

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ 5-АМИНОТЕТРАЗОЛЯТА НАТРИЯ

Thermal decomposition behavior of sodium salt of 5-aminotetrazole (SAT) was studied by high-resolution thermogravimetry, differential scanning calorimetry and thermal volatilisation analysis. SAT decomposes in three steps at 280–300, 300–330 and 420–520°C respectively. In the first step, the tetrazole ring cracks with evolution either sodium azide or hydrogen azide. SAT produces a thermally stable residue consisting of sodium salts of cyanomelamine and trisodium salt of tricyanomelamine.

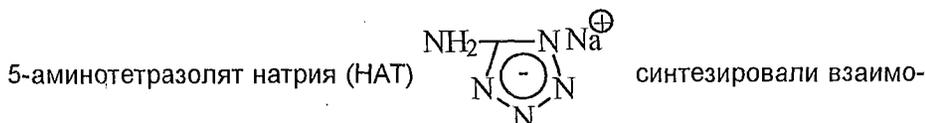
Исследование термического разложения тетразолов является актуальным в связи с необходимостью поиска новых эффективных компонентов газогенерирующих композиций – составов, выделяющих большой объем газов при горении или термическом разложении. Перспективными представителями соединений этого класса являются 5-аминотетразолы, содержащие значительное количество азота в молекулах (82% в 5-аминотетразоле, 84% в 1,5-диаминотетразоле).

К числу требований, предъявляемых к компонентам газогенерирующих композиций, относится максимальная газопроизводительность при минимальном образовании или полном отсутствии высококипящих продуктов, т.е. продуктов, летучих при температуре горения и конденсирующихся при комнатной температуре.

Ранее было показано [1], что при термическом разложении 5-аминотетразола образуются термостабильный остаток, состоящий из соединений симметризиновой структуры, и газообразные продукты, основным компонентом которых, наряду с азотом, является азотистый водород. Чтобы исключить выделение азотистого водорода, были изучены соединения, у которых атом водорода в положении "1" кольца 5-аминотетразола был замещен на функциональные группы, а также полимерные соединения с 5-аминотетразольным заместителем в боковой цепи. Однако было показано [2], что при термическом разложении 1-метил-5-аминотетразола и 1,5-диаминотетразола выделяются азотистый водород и цианистый водород. Основным газообразным продуктом термолитиза поли-1-винил-5-аминотетразола является азот; были идентифицированы также небольшие количества азотистого водорода [3].

В связи со сказанным был продолжен поиск других высокоэффективных генераторов газа в ряду тетразолов, которые не выделяют токсичных газов. Целью настоящего исследования является изучение закономерностей термического разложения натриевой соли 5-аминотетразола.

Материал и методика



действием спиртовых растворов 5-аминотетразола и этилата натрия, взятых в эквивалентных количествах. По окончании реакции растворитель удаляли под вакуумом. Продукт дважды перекристаллизовывали из бидистиллированной воды и сушили при 50°C в вакууме при 100 Па. Индивидуальность соединения контролировали методом тонкослойной хроматографии. Содержание натрия, оцененное методом пламенной фотометрии, составило 20,8% (расчетное 21,5%).

Термическое разложение НАТ изучали методами термогравиметрии высокого разрешения (ТГВР), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термического волюмометрического анализа (ТВА). ТГВР- и ДСК-эксперименты проводили в проточной атмосфере азота (60 мл/мин) при скорости нагрева 10°C/мин, используя термоанализатор DuPont 2100 с модулями ТГА 2950 и ДСК в алюминиевых тиглях. ТВА-эксперименты были выполнены в вакууме (10⁻¹–10⁻² Па) при постоянной откачке продуктов реакции и скорости нагрева 10°C/мин.

Твердый остаток термолита собирали на различных степенях разложения в ходе ТГВР-исследований. Выделяющиеся в ходе термолита высококипящие, летучие кристаллические и газообразные продукты собирали в ловушках, охлаждаемых проточной водой (20°C) или жидким азотом (-196°C). Высококипящие летучие кристаллические продукты, а также твердый остаток исследовали методом Фурье ИК спектроскопии (ФИК). Газообразные продукты анализировали с помощью газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС), а также ФИК.

Для кинетических исследований были проведены ТВА эксперименты в статической атмосфере аргона при скоростях нагрева 0,63; 1,25; 2,5; 5; 10; 20; 40 град/мин (навеска образца 8÷15 мг) в стеклянной ампуле, которую помещали в печь. Объем выделяющихся газообразных продуктов регистрировали дифференциальным автоматическим газовым волюмометром ДАГВ-70-2М. Линейную скорость нагрева задавали прецизионным регулятором температуры ПРТ-1000.

Результаты и их обсуждение

На кривой ТГВР (рис.1) показаны три стадии потери веса, которые составляют 18, 10 и 16% соответственно, при температуре в интервалах 280–300, 300–330 и 420–520°C.

На рис.2 показана кривая ДСК термического разложения НАТ. В температурном интервале 280–320°C находится эндотермический пик сложной формы, являющийся следствием наложения двух эффектов – эндотермической реакции термолита НАТ (так как температура начала этого эффекта совпадает с температурой начала потери веса на кривой ТГВР) и плавления образующихся продуктов реакции (T_{\min} 307°C). Дополнительным изотермическим экспериментом, проведенным при 280°C, было подтверждено, что НАТ действительно разлагается без плавления. За эндотермическим эффектом плавления следует слабый экзотермический пик, который соответствует второй стадии потери веса. Два интенсивных экзотермических пика (T_{\max} 493 и 554°C) соответствуют, вероятно, третьей стадии потери веса НАТ. Различие в температурах максимума ДТГ и ДСК связано с использованием различных программ нагревания в ТГВР и ДСК.

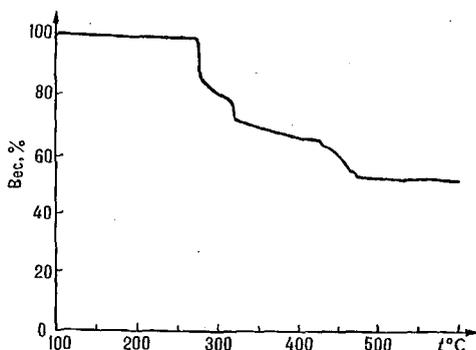


Рис.1. Кривая ТГВР термолита НАТ:
скорость нагрева 10°C/мин; ток азота 60 мл/мин

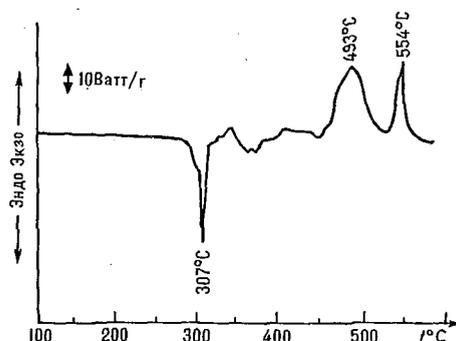


Рис.2. Кривая ДСК для НАТ:
скорость нагрева 10°C/мин; ток азота 60 мл/мин

В ТВА-экспериментах зарегистрировано две стадии выделения конденсирующихся газов в температурных интервалах 280–360°C (T_{\max} 305°C) и 360–520°C (T_{\max} 470°C). Неконденсирующиеся газообразные продукты начинают выделяться при 290°C. В температурном интервале 290–360°C наблюдаются две стадии их выделения (T_{\max} 305 и 335°C) и одна стадия – при 360–520°C. Эти три процесса соответствуют трем стадиям потери веса ТГВР-экспериментов. Таким образом, в интервале 280–360°C наблюдается преимущественное выделение конденсирующихся продуктов, а в интервале 360–520°C – неконденсирующихся.

В ИК спектре исходного НАТ (рис.3, спектр а) к валентным колебаниям аминогруппы отнесены три полосы поглощения при 3425, 3338 и 3234 см^{-1} , а к деформационным – интенсивная полоса при 1623 см^{-1} и средней интенсивности полоса при 1006 см^{-1} . Основными полосами поглощения тетразольного цикла являются 1544, 1452 см^{-1} (валентные колебания кольца, основной вклад в которые вносят связи $\text{C}=\text{N}_{\text{эндо}}$ и $\text{N}=\text{N}$ соответственно [4]), 1136 и 1108 см^{-1} (скелетные колебания кольца [4]). Полоса сильной интенсивности 1249 см^{-1} отнесена к колебаниям экзоциклической связи $\text{C}-\text{N}$.

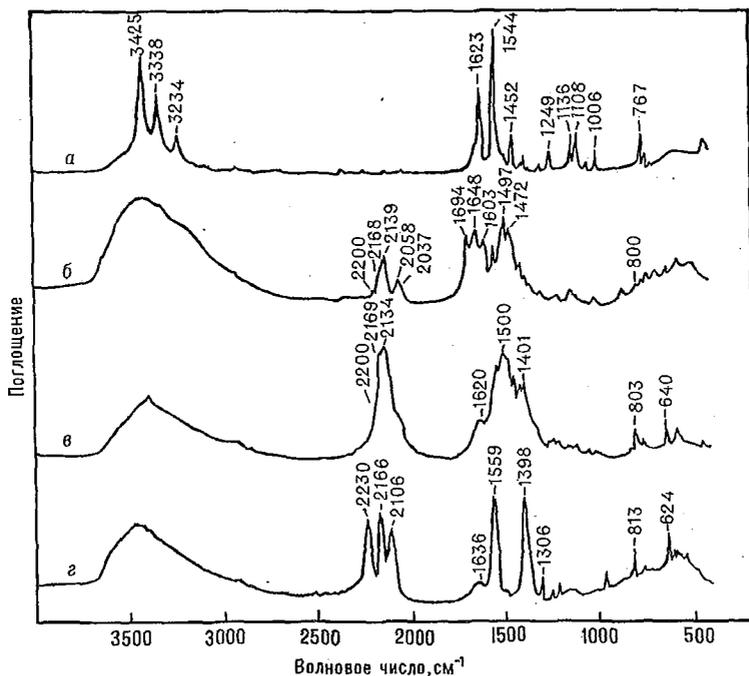


Рис.3. Спектры ФИК:

а – исходный НАТ. Твердые остатки, собранные в ТГВР: б – при 300°C, в – при 350°C и з – при 470°C

В ИК спектре твердого остатка, собранного в конце первой стадии разложения (спектр б), практически исчезли полосы валентных колебаний тетразольного цикла, что означает его разрушение. Одновременно появился ряд новых полос поглощения в области 2000–2200 см^{-1} . Два новых пика при 2139 и 2058 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям N_3 в азиде натрия [5]. Азид натрия был также идентифицирован по реакции с ионом трехвалентного железа. Карбодиимидные структуры можно обнаружить по полосе 2168 см^{-1} . Две слабые, появляющиеся при 2200 и 800 см^{-1} полосы можно отнести к соли меламиноцианамида [6,7].

Новые полосы в области 1700–1600 см^{-1} , по-видимому, относятся к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{N}$ и деформационным колебаниям аминогруппы.

Из результатов анализа газообразных продуктов, выполненного при 300°C, следует, что на первой стадии главным образом выделяется азотистый водород. В ИК спектре газообразных продуктов зафиксирован также аммиак.

Таким образом, тетразольный цикл НАТ разлагается с выделением азотистого водорода. Так как у НАТ отсутствуют благоприятные возможности для элиминирования HN_3 (наличие атома водорода у циклического атома азота), мы можем предположить, что аминокформа (1) НАТ изомеризуется в иминоформу (1а, уравнение), из которой и образуется HN_3 . Склонность 5-аминотетразолов к аминокиминной таутомерии ранее была показана на примере 5-аминотетразола, 1,5-диаминотетразола, 1-метил-5-аминотетразола, поли-1-винил-5-аминотетразола [1–3].

Гидроцианамид натрия (2), образующийся при выделении из НАТ HN_3 , имеет структуру карбодиимида и идентифицирован по полосе 2168 см^{-1} [8].

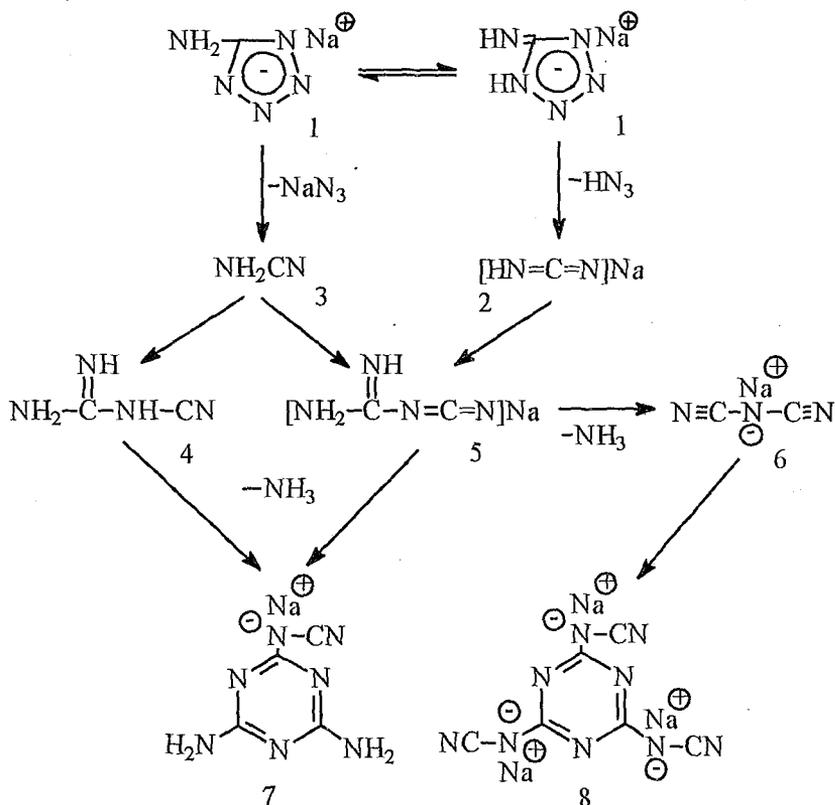
В твердом остатке термоллиза зафиксирован также азид натрия. Это означает, что существует еще один путь раскрытия тетразольного цикла НАТ. Азид натрия может выделяться как из amino-, так и иминоформы НАТ с образованием в твердом остатке цианамид (3) либо его димера – дициандиамида (4).

Соединения (3) и (4) не были идентифицированы, но были определены конечные продукты химических реакций, в которых они участвуют, – меламиноцианамид натрия (7) и натриевая соль трицианомеламина (8). Промежуточным продуктом, из которого получают эти соли, является дициандиамид натрия (5) и дициандиамид (4) взаимодействуют между собой, образуя меламиноцианамид натрия (7). Было также показано [9], что натриевая соль дициандиамида (5) при нагревании превращается в натриевую соль дицианимида (6), которая тримеризуется в натриевую соль трицианомеламина (8).

В газообразных продуктах термического разложения, собранных в конце второй стадии разложения, идентифицированы азотистый водород, аммиак и следовые количества цианистого водорода.

Твердый остаток термоллиза НАТ после второй стадии представляет собой вещество желтого цвета, легко растворимое в воде. В литературе [10] показано, что азид натрия разлагается при нагревании, выделяя азот и нитрид натрия. Твердые продукты термоллиза NaN_3 окрашены в желтый цвет. Желтую окраску они могут придавать и твердому остатку термоллиза НАТ.

ИК спектр твердых продуктов термоллиза НАТ, собранных после второй стадии разложения, представлен на рис.3 (спектр в). В спектре отмечается дальнейший рост полос поглощения карбодиимидной группы (2169 см^{-1}), солей меламиноцианамид, трицианомеламина ($2200, 1550\text{--}1400, 803 \text{ см}^{-1}$), уменьшение интенсивности деформационных колебаний аминогруппы (1620 см^{-1}).



Вероятно, на второй стадии происходит окончательное разрушение тетразольного цикла НАТ и формирование твердого остатка термоллиза, состоящего из солей цианомеламина и трицианомеламина.

