

*О.А. Ивашкевич*

## **ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗОЛА**

В последние годы химия тетразолов получила интенсивное развитие. Во многом это обусловлено интересом к производным тетразола со стороны специалистов в области органического синтеза, который стимулируется значительными успехами в разработке методов получения широкого спектра высокоэффективных лекарственных препаратов и других практически важных веществ на основе соединений указанного ряда [1, 2].

Особый интерес к производным тетразола обусловлен спецификой их физико-химических свойств, характеризующихся уникальным сочетанием высокой термостабильности и значительной энергоемкости. Тетразолсодержащие соединения в большинстве своем имеют достаточно высокие положительные энтальпии образования и при этом характеризуются значительной термической устойчивостью. Некоторые производные тетразола разлагаются лишь при температурах, превышающих 650 К [3]. С учетом высокого содержания азота в молекулах тетразолов, указанное сочетание свойств предопределило интерес к ним как к перспективным компонентам высокоэффективных горючих и термически деструктурируемых систем различного назначения, включая смесевые твердые ракетные топлива и топливные композиции для других энергетических устройств, составы для вспенивания и сшивки полимеров, исходные материалы для получения иницирующих взрывчатых веществ, пиротехнических составов и др.

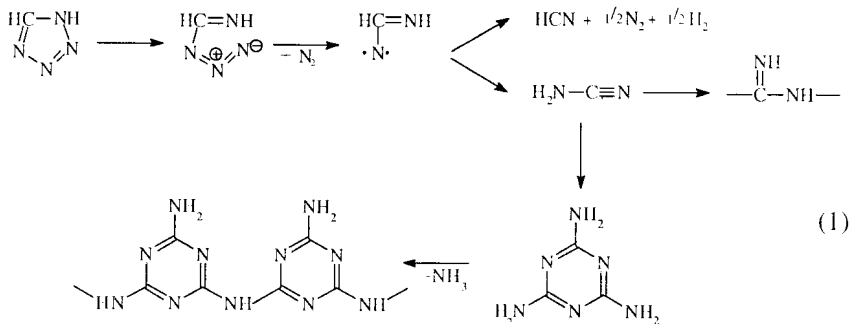
Разработка указанных систем потребовала систематического и детального исследования закономерностей горения и термического разложения тетразола и ряда его простейших производных, в первую очередь аминотетразолов, характеризующихся максимальным для термостабильных органических соединений содержанием азота в молекулах, а также карбоцепных тетразолсодержащих полимеров — перспективных связующих компонентов нового поколения для рассматриваемых композиций. Такое исследование, представляющее и значительный самостоятельный научный интерес в связи со склонностью производных тетразола к образованию различных изомерных форм и возможностью выявления, а также оценки роли структурных

факторов в термопревращениях, было впервые выполнено в 1987–1997 гг. коллективом сотрудников отдела химии конденсированных систем и лаборатории химии конденсированных сред НИИ ФХП БГУ, возглавляемых академиком НАН Беларуси А.И. Лесниковичем. В настоящей статье в сжатом виде представлен обзор результатов этого исследования.

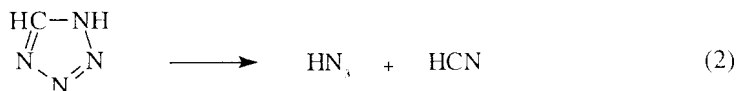
## 1. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТЕТРАЗОЛА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Склонность производных тетразола к изомеризации, а также летучесть и взрывоопасность соединений этого ряда существенно осложняют экспериментальное исследование процессов их термического разложения [3]. С учетом этого для изучения термоллиза производных тетразола использовался комплекс методов, позволяющих исследовать разложение соединений как в конденсированной, так и в газовой фазах и фиксировать состав образующихся конденсированных и летучих продуктов на всех стадиях процесса. Особенности экспериментальных процедур и расчета кинетических параметров процессов термоллиза неполимерных производных тетразола приведены в работах [4–8].

Детальное исследование кинетики и механизма термоллиза незамещенного тетразола в различных условиях показало [4–6, 9], что при разложении в расплаве основным процессом является отщепление молекулы азота от 1-Н-формы, протекающее через образование азидазومتина и приводящее к образованию цианамида, дальнейшие превращения которого определяют состав конденсированных продуктов разложения. Среди них идентифицированы меламина, линейный полимер цианамида, а также продукты конденсации меламина, протекающей с выделением аммиака и приводящей к образованию сшитых структур типа мелема и мелама:

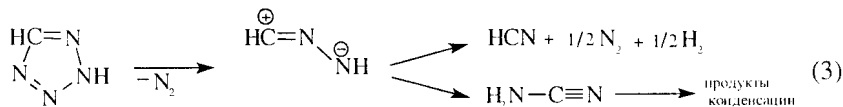


Кроме того, около 5% субстрата в расплаве разлагается по другому механизму, когда процесс идет по пути, обратному синтезу тетразола:



Выделяющиеся при этом газообразные  $\text{HN}_3$  и  $\text{HCN}$  взаимодействуют с аммиаком с образованием соответствующих солей, которые, наряду с меламинам, фиксируются среди летучих конденсирующихся продуктов термоллиза. При проведении процесса в открытых реакционных сосудах часть исходного тетразола может удаляться из зоны реакции в виде тетразолята аммония, который характеризуется большей летучестью, чем тетразол. Кроме азота среди газообразных продуктов разложения тетразола в расплаве обнаружены небольшие количества  $\text{HCN}$  и  $\text{H}_2$ , которые, вероятно, образуются за счет частичной деструкции нитрена (схема 1).

При разложении тетразола в газовой фазе в проточной инертной атмосфере образуются азот,  $\text{HCN}$  и  $\text{H}_2$ , а на стенках реакционного сосуда выделяется небольшое количество нерастворимого полимерного продукта. С учетом того, что в газовой фазе тетразол существует преимущественно в виде 2Н-формы, можно предположить следующий механизм процесса термоллиза:

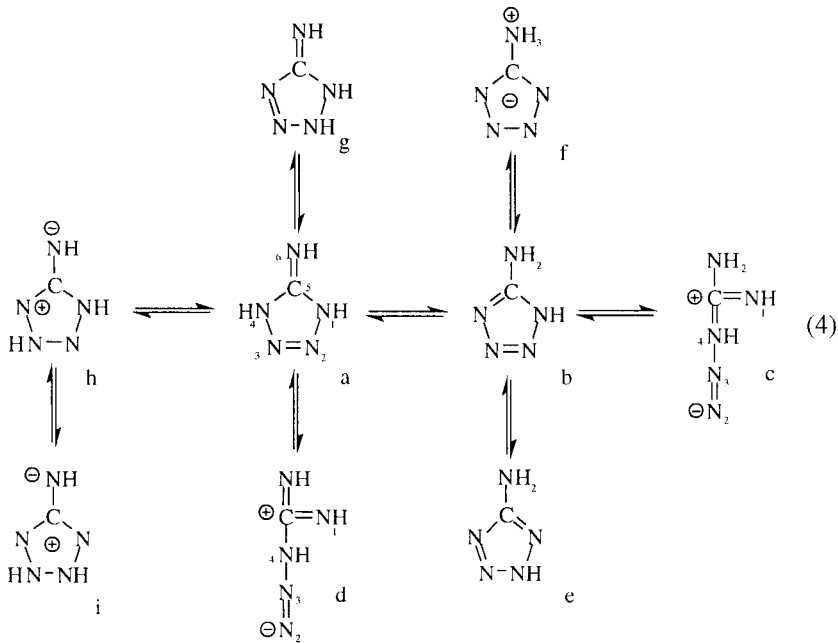


Полученные данные показывают, что, как в расплаве, так и в газовой фазе, расщепление тетразольного цикла протекает с элиминированием молекулы азота, однако в расплаве азот отщепляется преимущественно от азидо-формы, а в газовой фазе - от циклической 2Н-формы. Образующиеся интермедиаты (соответственно нитрен и С,N-нитрилимин) могут либо разлагаться с образованием  $\text{HCN}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ , либо принимать участие в реакциях, приводящих к образованию полимеров цианамид. Состав продуктов разложения существенно зависит от условий проведения процесса и может регулироваться изменением доли субстрата, подвергающегося разложению в расплаве либо в газовой фазе.

Данные по составу продуктов разложения тетразола в различных условиях и прогнозирование на их основе наиболее вероятных путей фрагментации тетразольного цикла хорошо согласуются с ре-

зультатами квантовохимического исследования термически стимули-руемого расщепления тетразольного гетерокольца в рамках предло-женного нами комплексного подхода к квантовохимическому модели-рованию механизма деструкции молекул гетероциклических соедине-ний. Указанный подход основан на оценке кинетической вероятности разрыва той или иной связи в молекуле путем варьирования одной или нескольких переменных при полной оптимизации остальных па-раметров системы в совокупности с термодинамической оценкой воз-можности протекания реакций на основе анализа всех гипотетически возможных продуктов и учета наиболее вероятных путей стабилиза-ции образующихся интермедиатов [10].

Структурные факторы играют существенную роль и при разложе-нии 5-аминотетразола (5AT), который может теоретически существовать в виде различных изомеров и мезонных форм:



Детальное исследование возможных изомерных превращений пу-тем сопоставительного анализа спектральных характеристик образцов 5AT, подвергнутых термообработке в различных режимах, нагретых до точки плавления и затем быстро охлажденных, а также газообразного 5AT, образующегося при испарении в вакууме твердых образцов и рас-

плава, в совокупности с привлечением литературных данных по изомеризации 5АТ в растворах и квантовохимическим исследованием энергетических характеристик всех его изомерных форм позволило выявить специфические особенности термического разложения 5АТ [7]. Термолиз 5АТ является сложным процессом, включающим, по меньшей мере, три параллельных маршрута фрагментации цикла, вклад каждого из которых определяется равновесием в расплаве между имино-формой (а) и amino-формами (b) и (с) - (схема 4). На начальной стадии разложению подвергается имино-форма с элиминированием  $\text{HN}_3$  и образованием незамещенного карбодимида, который стабилизируется либо путем полимеризации в условиях термолиза, либо изомеризацией в цианамид, который далее претерпевает превращения с образованием меламина и продуктов его конденсации. Разложение amino-форм 5АТ протекает одновременно с их конденсацией в расплаве с меламином и сопровождается выделением азота и образованием шитых полициклических структур [7].

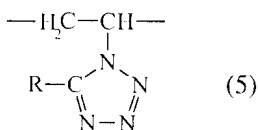
Исследование термического разложения 1,5-диаминотетразола и 1-метил-5-аминотетразола показало [11], что, как и 5АТ, указанные соединения в кристаллическом состоянии и в расплаве существуют как в amino-, так и в имино-формах. Соответственно, при термолизе 1-замещенных 5-аминотетразолов расщепление цикла протекает по двум различным механизмам, вклад которых в общую картину процесса зависит от условий его проведения. Разложение amino-форм сопровождается элиминированием азота, тогда как фрагментация имино-форм протекает с выделением  $\text{HN}_3$  [11].

Выполненные исследования показали, что состав газообразных и летучих продуктов термического разложения тетразола и его аминопроводных существенно зависит от условий проведения процесса. В то же время конденсированные продукты разложения, соответствующие высоким ( $\alpha > 0,8$ ) степеням превращения, имеют для каждого из исследованных соединений достаточно близкий состав и представляют собой шитые структуры, содержащие S-триазиновые либо замещенные S-триазиновые структуры.

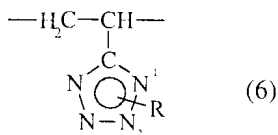
Данные, полученные при исследовании особенностей термического разложения тетразола и аминотетразолов и влияния структурных факторов на механизм фрагментации тетразольного цикла, были использованы при выявлении закономерностей термолиза тетразолсодержащих полимеров.

## 2. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

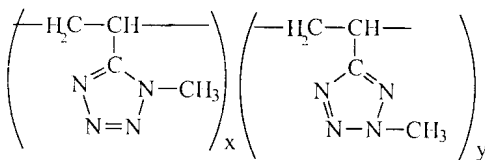
В НИИ физико-химических проблем БГУ впервые выполнено систематическое исследование термического разложения широкого круга тетразолсодержащих полимеров, включая поли-1-винил-5R-тетразолы (5), поли-5-винилтетразол и поли-2-алкил-5-винилтетразолы (6), сополимеры 1- и 2-метил-5-винилтетразола (7), в том числе получаемые путем полимерааналогичных превращений [12,13], а также некоторых солей поли-5-винилтетразола (8):



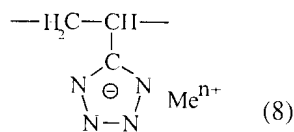
R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub>



R = H, 2-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 2-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 2-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>



x = 0,3-0,45; y = 0,55-0,70



Me = Na<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>

Синтез, характеристики полимеров, особенности экспериментального исследования процессов их терморазложения, расчета кинетических параметров термоллиза и анализа состава продуктов детально описаны в работах [14-19].

В таблице суммированы некоторые термоаналитические и кинетические параметры разложения исследованных соединений, анализ которых позволяет сделать определенные выводы о влиянии природы заместителя и его места в цикле, а также характера присоединения гетерокольца к макроцепи и некоторых других факторов на термостабильность тетразолсодержащих полимеров. Полученные данные свидетельствуют о

существовании явно выраженной зависимости термической устойчивости и кинетических параметров термолитиза от наличия и природы заместителя в цикле как для поли-1-винил-5R-тетразолов, так и для поли-5-винилтетразолов.

