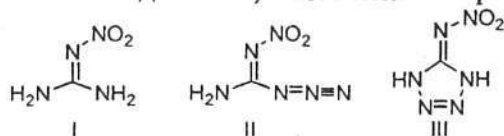


ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НИТРИМИНОВ В РАСТВОРАХ

А.А. Нефедов, А.М. Астахов, В.А. Федоров, Н.П. Самсонова

Сибирский государственный технологический университет
660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82. E-mail: chem@sibstu.kts.ru

Нитримины, простейшим из которых является 2-нитрогуанидин (I), представляют собой интерес как энергоемкие вещества [1]. Важными характеристиками для использования этих веществ являются их физико-химические свойства, в частности, термическая стабильность этих соединений, в том числе и в растворах.



Нами проведены манометрические исследования термического разложения [2] в различных растворителях 14 веществ-производных (I): метил-, этил-, адамантил-, фенил-, тетраметил-, аминонитрогуанидинов, 2-нитриминоимидазолидина, нитрогуанилазида (II), гидразо-бис-нитроформамидина, 1,2-динитрогуанидина, 1-метил-, 1-фенил-1,2-динитрогуанидинов, 1-нитро-2-нитриминоимидазолидина, 5-нитраминотетразола (III). Подобные исследования позволяют исключить влияние кристаллической решетки на распад веществ, и устранить влияние отношения массы реагирующего вещества к объему реакционного сосуда.

Для (II) была изучена, помимо термического разложения в водном растворе, параллельно протекающая его изомеризация в (III) в интервале значений pH от 1 до 7. Наблюдаемые константы скорости изомеризации уменьшаются с уменьшением pH, а их логарифмы линейно зависят от величины pH ($R=0.9924$).

Распад остальных веществ изучался в широком интервале температур в разных апротонных высококипящих растворителях: ДБФ, ДБС, ДНБ, фенилбензоате при концентрации веществ 1% по массе. Выбор растворителей обусловлен крайне малой растворимостью большинства нитриминнов в воде; температуры разложения веществ также лежат выше точки кипения воды. Варьирование концентрации нитриминнов в интервале 0.5%-5%, а некоторых соединений и до 20%, не оказывал влияния на константу скорости термического разложения, что свидетельствует об отсутствии образования ассоциатов и мономолекулярности процесса термораспада в растворе.

Термическое разложение нитриминнов в растворах до глубины превращения 75-80% описывается уравнениями первого порядка. Определены формальные кинетические параметры процессов разложения. Сопоставление их с аналогичными для процессов термораспада нитриминнов в твердом и расплавленном состояниях показало, что для соединений, разлагающихся без плавления, эти параметры различаются; для веществ, разлагающихся в расплавленном состоянии, они практически одинаковы. Вместе с тем было отмечена схожесть этих параметров для одного и того же соединения в разных растворителях, что говорит об отсутствии химического взаимодействия между растворителем и растворенным веществом.

1. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов / М.: Наука, 1996. 223 с.
2. Гольбиндер А.И. Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ / М.: Росвузиздат, 1963. 142 с.; Степанов Р.С. Физико-химические испытания взрывчатых веществ. Раздел I / Красноярск: КПИ, 1989. 84 с.