

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.64:539.3

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В СМЕСЯХ НЕКОТОРЫХ  
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С 50 мас. %  
АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД  
ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. В. А. Жорин<sup>a,\*</sup>, М. Р. Киселев<sup>b,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, 119991 Москва, Россия

<sup>b</sup> Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: vzhorin@mail.ru

\*\*e-mail: kisselev@phych.ac.ru

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

После доработки 16.04.2020 г.

Принята к публикации 27.04.2020 г.

Методами ДСК и термогравиметрии показано, что термическое разложение антрацена, адамантана, меламина, пентаэритрита, циануровой, аспарагиновой и янтарной кислот сопровождается эндотермическими эффектами. Установлено, что энтальпии эндопроцессов варьировались от 500 Дж г<sup>-1</sup> в адамантане до 1900 Дж г<sup>-1</sup> в пентаэритрите и зависели от элементного состава органических соединений. Пластическое деформирование смесей органических веществ с 50 мас. % алюминия осуществлено под давлением 1 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. На термограммах смесей с антраценом, меламином и циануровой кислотой в Т-диапазоне разложения органики выявлены эндотермические пики, а на термограммах смесей с адамантаном, янтарной кислотой, пентаэритритом и аспарагиновой кислотой – экзотермические. На термограммах всех смесей в Т-диапазоне 400–800 °С зарегистрированы экзопроцессы, связанные с окислением и азотированием алюминия. Определены суммарные энтальпии экзопроцессов в деформированных образцах, которые варьировались от 1.9 кДж г<sup>-1</sup> в смеси в меламином до 36.0 кДж г<sup>-1</sup> в смеси с пентаэритритом. Установлена зависимость результатов ДСК- и термогравиметрических исследований от газовой среды, в которой проводили измерения – воздух, азот или аргон.

*Ключевые слова:* высокое давление, пластические деформации, окисление алюминия, экзотермические процессы, эндотермические процессы

DOI: 10.31857/S0044453721010337

Окисление металлов в воздушной среде сопровождается выделением большого количества энергии. Для получения максимальной энергии в единицу времени используют порошки металлов разной дисперсности, имея в виду, что, чем выше дисперсность порошка, тем больше его удельная поверхность. Активность порошкообразного металла будет также зависеть от структуры поверхности и от веществ, контактирующих с этой поверхностью. Интерес к процессу окисления металлических порошков связан с тем, что порошкообразные металлы оказывают сильное влияние на процессы, протекающие в твердых топливах и взрывчатых веществах. Один из наиболее эффективных металлов, используемых в качестве компонентов твердых топлив, – алюминий [1, 2]. В настоящее время проводятся широкие исследования процесса горения как индиви-

дуальных порошков алюминия разной дисперсности [3], так и смесей алюминия с разными компонентами с целью интенсификации процесса горения [4]. В работе [5] исследовали влияние нитроцеллюлозы, олеиновой и стеариновой кислоты на процесс окисления нанодисперсных порошков алюминия. Авторы [6] установили, что скорость окисления наночастиц алюминия с покрытием из олеиновой кислоты выше, чем с оксидным или фторполимерным покрытием, нанесенным на поверхность. В [7] было установлено, что скорость горения алюминия в нанокompозитах алюминий–октоген тем выше, чем больше размер кристаллов октогена на частицах металла.

Известно, что свежееобразованная поверхность алюминия обладает высокой химической активностью, но на воздухе быстро пассивируется

прочной оксидной пленкой. Один из способов достижения высокой активности поверхности алюминия — получение из него ультрадисперсных порошков [8, 9]. Получаемые порошки, однако, настолько активны, что сгорают при контакте с воздухом. Это затрудняет исследование химических взаимодействий со свежесформированной поверхностью алюминия. Высокую реакционную способность проявляют материалы, подвергнутые механической обработке — измельчению в шаровой мельнице [10]. В работах [11–14] установлено, что алюминий проявляет высокую химическую активность не только непосредственно при измельчении, но и при нагревании измельченных композиций.

Эффективным методом создания свежескрытой поверхности в твердых телах различной химической природы является пластическое деформирование под высоким давлением на аппаратуре высокого давления типа наковален. Пластическое деформирование под высоким давлением гетерогенных смесей приводит к уменьшению размеров индивидуальных частиц, образованию свежескрытых поверхностей и формированию протяженной межфазной границы.

На разнородных соприкасающихся поверхностях за счет переноса заряда из одного материала в другой формируются двойные электрические слои. Структурные дефекты служат ловушками для инжектированных зарядов. При пластическом деформировании увеличивается количество структурных дефектов, а высокое давление усиливает инжекцию электронов из металла наковален в диэлектрические образцы. Таким образом, не только атомы и молекулы, лежащие на поверхностях раздела, но атомно-молекулярные слои, прилегающие к поверхности, оказываются в поле действия сильных градиентов электрических полей. Это приводит к поляризации электронной структуры молекул органического компонента, что проявляется в изменении его реакционной способности. Возможно, именно с этим эффектом связано то, что химические процессы при пластическом деформировании в различных веществах протекают без инициаторов и катализаторов. По завершению деформирования и снятия давления часть структурных дефектов с захваченными электронами выйдет из вещества, а часть останется; сохранится и межфазная граница. Таким образом, часть молекул останется в поляризованном состоянии, что может проявиться в термоинициируемых процессах в деформированных смесях. При пластическом деформировании под высоким давлением смесей металл–органический компонент формируется плотный межфазный контакт, и органическое соединение будет препятствовать доступу кислорода к поверхности алюминия. Низкомолекулярные органические вещества — кислоты, спирты, амиды — сильно