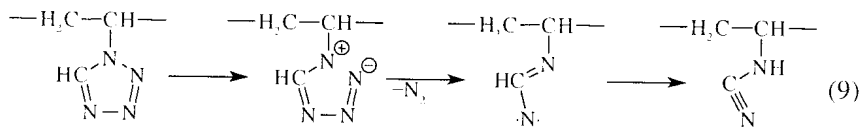
Введение заместителей в 5-положение цикла существенно повышает термостабильность поли-1-винил-5R-тетразолов по сравнению с незамещенным поли-1-винил-5H-тетразолом (см. таблицу).

Поли-1-винил-5H-тетразол (ПВТ), в отличие от других полимеров этого ряда, характеризуется и той особенностью, что механизм его разложения не зависит от условий проведения процесса и единственным газообразным продуктом термодеструкции является азот. Первой стадией разложения полимера является расщепление тетразольного цикла с элиминированием азота и образованием фиксированных на макроцепи цианамидных групп:

Таблица

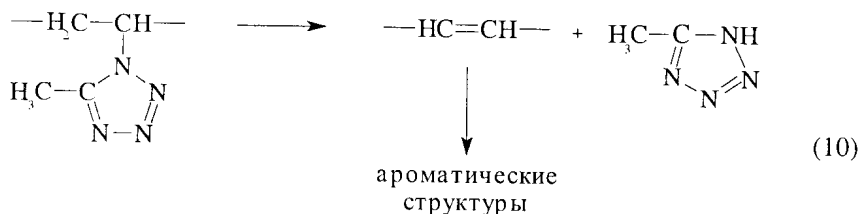
Температура начала разложения (данные ТГ, скорость нагрева 10 К/мин) и кинетические параметры начальной стадии термолитиза поливинилтетразолов и некоторых производных тетразола

Соединение	$T_{\text{нач. разл.}}$ , К	Кинетические параметры из данных изотермических опытов $E_a$ , кДж/моль $\lg A$ , $\text{с}^{-1}$		$E_d$ из данных неизомер. опытов, кДж/м
Поли-1-винилтетразол	453	148±9	13,7±1,0	140
Тетразол	447	152,4±9,7	14,4±2,5	
Поли-1-винил-5-метилтетразол	523			
5-Метилтетразол	465			
Поли-1-винил-5-аминотетразол	475			
5-Аминотетразол	480			
Поли-1-винил-5-фенилтетразол	470			
5-Фенилтетразол	488			
Поли-5-винилтетразол (ПВТ)	460	164±7	13,8±0,8	140–165
Поли-1-метил-5-винилтетразол	540	99,0		
Поли-2-метил-5-винилтетразол	493	196±6	16,8±0,6	175
Поли-2-этил-5-винилтетразол	495			180
Поли-2-н-пропил-5-винилтетразол	495			
Поли-2-изопропил-5-винилтетразол	485			175
Поли-2-н-бутил-5-винилтетразол	490	189±7	16,0±0,8	
Поли-2-т-бутил-5-винилтетразол	470	165±12	14,1±1,1	150–165
Натриевая соль ПВТ	613			
Никелевая соль ПВТ	473			
Кобальтовая соль ПВТ	475			



На более глубоких стадиях процесса наблюдается образование в полимерной матрице фрагментов, содержащих триазиновые и изотриазиновые фрагменты [16].

В случае других поли-1-винил-5R-тетразолов состав продуктов разложения существенно зависит от условий термического разложения, что обусловлено двумя причинами. Первая связана с возможностью протекания двух параллельных процессов - фрагментации тетразольных циклов, фиксированных на макроцепи, и их отщепления в виде соответствующих 5-замещенных тетразолов с последующими термопревращениями последних, что наблюдается при термоллизе поли-1-винил-5-метилтетразола (ПВМТ) и поли-1-винил-5-фенилтетразола (ПВФТ). Данный процесс имеет место, главным образом, при изотермическом разложении указанных полимеров в температурных интервалах, соответствующих начальным стадиям разложения, а также при относительно невысоких скоростях нагрева. При этом разложение ПВМТ сопровождается выделением ацетонитрила и азота с образованием в конденсированной фазе звеньев поливинилимина [17], а при термоллизе ПВФТ расщепление тетразольного цикла протекает с элиминированием азота и образованием соответствующего нитрена, стабилизация которого приводит к сшивке полимерного остатка и фиксации ароматических фрагментов в конденсированной фазе [17]. Второй процесс протекает преимущественно при высоких скоростях нагрева и сопровождается образованием ненасыщенных фрагментов в макроцепи и ее частичной деструкцией, приводящей в конечном итоге к образованию ароматических структур:

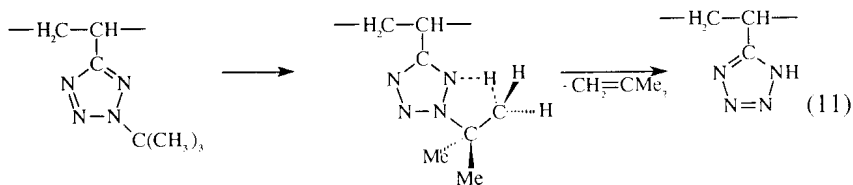


Другая причина зависимости механизма термодеструкции от условий ее проведения связана с влиянием на механизм процессов изомеризации, что наблюдается при термоллизе поли-1-винил-5-аминотетразола (ПВАТ) за счет возможности существования в ПВАТ бокового заместителя как в амини-, так и в имино-формах [18].



Указанные факторы, а также специфика влияния полимерной матрицы на процесс терморазложения приводят к тому, что возрастание термической устойчивости поли-1-винил-5R-тетразолов в ряду  $H < C_6H_5 \leq \leq NH_2 < CH_3$  не соответствует ряду термостабильности индивидуальных 5R-тетразолов  $H < CH_3 < NH_2 \leq C_6H_5$  в сопоставимых условиях (см. таблицу).

Термическая устойчивость поли-5-винилтетразолов также существенно зависит от наличия и местоположения алкильного заместителя в цикле. Для поли-2-алкил-5-винилтетразолов с неразветвленными алкильными заместителями ( $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9$ ) термическая устойчивость и кинетические параметры процесса терморазложения практически не зависят от размера алкильного заместителя (см. таблицу). Это хорошо согласуется с данными квантовохимических [20] и спектроскопических [21] исследований, свидетельствующих о слабом влиянии алкильных заместителей в 2-положении цикла на электронное и пространственное строение соответствующих 2-алкил-5-винилтетразолов. В то же время полимер с разветвленным объемным алкильным заместителем в 2-положении гетерокольца — поли-2-третбутил-5-винилтетразол — помимо обычного для полимеров этого ряда механизма термоллиза, заключающегося в расщеплении тетразольного цикла с элиминированием молекулы азота, способен к разложению по механизму прямого отщепления заместителя от цикла за счет гомолитического разрыва экзоциклической связи N—C с образованием поли-5-винилтетразола (П5ВТ) и его последующими превращениями. Второй процесс реализуется, главным образом, при высоких скоростях нагрева [15, 19].