Основным газообразным продуктом, образующимся на третьей стадии, является азот. Газообразование на этой стадии происходит в основном за счет азидов натрия. В пользу этого свидетельствует также тот факт, что в ИК спектре твердого остатка, собранного после третьей стадии, отсутствуют полосы поглощения азидов натрия. В спектре присутствуют полосы карбонильных групп (2166 см^{-1}), цианогруппы (2230 см^{-1}).

Зависимость энергии активации (E) от степени разложения, рассчитанная по данным ТВА-эксперимента, свидетельствует о сложном механизме термоллиза НАТ. Эта зависимость, возрастающая с 215 до 295 кДж/моль на начальном этапе ($\alpha < 0,2$), затем убывающая до 135 кДж/моль, и характерна для процесса, включающего, по меньшей мере, две параллельные реакции [11]. Одной из реакций может быть распад тетразольного цикла с элиминированием азотистого водорода, второй – азидов натрия, который разлагается далее с выделением азота. На начальной стадии кинетика термического разложения определяется реакцией с большой величиной E . При увеличении температуры (степени превращения) ее парциальный вклад в процесс растет быстрее, чем реакции с меньшей величиной E , и эффективная энергия активации увеличивается, достигая 295 кДж/моль. Это значение приблизительно соответствует E одной из параллельных реакций термоллиза.

Уменьшение эффективной энергии активации в областях степеней превращения 0,2–0,95 ассоциируется с величиной парциального вклада реакции с меньшим значением E и постепенным торможением реакции с большим значением E . Величина $E=140$ кДж/моль, достигаемая при $\alpha=0,95$, соответствует энергии активации второй параллельной реакции.

Наиболее вероятная кинетическая функция термоллиза НАТ, найденная по методу, предложенному в [12], отвечает реакции первого порядка.

Таким образом, термическое разложение НАТ происходит в три стадии в температурном интервале 280–300, 300–330 и 420–520°C. На первой стадии разрушается тетразольный цикл, основными газообразными продуктами термоллиза являются азотистый водород и аммиак. При высокой температуре часть НАТ изомеризуется в иминоформу. Аминоформа разлагается с выделением азидов натрия, иминоформа – азотистого водорода. Промежуточные продукты, получающиеся при распаде обеих форм (цианамид и гидроцианамид натрия), взаимодействуют между собой, давая в итоге соли цианомеламина и трицианомеламина в твердом остатке термоллиза. Выделяющийся азид натрия также распадается с образованием азота.

Работа выполнена в рамках договора о сотрудничестве между Белорусским государственным университетом и Туринским университетом (Италия).

1. Levchik S.V., Ivashkevich O.A., Balabanovich A.I. et al // *Thermochim. Acta.* 1992. Vol.207. №1. P.115.
2. Levchik S.V., Balabanovich A.I. Ivashkevich O.A. et al // *Thermochim. Acta.* 1993. Vol.225. №1. P.53.
3. Levchik S.V., Balabanovich A.I. Ivashkevich O.A. et al // *Polym. Degr. and Stab.* 1995. Vol.47. P.333.
4. Матвеева Н.А., Сушко Н.И., Макаревич Н.И. и др. // *Журн. прикл. спектроскопии.* 1992. Т.57. С.442.
5. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений // М., 1991.
6. Финкельштейн А.И. // *Оптика и спектроскопия.* 1959. Т.6. Вып.1. С.33.
7. Сухоруков Б.И., Финкельштейн А.И. // Там же. Т.7. Вып.5. С.653.
8. Lesnikovich A.I., Printsev G.V., Ivashkevich O.A. et al. // *Thermochim. Acta.* 1991. Vol.184. №2. P.221.
9. Bann B., Miller S.A. // *Chem.Rev.* 1958. Vol.58. P.131.
10. Багал Л.И. Химия и технология взрывчатых веществ // М., 1975.
11. Vyazovkin S.V., Goryachko V.I., Lesnikovich A.I. // *Thermochim. Acta.* 1992. Vol.197. P.41.
12. Vyazovkin S.V., Goryachko V.I. // *International Lambate.* 1992. Vol.17. №1. P.21.