

СРОЧНОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 547.72:544.4

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ФУРАЗАНО-1,2,3,4-ТЕТРАЗИН-1,3-ДИОКСИДА
И БИНАРНОГО РАСТВОРА НА ЕГО ОСНОВЕН. В. Муравьев¹, К. А. Моногаров¹, В. Е. Зарко², П. И. Калмыков³,
А. Н. Пивкина¹¹Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, alla_pivkina@mail.ru²Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск³Федеральный научно-производственный центр «Алтай», 659322 Бийск

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии экспериментально исследованы кинетические параметры термораспада фуразано-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида (ФТДО) и системы ФТДО/динитразапентан (75/25 %). С использованием данных дифференциальной сканирующей калориметрии, полученных при скоростях нагрева $0.1 \div 5.0$ К/мин, проведен кинетический анализ методом Киссинджера. Найдено, что термораспад ФТДО и системы ФТДО/ДНП происходит по реакции первого порядка с энергией активации 185 (ФТДО) и 171 кДж/моль (ФТДО/ДНП).

Ключевые слова: ФТДО, ДНП, дифференциальная сканирующая калориметрия, кинетические параметры, термораспад.

DOI 10.15372/FGV20190515

Фуразано-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид (ФТДО) является перспективным энергетическим материалом вследствие крайне высокой энтальпии образования (≈ 4300 Дж/г) [1, 2]. Практическое использование этого вещества, однако, ограничено его высокой чувствительностью к механическим воздействиям и высоким критическим давлением инициирования 0.37 ГПа на уровне азидов свинца [3]. Для создания менее чувствительного материала недавно предложена бинарная система ФТДО с 2,4-динитро-2,4-диазапентаном (ДНП) и рассмотрена кристаллическая структура композита [4], построена фазовая диаграмма [5], определены параметры зажигания [6, 7] и воспламенения [8]. Настоящее сообщение посвящено экспериментальному исследованию методом дифференциальной сканирующей ка-

лориметрии (ДСК) кинетических параметров термораспада ФТДО и системы ФТДО/ДНП (75/25 % по массе).

В работе использован дифференциальный сканирующий калориметр DSC 409 HP (NETZSCH). В ходе предварительных экспериментов для исключения саморазогрева при сохранении достаточно высокого уровня соотношения сигнал/шум определены оптимальные значения массы образца, составившие ≈ 4 мг при скорости нагрева 0.13 К/мин и менее 0.25 мг — при 5 К/мин. Образцы помещались в алюминиевые тигли с пробитыми крышками и линейно нагревались до 300 °С в потоке азота (100 мл/мин).

На рис. 1 приведены термограммы ДСК при скорости нагрева 5 К/мин. На начальной стадии нагрева ФТДО наблюдается эндотермический пик плавления при 113 °С. При дальнейшем нагреве отмечается экзотермический пик вследствие разложения образца. Тепловой эффект распада, определенный по положительной части ДСК-сигнала, составил 1300 ± 500 Дж/г. Образец ДНП плавится при температуре 55.1 ± 0.5 °С, а дальнейший нагрев сопровождается эндотермической зависимостью, характерной для процесса испарения [9].

Экспериментальная часть по изучению вещества ФТДО выполнена в рамках государственного задания 0082-2018-0002, АААА-А18-118031490034-6 (ИХФ РАН), эксперименты по изучению бинарной системы ФТДО/ДНП выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-01029).

© Муравьев Н. В., Моногаров К. А., Зарко В. Е.,
Калмыков П. И., Пивкина А. Н., 2019.

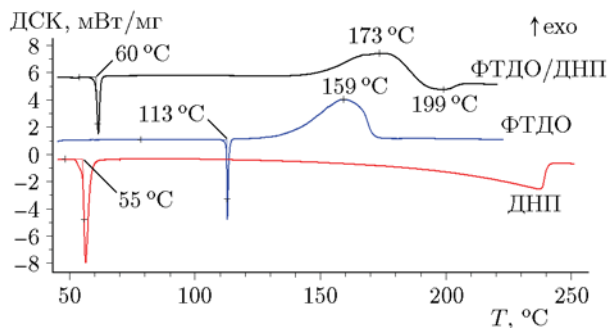


Рис. 1. Зависимости сигнала ДСК от температуры для ФТДО, ФТДО/ДНП (75/25 %) и ДНП при линейном нагреве со скоростью 5 К/мин

Бинарная композиция ФТДО/ДНП (75/25 %), представленная смесью эвтектики (65/35 %, температура плавления $49 \div 57$ °С) и избыточного ФТДО плавится при $T = 60.6 \pm 0.5$ °С, что значительно ниже температуры плавления чистого ФТДО. После плавления регистрируется экзотермический пик тепловыделения. Процесс разложения ФТДО в составе смеси с ДНП наблюдается при больших температурах, чем для чистого ФТДО. В конце нагрева заметным становится эндотермический эффект, по-видимому, связанный с испарением динитразапентана [5]. Суммарный тепловой эффект, определяемый суперпозицией разнонаправленных процессов, составляет 625 ± 100 Дж/г.