Введение алкильного заместителя в 1-положение цикла приводит к существенному возрастанию термостабильности полимера по сравнению как с П5ВТ, так и с поли-2-алкил-5-винилтетразолами (см. таблицу). Анализ совокупности данных, полученных при исследовании термодеструкции поли-1-метил-5-винилтетразола, поли-2-метил-5-винилтетразола и соответствующих сополимеров [15, 22–24], позволяет предположить, что наблюдаемое различие в термической стабильности П1МВТ и поли-2-алкил-5-винилтетразолов связано не с физическими свойствами полимерной матрицы, а, главным образом, с различиями в строении 1- и 2-замещенных тетразолильных заместителей в макроцепи.

Особенностью термоллиза исследованных поливинилтетразолов является тот факт, что уже на начальной стадии процесса, помимо деструкции тетразольных циклов, наблюдается глубокая модификация структуры полимеров, выражающаяся в образовании макроцепей, содержащих боковые заместители различной природы, полисопряженных фрагментов, а также сшитых структур.

Обращает на себя внимание аномально высокая для производных тетразола термическая устойчивость натриевой соли поли-5-винилтетразола (ПВТNa) [16], разложение которой с заметной скоростью начинается при температурах выше 613К, что на  $\approx 140\text{K}$  выше, чем температура начала разложения солей П5ВТ с переходными металлами (см. таблицу). Как нами показано в работах [6, 25], в целом это соответствует температурам начала разложения солей тетразола со щелочными и щелочноземельными металлами (596–653К) и может свидетельствовать о том, что, как и в случае последних, в ПВТNa тетразольный цикл существует в анионной форме. Высокая термостабильность солей тетразола и его некоторых 5-замещенных производных, включая полимерные, определяется, вероятно, высокой ароматичностью 5R-тетразолят-анионов. Отличительной особенностью термоллиза ПВТNa является тот факт, что его механизм не зависит от условий проведения процесса. Как в изотермических условиях, так и в условиях подъема температуры, термическое разложение полимера, в том числе в режиме вспышки, протекает с выделением азота и образованием звеньев полиакрилонитрила.

Совокупность полученных данных позволяет полагать, что влияние полимерной матрицы на механизм термоллиза поливинилтетразолов определяется, главным образом, спецификой внутри- и межмолекулярных водородных связей в полимерах, которые обусловлены наличием в макромолекулах одновременно как электронодонорных центров («нитрольные» атомы азота цикла), так и атомов водорода при атоме углерода цикла и винциального атома водорода винильной группы, характеризующихся достаточно высокой подвижностью в силу электроноакцепторных свойств тетразольных групп [26–28]. Можно полагать, что расщеплению тетразольного цикла при термоллизе поливинилтетразолов должно предшествовать ослабление системы водородных связей, которые оказывают стабилизирующее влияние на термическую устойчивость полимеров. Подтверждением существования системы водородных связей в макромолекулах поли-1-винил-5R-тетразолов является тот факт, что полимеры указанного ряда являются цеплявками соединениями, однако, подвергнутые частичному разложению на начальной стадии, ПВМТ и ПВФТ плавятся при 563 и 507 К соответственно [17]. Вероятно, наличием сильных водородных связей можно объяснить и об-

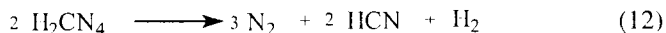
наруженный нами автокаталитический характер разложения незамещенных поли-5-винилтетразола [14] и поли-1-винилтетразола [16]. При нагревании неплавких аморфных полимеров разрушение системы водородных связей, по-видимому, протекает в начале процесса не во всем объеме субстрата, а лишь в местах локальных напряжений. Такие зоны являются потенциальными зародышами для развития реакций и их число растет во время индукционного периода. Когда их размер либо концентрация превышают определенную величину, начинает реализовываться механизм расщепления тетразольного цикла. Это приводит к дальнейшему возрастанию внутренних напряжений в частицах полимеров за счет образования звеньев, содержащих высокоактивные промежуточные соединения, стабилизация которых осуществляется путем реакций внутримолекулярной циклизации и сшивания макроцепей. Как следствие, наблюдается самоускорение процесса термического разложения. Таким образом, термолиз указанных полимеров, помимо чисто химических факторов, определяющих термическую устойчивость тетразольного цикла, зависит и от топохимических факторов, обуславливающих образование и развитие реакционных зон в твердом теле.

Характерной особенностью термического разложения поливинилтетразолов, включая поли-1-винилтетразол, все исследованные поли-2-алкил-5-винилтетразолы (за исключением поли-2-н-бутил-5-винилтетразола), поли-5-винилтетразол и его соли, является тот факт, что при относительно высоких скоростях нагрева ( $\geq 10$  К/мин) наблюдается переход от обычного режима разложения в режим термического взрыва. Необходимо отметить, что для всех приведенных полимеров указанный переход наблюдается в достаточно узком температурном интервале 530–545 К. Ранее было обнаружено [29], что некоторые производные тетразола, в том числе тетразолсодержащие полимеры (П5ВТ, некоторые соли П5ВТ, П2МВТ), способны к самораспространяющемуся высокотемпературному разложению (СВР), которое, как и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), протекает в конденсированной фазе и не сопровождается существенными газофазными реакциями, а также диспергированием исходного вещества и продуктов разложения, хотя, в отличие от обычного СВС, и протекает с образованием газообразных продуктов. Совокупность полученных результатов позволяет полагать, что к числу факторов, определяющих возможность протекания процессов разложения тетразолсодержащих полимеров в режиме СВР, относятся их значительная энергоемкость, высокое содержание азота в летучих продуктах разложения, а также образование в зоне превращения шитого конденсированного полимерного остатка, контактирующего с исходным веществом и вы-

полняющего роль теплоизолирующего слоя. Вместе с тем можно предположить, что одной из причин, которая может способствовать переходу от обычного режима термодеструкции в режим СВР либо в режим теплового взрыва, является микроочаговый характер разложения указанных полимеров, когда экзотермическое расщепление одного тетразольного цикла может индуцировать фрагментацию соседних гетероциклов. Косвенным подтверждением этого предположения является образование уже на начальных стадиях термоллиза ряда тетразолсодержащих полимеров звеньев, содержащих достаточно протяженные участки сопряженных фрагментов (-C=N-) [15].

### 3. ГОРЕНИЕ ТЕТРАЗОЛА И НЕКОТОРЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Горение индивидуального тетразола детально исследовано нами в работе [30]. Тетразол в виде прессованных таблеток легко воспламеняется и горит как на воздухе, так и в инертной атмосфере с образованием слабо светящегося пламени распада паров. Скорость горения при атмосферном давлении составляет ~0,45 мм/с. При горении на воздухе на пламя распада может налагаться диффузионное пламя окисления паров и продуктов распада тетразола. Анализ состава продуктов горения позволяет полагать, что основной химический процесс, протекающий при горении, может быть представлен схемой:



Было обнаружено, что горение прессованных смесей тетразола и моногидрата тетразолята натрия при определенных соотношениях компонентов (содержание тетразола 62–65 вес.%) характеризуется рядом отличительных особенностей и сопровождается формированием необычной динамической диссипативной структуры [31, 32]. Пламя, образующееся при горении указанных смесей как на воздухе, так и в инертной среде, имеет вид светящейся жидкой сферы, которая полностью ведет процесс, сопровождающийся интенсивным газовыделением и диспергированием значительного количества конденсированных продуктов. Обнаруженное явление получило название жидкопламенного горения, а образующееся при этом светящееся сфероидальное образование — жидкопламенной структуры [33]. Ранее в литературе описано несколько примеров самоорганизации при неустойчивом горении — автоколебательное и спиновое [34]. Вместе с тем, общей теорией, позволяющей

предсказывать возможность возникновения, а также тип динамической диссипативной структуры в том или ином процессе, включая процессы горения, до настоящего времени не существует. Поэтому исследование новых примеров динамического самоупорядочения при горении представляет значительный интерес.

В 1991–1998 гг. выполнен комплекс исследований, направленных на выявление механизма возникновения и развития жидкопламенной структуры (ЖС) и химических процессов, протекающих при жидкопламенном горении (ЖГ). Указанные исследования включали:

- ✦ детальную высокоскоростную фото- и видеорегистрацию процесса ЖГ и макросъемку ЖС, обеспечивающую высокое пространственное разрешение [33];
- ✦ исследование температурных характеристик в волне горения и на поверхности ЖС с использованием термонарных методов и оптической пиromетрии [33, 35];
- ✦ измерения электропроводности в волне горения [35];
- ✦ исследование процессов тепло- и массопереноса в волне горения [36];
- ✦ изучение морфологии конденсированных продуктов ЖГ [37];
- ✦ исследование процессов термического разложения смесей, способных к ЖГ, и их индивидуальных компонентов [38];
- ✦ исследование состава газообразных и конденсированных продуктов ЖГ и химических процессов, протекающих при нем [39, 40];
- ✦ выявление основных факторов, определяющих возможность зарождения и развития ЖС и критериев подбора систем, способных к ЖГ [35, 40].

Выполнение указанных исследований потребовало разработки ряда новых оригинальных методик измерений различных физико-химических характеристик ЖС и процесса ЖГ в целом, и их аппаратного оформления [35, 36, 41, 42].

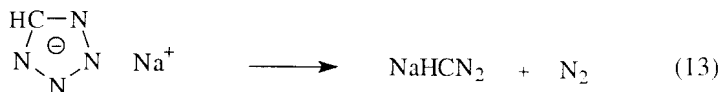
Визуальные наблюдения и тщательная фото- и видеорегистрация процесса ЖГ позволили сделать вывод о том, что ЖС возникает в результате выдувания пузыря из расплава газообразными продуктами разложения компонентов исходной смеси, а сформировавшаяся ЖС представляет собой раскаленную сферондальную оболочку, состоящую из расплава со множеством вкрапленных в толщу ее стенок газовых пузырьков различного размера. Рост ЖС до максимальных размеров, составляющих 13–17 мм, наблюдается, пока один либо несколько пузырьков, составляющих ее оболочку, не лопается, что зафиксировано экспериментально [33]. В результате давление внутри ЖС падает, оболочка несколько уменьшается и теряет сферондальную форму. Затем отверстие затягивается под действием сил поверхностного натяжения и ЖС начинает снова увеличиваться в размерах, повторяя эволюцию предыдущей. Увеличение раз-

мера ЖС как при ее развитии, так и при флуктуации размеров сформировавшейся ЖС может быть связано с поступлением вещества из расплава внутрь ЖС в местах их контакта. При этом наблюдается образование своеобразных каналов между ЖС и расплавом, через которые обеспечивается поступление вещества внутрь оболочки ЖС [33].

Измерение температурных профилей в волне горения для ЖС различного размера показало, что температура изменяется в пределах 1050–1250К, причем для ЖС малого размера она выше [35]. Данные, полученные при оценке распределения температур на поверхности ЖС с использованием оптической пирометрии, свидетельствуют, что, независимо от размера, ЖС характеризуются высокой однородностью теплового излучения. Разница между минимальной и максимальной температурами на видимой поверхности ЖС не превышает 60К ( $\approx 6\%$ ). При этом наиболее характерными являются два типа распределения температур на поверхности ЖС. В первом случае, который типичен для ЖС малого размера (до 5–6 мм в диаметре), температура достаточно плавно уменьшается при удалении от ее центра. Второй тип, присущий ЖС большого диаметра, характеризуется наличием плато в центральной области изображения и резким уменьшением температуры на его периферии. Полученные данные показывают, что ЖС малого размера (до 5–6 мм) характеризуются объемным излучением, тогда как ЖС большого размера излучают как полые оболочки с толщиной стенок  $\approx 1\text{--}2$  мм. Были отмечены также случаи, когда на поверхности ЖС наблюдались локальные зоны, характеризующиеся повышенной температурой (разница температур может достигать 30К). Появление зон локального перегрева, вероятно, может быть связано с процессами догорания продуктов диспергирования, попадающих внутрь ЖС из расплава под ней. Зафиксировано также распределение температур на поверхности ЖС в момент прорыва пузырька, крапленого в ее оболочку, и образования в ней отверстия [35].

Исследование динамики изменения сигнала электрохимического датчика при его прохождении через ЖС различного размера подтвердило предположение о том, что сформировавшуюся ЖС можно рассматривать как в значительной мере пустотелую оболочку. Средний размер ячейки пены внутри ЖС, оцененный из частотного спектра сигнала электрохимического датчика, составляет 2–2,5 мм [35], а средняя плотность ЖС, рассчитанная путем сопоставления ее размеров и массы продуктов, полученных при закалке ЖС в жидком азоте, не превышает  $0,1 \text{ г/см}^3$  [31]. Подтверждение того, что ЖС является оболочкой из расплава, содержащей внутри неоподобную структуру, получено и при исследовании морфологии внутренней поверхности продукта ее закалки, имеющей сложный характер и покрытой лунками различного размера [37].

