

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА И ОКСИДА АЗОТА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПАРОВ МЕТИЛНИТРАМИНА

© 2004 г. Р. С. Степанов, Л. А. Круглякова, Ю. В. Кекин, А. М. Астахов

Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

Поступила в редакцию 09.01.2003 г.

Манометрическим методом изучена кинетика термического разложения метилнитрамина в газовой фазе с добавками хлористого водорода и оксида азота. Показано, что хлористый водород не влияет на распад нитрамина, а оксид азота ускоряет разложение.

Термическое разложение алифатических первичных нитрамина в конденсированном состоянии протекает по ионному механизму [1]. Реакционной формой является образующаяся в результате автопротолиза протонированная молекула нитрамина. Чем более сильной кислотой является нитрамин, тем меньше его термическая стабильность. Сходный механизм разложения первичных нитрамина наблюдается и в водных растворах кислот, с увеличением кислотности среды возрастает скорость распада [2].

При переходе к газовой фазе возможность протонирования молекулы первичного нитрамина теряется и, как следствие, механизм термораспада меняется на радикальный [3]. Возможен ли распад первичного нитрамина по ионному механизму в газовой фазе в присутствии паров кислоты? Для ответа на этот вопрос в настоящей работе изучено влияние паров хлористого водорода на кинетику газофазного термического разложения метилнитрамина. Дополнительно исследовано влияние на термораспад добавок монооксида азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение кинетики термического разложения проводили манометрическим методом с использованием стеклянных компенсационных нуль-манометров типа Бурдона [4] при остаточном давлении в реакционном сосуде 10^{-1} – 10^{-2} мм рт. ст. Температуру в термостате поддерживали с точностью ± 0.2 К. Метилнитрамин очищали вакуумной сублимацией, по данным ГЖХ он содержал не менее 99.9% основного вещества. Кинетические исследования проводили в температурном интервале 220–250°C и при начальном давлении паров HCl и NO 80–85 мм рт.ст.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термическое разложение метилнитрамина в присутствии добавок описывается кинетическим

уравнением первого порядка, а температурная зависимость наблюдаемых констант скорости подчиняется уравнению Аррениуса:

для хлористого водорода

$$k = 10^{(13.82 \pm 0.51)} \exp[-(174100 \pm 1320)/RT],$$

для оксида азота

$$k = 10^{(12.45 \pm 0.49)} \exp[-(145700 \pm 1200)/RT].$$

Активационные параметры термического разложения метилнитрамина в газовой фазе (без добавок): $E_a = 171.6$ кДж/моль, $\lg A = 13.65$ [3]. Сопоставление активационных параметров показывает, что пары хлористого водорода практически не оказывают влияния на термическое разложение метилнитрамина. Таким образом, наличие паров кислоты не приводит к протонированию первичного нитрамина в газовой фазе, радикальный механизм термораспада сохраняется.

Известно, что скорость термического разложения вторичных нитрамина уменьшается в присутствии NO [4]. Вероятно, образующийся по лимитирующей реакции распада



аминный радикал связывается NO в относительно стабильный вторичный нитрозамин



В этом процессе не происходит изменения объема газовой фазы, и манометрические измерения не могут зафиксировать уменьшения концентрации вторичного нитрамина. Кроме того, добавление NO ингибирует вторичные свободно-радикальные реакции [4].

В отличие от вторичных нитрамина, добавка NO к метилнитрамину ускоряет разложение в 20–30 раз. В принципе увеличение скорости можно связать с окисляющим действием NO. Однако в таком случае наблюдаемые кинетические кривые описывались бы уравнением второго порядка: