43–52.
5. Зарко В. Е., Симоненко В. Н., Калмыков П. И., Квасов А. А., Чесноков Е. Н., Купер К. Э. Лазерное ницирование кристаллизированных смесей фуразантетразиндиоксида и динитродиазапентана // *Физика горения и взрыва.* — 2009. — Т. 45, № 6. — С. 131–134.
6. Калмыков П. И., Зарко В. Е., Сидельников А. А., Коптюг И. В., Анчаров А. И., Сидоров К. А. Особенности кристаллической и фазовой структуры бинарных систем 5,6-(3'4'-фуразано)-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид-2,4-динитро-2,4-диазапентан // *Журн. прикл. химии.* — 2011. — Т. 84, вып. 2. — С. 252–259.
7. Zarko V. E., Kvasov A. A., Ancharov A. I., Kuper K. E., Kiskin A. B., Simonenko V. N. X-ray diffraction and microscopy studies of the structure of molecular compound FTDO-DNAP // *Proc. 40th Intern. Conf. ICT, Karlsruhe, Germany.* — 2009. — P. 98-1–98-10.
8. Фогельзанг А. Е., Егоршев В. Ю., Пименов А. Ю., Синдицкий В. П., Саклантский А. Р., Светлов Б. С. Исследование стационарного горения инициирующих веществ при высоких давлениях // *Докл. АН СССР.* — 1985. — Т. 285, № 6. — С. 1449–1452.
9. Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В. В., Милехин Ю. М., Гусев С. А., Матвеев А. А. Закономерности и механизм горения высокоэнергетического каркасного нитрамина гексанитрогексаазизовюрцитана // *Журн. хим. физики.* — 2003. — Т. 22, № 7. — С. 64–69.
10. Киселев В. Г., Грицан Н. П., Зарко В. Е., Калмыков П. И., Шандаков В. А. Расчет энтальпии образования [1,2,5]оксадиазоло [3,4-e][1,2,3,4]-тетразин-4,6-ди-N-диоксида с использованием современных многоуровневых квантово-химических методик // *Физика горения и взрыва.* — 2007. — Т. 43, № 5. — С. 77–81.
11. Неделько В. В., Корсунский Б. Л., Ларинова Т. С., Чуканов Н. В., Киселев М. С., Поздняков А. В., Калмыков П. И. Термическое разложение [1,2,5]оксадиазоло[3,4-e][1,2,3,4]тетразин-4,6-ди-N-оксида // *Энергетические конденсированные системы: материалы V Всерос. конф., Черноголовка.* — М.: Янус-К, 2010. — С. 43.
12. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // *Anal. Chem.* — 1957. — V. 29, N 11. — P. 1702–1706.
13. Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Серушкин В. В., Филатов С. А. Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе // *Физика горения и взрыва.* — 2012. — Т. 48, № 1. — С. 89–109.

Поступила в редакцию 18/VII 2012 г.