Для понимания процессов, протекающих при ЖГ, было выполнено исследование термического разложения смеси и ее индивидуальных компонентов, а также химического состава конденсированных и летучих продуктов, образующихся при термоллизе и жидкопламенном горении. Найдено, что основным конденсированным продуктом, образующимся в волне ЖГ, является гидроцианамид натрия, образующийся при термическом разложении тетразолята натрия [38]:

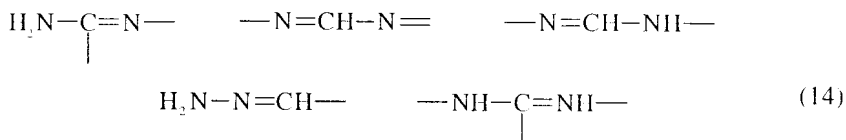


Установлено, что оболочка ЖС более чем на 90% состоит из расплава гидроцианамида натрия. Кроме того, вещество оболочки содержит около 5% цианида натрия, образующегося за счет частичного разложения гидроцианамида натрия в условиях горения [39]. При исследовании термического разложения смеси тетразола с моногидратом тетразолята натрия было обнаружено взаимное влияние компонентов на характер протекания процесса, выражающееся, в частности, в возможной стабилизации 1-Н-формы тетразола молекулами тетразолята натрия в растворе, образующемся после плавления тетразола, что приводит к разложению последнего преимущественно в расплаве [38].

Масс-спектрометрические исследования состава газообразных продуктов, образующихся при горении чистого тетразола [30] и его смеси с натриевой солью в аргоне [38], показали, что их качественный состав одинаков. Основными продуктами являются азот, цианистый водород и водород, причем при горении индивидуального тетразола содержание азота составляет около 85 мол.%, тогда как при ЖГ его содержание в продуктах достигает 96 мол.%.

Совокупность данных, полученных при исследовании основных химических стадий процесса ЖГ, показывает, что указанный тип горения связан с протеканием специфических химических реакций, сопровождающихся выделением тепла, а также значительного количества газообразных продуктов с преобладанием инертного азота и приводящих к образованию гидроцианамидов щелочных металлов. Можно предположить, что необходимым условием для зарождения и развития ЖС при горении является высокое содержание азота в исходных соединениях, их достаточно высокая термостабильность при значительной энергоемкости, а также наличие определенных химических фрагментов и ионов щелочных металлов в молекулах по крайней мере одного из компонентов смеси. Учитывая тот факт, что цианамидная группа в соответствующих со-

лях щелочных металлов имеет карбодинимидную структуру, можно предположить, что к числу таких фрагментов, близких по структуре к карбодинимидной группе и потенциально способных образовывать при горении в смесях с металлосодержащими компонентами цианамиды либо гидроцианамиды соответствующих металлов, относятся следующие:



и, возможно, некоторые другие. Такие фрагменты содержатся в молекулах некоторых типов органических соединений, включая 1,2,3- и 1,2,4-триазолы, гуанидин и их аминопроизводные, цианамид и продукты его полимеризации (дигуанидин, меламина). Соединения указанных типов в целом удовлетворяют и другим приведенным выше требованиям к компонентам смесей, потенциально способных к ЖГ.

В связи с изложенным выше, было выполнено качественное исследование особенностей горения прессованных смесей различного состава на основе перечисленных соединений с солями тетразола и азидами некоторых щелочных металлов [35,40]. В результате выявлено более 10 композиций различного состава, горение которых протекает с образованием ЖС. Необходимо отметить, что во всех случаях процесс горения характеризуется такими же закономерностями, которые были установлены для ЖГ смеси тетразола и моногидрата тетразолята натрия. Интересным является тот факт, что, независимо от природы исходных соединений, ЖГ реализуется только в достаточно узком диапазоне соотношений компонентов, когда содержание азота в смеси изменяется в пределах 63–71 вес.% [35]. Изучение химического состава конденсированных продуктов, образующихся при ЖГ указанных систем, показало, что, как и предполагалось, во всех случаях в ЖС образуются гидроцианамиды соответствующих металлов [40].

Выполненные исследования показывают, что ЖГ характерно не только для производных тетразола, но является достаточно распространенным явлением, присущим широкому кругу энергоемких высокоазотсодержащих соединений различной химической природы. Во всех случаях образующаяся ЖС представляет собой раскаленную жидкую, в значительной степени пустотелую сферическую оболочку, состоящую преимущественно из расплава гидроцианамиды соответствующего металла. Стабильность ЖС, вероятно, обеспечивается химической устойчивостью расплава неорганической соли в температурном диапазоне, в котором реализуется ЖГ, и доста-



точно высоким поверхностным натяжением расплава, составляющим, согласно оценкам в работе [33], не менее 0,04 Н/м. Оболочка ЖС, вероятно, выполняет роль теплоизолирующего и теплоаккумулирующего купола под которым и внутри которого протекают реакции, поддерживающие горение. Стационарность процесса ЖГ, по-видимому, обеспечивается за счет диспергирования продуктов из расплава под ЖС.

#### 4. ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕТРАЗОЛА КАК КОМПОНЕНТЫ ГОРЮЧИХ И ТЕРМИЧЕСКИ ДЕСТРУКТИРУЕМЫХ СИСТЕМ

Полученные при исследовании закономерностей термического разложения и горения производных тетразола данные позволили разработать ряд новых высокоэффективных горючих и термически деструктируемых композиций и компонентов систем для различных энергетических устройств на основе производных тетразола, включая смесевые твердые топлива с улучшенными характеристиками, специальные пленочные материалы с высокой скоростью горения и пониженным дымообразованием, а также газогенерирующие композиции, в том числе составы для газогенераторов многократного включения. Получено более 20 авторских свидетельств СССР на способы получения компонентов и рецептуры композиций для различных энергетических устройств на основе производных тетразола и тетразолсодержащих полимеров.

Полученные результаты позволяют предполагать, что поливинилтетразолы могут быть с успехом использованы в качестве компонентов составов для вспенивания и сшивания полимерных композиций, а также генерирования газов, в том числе чистого азота. Для последних целей наиболее пригодны поли-1-винилтетразол (низкотемпературные составы с температурой начала газовыделения порядка 430 К) и натриевая соль поли-5-винилтетразола (температура начала газовыделения  $\approx 610$  К), разложение которых сопровождается выделением индивидуального азота. Такие композиции в настоящее время широко применяются в различных системах жизнеобеспечения и безопасности, в частности, в системах спасения из-под воды, автомобильных подушках безопасности, системах безопасности магистральных газо- и нефтепроводов и других. В используемых газогенераторах основным рабочим компонентом является азид натрия, а в качестве полимерного связующего применяют материалы на основе бутадиенового каучука, либо фенолформальдегидные смолы, в частности, бакелит. Эти связующие существенно ухудшают как удельную газопроизводительность генераторов, так и состав газовой фазы. При тер-

моразложении ПВТNa выделяется практически чистый азот и образуется азид натрия — основной исходный компонент азотгенерирующих композиций. Полученные данные позволяют полагать, что использование ПВТNa в качестве связующего компонента азотгенерирующих составов на основе азиды натрия может существенно улучшить их газопроизводительность и экологические характеристики.