Для визуального наблюдения процесса термического превращения двухфазной бинарной композиции прибор ДСК был дополнен установкой для видеорегистрации. Анализ видеок кадров показывает, что при нагреве с темпом 5 °С/мин при температуре 55 °С наблюдается оплавление оптически неоднородных фрагментов композиции, при этом сохраняется фазовая неоднородность и, как следствие, наблюдается мутность расплава. При дальнейшем нагреве (85 °С) происходит растворение включений, расплав становится прозрачным, регистрируется выход газовых пузырей на поверхность. При повышении температуры до $120 \div 130$ °С наблюдается газоразделение вследствие разложения образца, при этом в поле наблюдения регистрируются частицы, образовавшиеся около газовых пузырей. Сложный характер термического разложения ФТДО не позволяет дать подробную интерпретацию механизма превращения на воздухе, однако можно предположить, что обна-

руженные конденсированные продукты термолитиза есть соединения углерод — азот сопряженных радикалов или 5Н-[1,2,3]триазоло[4,5-е]оксадиазола, которые имеют кислые свойства и образуются при взаимодействии ФТДО с водой [10]. В дальнейшем происходит их деструкция, и при 300 °С регистрируются карбонизовавшиеся и уменьшившиеся в размерах конденсированные продукты. Следует отметить, что в отличие от результатов ДСК-измерений, опыты с видеорегистрацией проводились в воздухе с конечной влажностью, что могло повлиять на последнюю стадию процесса.

С использованием данных ДСК, полученных при различных скоростях нагрева, был проведен кинетический анализ методом Киссинджера [11–13]. Результаты для ФТДО и бинарной композиции представлены на рис. 2 в координатах $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$, где β — скорость нагрева, T_p — температура экзотермического пика.

Данные для ФТДО описываются зависимостью с высоким коэффициентом корреляции (0.995) и следующими значениями кинетических параметров: $\lg A = 20.2 \pm 1.7$ с⁻¹, $E_a = 185 \pm 13$ кДж/моль. Высокое значение предэкспоненциального множителя, по-видимому, связано с прохождением реакции в расплаве. Так, в литературе сообщаются значения $\lg A$ в диапазоне $18 \div 24$ с⁻¹ для реакций гексогена и ок-

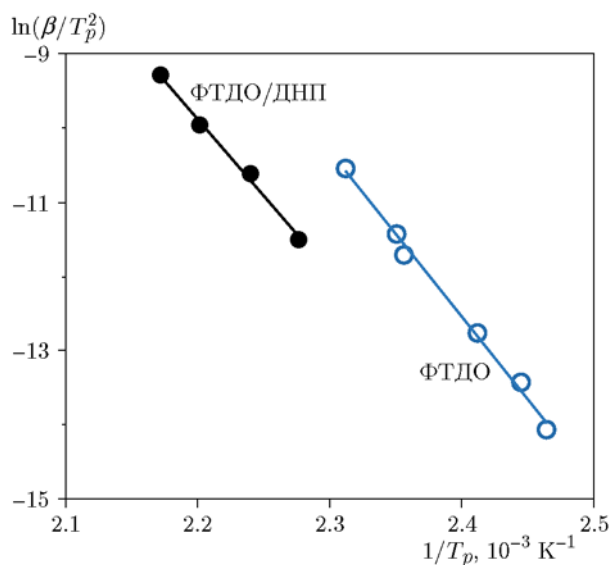


Рис. 2. График Киссинджера для экзотермического пика распада ФТДО и ФТДО/ДНП (75/25 %)