Данные по разложению полимеров ряда поли-N-алкил-5-винилтетразолов использованы при исследовании возможности применения указанных полимеров в качестве компонентов композиций для получения ультрафильтрационных мембран с регулируемым размером пор. Найденно, что введение в состав композиции для получения пленочных мембран на основе ацетата целлюлозы относительно небольшого количества (до 5%) метилированного поли-5-винилтетразола, поли-1-метил-5-винилтетразола, поли-2-метил-5-винилтетразола либо их сополимеров и последующее разложение тетразолсодержащего компонента, обеспечивает формирование в пленке пор, характеризующихся высокой однородностью распределения по размерам и получение высокопроизводительных мембран с задерживающей способностью к соединениям с молекулярной массой 4000–6000Д [43].

Важный результат, полученный при исследовании термолитических солей поли-5-винилтетразола с переходными металлами - установление возможности получения путем их термопревращений полимерных материалов, содержащих равномерно распределенные частицы металлов, размер которых можно регулировать путем изменения условий проведения термолитического. В настоящее время одним из перспективных путей получения электропроводящих полимеров является термообработка допированных металлами полимеров, в частности, полиакрилонитрила [44]. Полученные данные позволяют рекомендовать соли ПВТ с переходными металлами в качестве исходных соединений для получения такого рода полимерных материалов.

Совокупность данных, полученных при исследовании закономерностей термического разложения поливинилтетразолов (образование при термолитическом стабильных полициклических структур, сопряженных фрагментов, инертная газовая фаза при термопревращениях и другие), свидетельствуют о перспективах использования полимеров рассматриваемого ряда в качестве исходных соединений для получения пленочных элементов наноэлектроники. Исследование влияния импульсов туннельного тока в силовом туннельном микроскопе (СТМ) на структуру пленок некоторых полимеров, в том числе поли-2-трет-бутил-5-винилтетразола, показало, что, в зависимости от мощности и длительности воздействия импульса туннельного тока, на поверхности пленки могут быть с высокой

воспроизводимостью получены как локальные (точечные), так и более сложные изменения ее рельефа. Полученные данные позволяют полагать, что модифицированные под влиянием СТМ-воздействия пленки поли-2-трет-бутил-5-винилтетразола могут быть использованы в качестве реплик для создания наноструктур [45].

### Заключение

Полученные в рамках выполненных исследований данные позволили оценить перспективы практического использования тетразолсодержащих полимеров и некоторых производных тетразола в качестве компонентов горючих и термически деструктурируемых систем различного назначения. Вместе с тем, выявленные закономерности термически стимулируемой фрагментации тетразолов, в частности, образование интермедиатов определенной структуры (нитрены, карбены, нитрилимины), указывают на то, что процессы термоллиза тетразолов в некоторых реакционных средах могут быть использованы как удобный подход к синтезу ряда труднодоступных соединений, в частности, замещенных 1,2,4-триазолов, тетразинов и карбодиимидов [3].

Основная часть работ, касающихся термического разложения производных тетразола, посвящена исследованию 5-монозамещенных, а также 1,5- и 2,5-дизамещенных тетразолов. В то же время, термоллиз 1-монозамещенных тетразолов и тетразолиевых солей рассматривается лишь в нескольких работах, а термическое разложение 2-замещенных тетразолов до сих пор практически не исследовано [3]. В последнее время в лаборатории химии конденсированных сред начат цикл работ, направленных на разработку методов селективного синтеза и исследование механизма термической деструкции замещенных тетразолиевых солей. Показано, в частности, что при термоллизе 1,4,5-тризамещенных тетразолиевых солей практически с количественным выходом образуются соответствующие карбодиимиды [46]. Исследование закономерностей термического разложения указанных выше типов производных тетразола позволит расширить представления о роли структурных факторов в термопревращениях и послужит стимулом для дальнейшего развития прикладных работ и поиска новых технологических решений, связанных с практическим использованием тетразолов.

Представляется важным дальнейшее исследование процессов самоорганизации при горении высокоазотсодержащих конденсированных систем. Недавно найдено, что замена солей щелочных металлов на соответствующие соли щелочноземельных металлов (Ca, Sr) в систе-

мах, способных к жидкопламенному горению, приводит к качественно новому типу самоорганизации при горении. Наблюдается своеобразное послойное горение, когда зона превращения локализуется в достаточно тонком (0,5–0,8 мм) поверхностном слое. В момент догорания этот слой, имеющий вид раскаленной светящейся области на поверхности образца, отделяется от него с образованием цельного слоя конденсированного продукта горения. В месте контакта с образцом самопроизвольно инициируется горение нового слоя и процесс периодически повторяется до полного сгорания образца, причем горение протекает в конденсированной фазе без образования расплавленных продуктов [40, 47]. Показано, что послойное горение может быть с успехом использовано для СВС-синтеза гидроцианамидов щелочноземельных металлов [47].

Таким образом, горение ряда энергонасыщенных высокоазотсодержащих конденсированных систем сопровождается процессами самоорганизации, которая может иметь различный характер. Для понимания природы обнаруженных явлений необходимо дальнейшее исследование количественных взаимосвязей между параметрами процессов жидкопламенного и послойного горения и механизмом химических реакций, протекающих на разных стадиях горения.

## Литература

1. Колдобский Г.И., Островский В.А. // Успехи химии. 1994. Т. 63, № 10. С. 847–865.
2. Wittenberger S.J. // Org. Prep. and Proced. Int. 1994. Vol. 261(5). P. 499–531.
3. Lesnikovich A.I., Levchik S.V., Balabanovich A.I., Ivashkevich O.A., Gaponik P.N. // Thermochim. acta. 1992. Vol. 200. P. 427–441.
4. Lesnikovich A.I., Ivashkevich O.A., Printsev G.V., Luytsko V.A., Kovalenko K.K., Gaponik P.N., Levchik S.V. // Thermochim. acta. 1989. Vol. 145. P. 145–202.
5. Vyazovkin S.V., Lesnikovich A.I., Luytsko V.A. // Thermochim. acta. 1990. Vol. 165. P. 17–21.
6. Lesnikovich A.I., Ivashkevich O.A., Printsev G.V., Gaponik P.N., Levchik S.V. // Thermochim. acta. 1990. Vol. 171. P. 207–213.
7. Levchik S.V., Balabanovich A.I., Ivashkevich O.A., Lesnikovich A.I., Gaponik P.N., Costa L. // Thermochim. acta. 1992. Vol. 207. P. 115–131.
8. Lesnikovich A.I., Levchik S.V., Bolvanovich E.E., Ivashkevich O.A., Gaponik P.N., Vyazovkin S.V. // Thermochim. acta. 1990. Vol. 168. P. 211–221.
9. Ивашкевич О.А., Левчик С.В., Лесникович А.И. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. н. 1993. № 1–2. С. 56–60.
10. Ивашкевич О.А., Тузик А.А., Лесникович А.И. // Докл. АН Беларусі. 1995. Т. 39, № 3. С. 54–58.
11. Levchik S.V., Balabanovich A.I., Ivashkevich O.A., Gaponik P.N., Costa L. // Thermochim. acta. 1993. Vol. 225. P. 53–65.
12. Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Karavai V.P., Lesnikovich A.I., Chernavina N.I., Sukhanov G.T., Gareev G.A. // Angew. makromol. Chem. 1994. Bd. 219. S. 89–99.

13. Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Chernavina N.I., Lesnikovich A.I., Sukhanov G.T., Garcev G.A. // *Angew. makromol. Chem.* 1994. Bd. 219. S. 89–99.
14. Kurmaz S.V., Nedelko V.V., Roschupkin V.P., Larikova T.S., Lesnikovich A.I., Ivashkevich O.A., Bolvanovich E.E., Gaponik P.N. // *Thermochim. acta.* 1991. Vol. 179. P. 209–220.
15. Lesnikovich A.I., Levchik S.V., Ivashkevich O.A., Bolvanovich E.E., Gaponik P.N., Korsunsky B.L., Kurmaz S.V., Larikova T.S., Nedelko V.V., Roschupkin V.P. // *Thermochim. acta.* 1993. Vol. 215. P. 303–313.
16. Ивашкевич О.А., Левчик С.В., Гапоник П.Н., Красицкий В.А. // Докл. АН Беларуси. 1994. Т. 38, № 2. С. 59–62.
17. Levchik S.V., Ivashkevich O.A., Costa L., Gaponik P.N., Andreeva T.N. // *Polym. Degrad. and Stab.* 1994. Vol. 46. P. 225–234.
18. Levchik S.V., Balabanovich A.I., Ivashkevich O.A., Gaponik P.N., Costa L. // *Polym. Degrad. and Stab.* 1995. Vol. 47. P. 333–338.
19. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Чернавина Н.И., Лесникович А.И. // Докл. АН БССР. 1991. Т. 35, № 10. С. 923–926.
20. Ivashkevich O.A., Gaponik P.N., Koren A.O., Bubel O.N. // *Int. J. Quantum. Chem.* 1992. Vol. 43, №6. P. 813–826.
21. Ivashkevich O.A., Gaponik P.N., Kovalyova T.B., Makarevich N.I., Sushko N.I. // *Makromol. Chem.* 1992. Bd. 193. S. 1369–1373.
22. Неделько В.В., Рошупкин В.П., Ларикова Т.С. // *Высокомолекул. соедин.: А.* 1987. Т. 29, № 10. С. 2088–2093.
23. Рошупкин В.П., Неделько В.В., Ларикова Т.С. // *Высокомолекул. соедин.: А.* 1989. Т. 31, № 8. С. 1726–1731.
24. Ивашкевич О.А., Гапоник П.Н., Лесникович А.И., Суханов Г.Т., Шумская Т.Н., Гарев Г.А. // *Высокомолекул. соедин.: Б.* 1991. Т. 33, № 4. С. 275–279.
25. Ивашкевич О.А., Лесникович А.И., Принцев Г.В., Козарез Н.Н. // Тез. докл. XI конф. по термическому анализу. Самара, 1993. С. 123.
26. Karavai V.P., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A. // *Magn. Reson. Chem.* 1989. Vol. 27. P. 611–615.
27. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Биба В.И., Науменко В.Н., Андреева Т.Н. // *Изв. АН БССР. Сер. хим. н.* 1990. № 1. С. 55–60.
28. Щипапов В.П. // *Химия гетероцикл. соед.* 1983. № 8. С. 1130–1133.
29. Лесникович А.И., Свиридов В.В., Гапоник П.Н. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 20, № 9. С. 824–827.
30. Лесникович А.И., Принцев Г.В., Ивашкевич О.А., Люцко В.А., Коваленко К.К. // *Физика горения и взрыва.* 1988. Т. 24, № 5. С. 48–51.
31. Lesnikovich A.I., Sviridov V.V., Printsev G.V., Ivashkevich O.A., Gaponik P.N. // *Nature.* 1986. Vol. 323. P. 706–707.
32. Лесникович А.И., Свиридов В.В., Принцев Г.В., Ивашкевич О.А., Гапоник П.Н. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30, № 11. С. 1002–1004.
33. Astashinsky V.A., Kostyukevich E.A., Ivashkevich O.A., Lesnikovich A.I., Krasitsky V.A. // *Combust. and Flame.* 1994. Vol. 96. P. 286–293.
34. Merzhanov A.G. // *Arch. Combust.* 1981. Vol. 1, № 2. P. 23–48.
35. Ivashkevich O.A., Lesnikovich A.I., Krasitsky V.A., Astashinsky V.A., Kostyukevich E.A., Khusid B.M., Mansurov V.A. // *Combust. and Flame.* 1997. Vol. 110. P. 113–126.
36. Лесникович А.И., Ивашкевич О.А., Хусид Б.М., Мансуров В.А., Красицкий В.А. Исследование процессов тепло- и массообмена при жидкопламенном горении. Минск. 1994. № 5. 38 с.
37. Принцев Г.В., Лесникович А.И. // *Хим. физика.* 1990. № 1. С. 24–28
38. Lesnikovich A.I., Ivashkevich O.A., Printsev G.V., Gaponik P.N., Shandakov V.A. // *Thermochim. acta.* 1991. Vol. 183. P. 193–202.

39. Ивашкевич О.А., Принцев Г.В., Лесникович А.И. // Докл. АН Беларуси. 1992. Т. 36, № 7–8. С. 608–610.
40. Красниккий В.А., Ивашкевич О.А., Лесникович А.И. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 1. С. 3–8.
41. Kostyukevich E.A., Astashinsky V.A., Lesnikovich A.I., Ivashkevich O.A., Krasitsky V.A. // Proc. of 7-th Intern. Symp. on Electronic Imaging. Las Vegas, 1995. P. 213.
42. Mansurov V.A., Lesnikovich A.I., Ivashkevich O.A., Krasitsky V.A. // Proc. of 3-rd Intern. Symp. on Self-Propagating High Temperature Synthesis. Wuhan, 1995. P. 81.
43. Праценко В.Е., Бильдюкевич А.В., Гапоник П.Н. и др. Авт. свидетельство СССР № 1729562 (1989).
44. Солодовников С.П., Бронштейн Л.М., Логинюва Т.П. // Высокомолекул. соедин. 1993. Т. 35Б, № 1. С. 33–40.
45. Gurin V.S., Ivashkevich O.A. // Appl. Surface Sci. 1997. Vol. 108. P. 65–69.
46. Гапоник П.Н., Войтехович С.В., Ивашкевич О.А., Ляхов А.С., Говорова А.Л. // Химия гетероцикл. соед. 1998 (в печати).
47. Lesnikovich A.I., Sviridov V.V., Krasitsky V.A., Ivashkevich O.A. // Book of Abstrs. of IV Intern. Symp. on Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Toledo (Spain), 1997. P. 99.