тогена в расплаве [14]. Отметим, что близкое значение энергии активации термолитиза ФТДО (168 кДж/моль) было определено в работе [15]. Результаты для образцов ФТДО/ДНП также описываются зависимостью с высоким коэффициентом корреляции (0.995), при этом кинетические параметры составили $\lg A = 17.9 \pm 1.7$ с⁻¹, $E_a = 171 \pm 14$ кДж/моль. Сравнение полученных результатов показывает, что значения энергии активации в пределах погрешностей совпадают, при этом константа скорости распада для чистого ФТДО выше, чем для бинарной композиции. Таким образом, можно предположить, что в обоих случаях лимитирующим является один и тот же процесс, а различие констант скорости реакции объясняется изменением свойств расплава ФТДО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пепекин В. И., Матюшин Ю. Н., Губина Т. В. Энтальпия образования и взрывчатые свойства фуразантетразиндиоксида // Хим. физика. — 2011. — Т. 30, № 2. — С. 42–45. — DOI:10.1134/S1990793111020102.
2. Киселев В. Г., Грицан Н. П., Зарко В. Е., Калмыков П. И., Шандаков В. А. Расчет энтальпии образования [1,2,5]оксадиазола[3,4-е][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. — DOI:10.1007/s10573-007-0074-6.
3. Теселкин В. А. О чувствительности фуразано-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида к механическим воздействиям // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 5. — С. 140–142. — DOI:10.1007/s10573-009-0076-7.
4. 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. — DOI:10.1134/S1070427211020145.
5. Жарков А. С., Калмыков П. И., Бурцев Ю. Н., Кузнецова Н. П., Мержанов И. А., Чуканов Н. В., Захаров В. В., Романенко Г. В., Сидоров К. А., Зарко В. Е. Фазовые равновесия и структурно-фазовые превращения в системе фуразано[3,4-е]тетразин-4,6-диоксид-2,4-динитро-2,4-диазапентан // Изв. АН. Сер. хим. — 2014. — № 8. — С. 1785–1800. — DOI:10.1007/s11172-014-0668-6.
6. Oleshko V. I., Zarko V. E., Lysyk V. V., Tsipilev V. P., Kalmykov P. I. Initiation of furazanotetrazinedioxide and mixes on its basis by high-current electron beam // J. Phys. Conf. Ser. — 2014. — V. 552. — 012044. — DOI:10.1088/1742-6596/552/1/012044.
7. Зарко В. Е., Симоненко В. Н., Калмыков П. И., Квасов А. А., Чесноков Е. Н., Купер К. Э. Лазерное инициирование кристаллизованных смесей фуразанотетразиндиоксида и динитродиазапентана // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 6. — С. 131–134. — DOI:10.1007/s10573-009-0094-5.
8. Симоненко В. Н., Калмыков П. И., Кискин А. Б., Глотов О. Г., Зарко В. Е., Сидоров К. А., Певченко Б. В., Никитин Р. Г. Исследование горения модельных композиций на основе фуразанотетразиндиоксида и динитродиазапентана. I. Бинарные системы // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 3. — С. 68–77. — DOI:10.1134/S0010508214030083.
9. Muravyev N. V., Monogarov K. A., Bragin A. A., Fomenkov I. V., Pivkina A. N. HP-DSC study of energetic materials. Part I. Overview of pressure influence on thermal behavior // Thermochim. Acta. — 2016. — V. 631. — P. 1–7. — DOI:10.1016/j.tca.2016.03.018.
10. Зеленов В. П., Лобанова А. А., Люкшинов Н. В., Сысолятин С. В., Калашников А. И. Поведение [1,2,5]оксадиазола [3,4-е][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксида в различных средах // Изв. АН. Сер. хим. — 2008. — № 7. — С. 1358–1363.
11. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Anal. Chem. — 1957. — V. 29. — P. 1702–1706. — DOI:10.1021/ac60131a045.
12. ASTM E698-05, Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials. — ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005. — 10.1520/E0698-11.
13. Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Pérez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // Thermochim. Acta. — 2011. — V. 520. — P. 1–19. — DOI:10.1016/j.tca.2011.03.034.
14. Brill T. B., Gongwer P. E., Williams G. K. Thermal decomposition of energetic materials. 66. Kinetic compensation effects in HMX, RDX, and NTO // J. Phys. Chem. — 1994. — V. 98. — P. 12242–12247. — DOI:10.1021/j100098a020.
15. Неделько В. В., Захаров В. В., Корсунский Б. Л., Ларинова Т. С., Чуканов Н. В., Киселев М. С., Калмыков П. И. Термическое разложение [1,2,5]оксадиазола[3,4-е][1,2,3,4]тетразин-4,6-ди-N-оксида // Хим. физика. — 2013. — Т. 32, № 3. — С. 1–5.

Поступила в редакцию 14.03.2019.

После доработки 17.04.2019.

Принята к публикации 19.04.2019.