различаются по своей химической активности. Некоторые из них при пластическом деформировании под высоким давлением химически инертны, а некоторые претерпевают химические превращения. Это означает, что они могут взаимодействовать с высокоактивным алюминием уже при пластическом деформировании, образуя на поверхности алюминиевых частиц слои новых продуктов, которые могут по-разному влиять на химические процессы при последующем нагревании деформированных смесей. В этой связи представляет интерес исследование термостимулируемых процессов в металлоорганических комплексах, полученных методом пластического деформирования под высоким давлением.

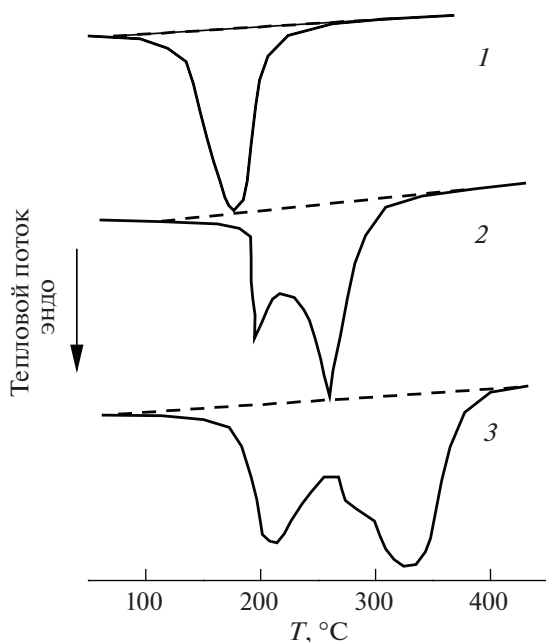
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны следующие органические соединения марки “х.ч.”: антрацен, адамантан, янтарная и аспарагиновая кислоты, меламин, циануровая кислота, пентаэритрит, а также алюминиевый порошок марки АСД 8. На термограмме исходного алюминия присутствует эндотермический пик плавления с максимумом при  $665^{\circ}\text{C}$  и энтальпией  $300 \text{ Дж г}^{-1}$ ; табличное значение энтальпии плавления составляет  $390 \text{ Дж г}^{-1}$ . Различие в энтальпиях может быть связано с оксидной пленкой на поверхности алюминиевых частиц; в этом случае содержание оксида в исходном алюминии может достигать 23 мас. %.

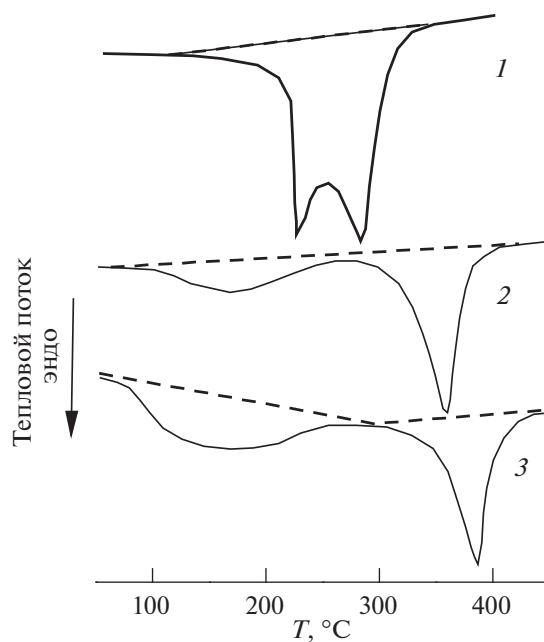
Органический компонент исходной смеси — 50 мас. % Al готовили в ступке. Обработку смесей под давлением 1 ГПа и комнатной температуре проводили на наковальнях из стали ХВГ с диаметром рабочих поверхностей 20 мм. Для исследований выбирали кольцевую зону 10–20 мм. Образованные под давлением смеси анализировали на микрокалориметре Q600 TA INSTRUMENTS в воздушной среде, азоте и аргоне при скорости нагрева 20 К/мин; одновременно регистрировали тепловые эффекты и изменения массы образцов в температурном диапазоне 20–800°C. В работе использовали азот марки “нулевой” и аргон марки “ос.ч.”. Массу образцов варьировали в пределах 5–10 мг.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Органические соединения, выбранные для исследования, при нагревании полностью разлагаются. Термическое разложение органических компонентов регистрировали термогравиметрическим методом по снижению массы образцов при нагревании. Эти процессы протекают в разных температурных диапазонах: 60–174°C для адамантана, 250–300°C для меламина, 180–250°C для янтарной кислоты, 170–280°C для антрацена,



**Рис. 1.** Термограммы исходных органических соединений: алмаantan (1), янтарная кислота (2), пентаэритрит (3).



**Рис. 2.** Термограммы исходных органических соединений: антрацен (1), меламина (2), циануровая кислота (3).

200–350°C для пентаэритрита, 250–380°C для циануровой кислоты, 230–700°C для аспарагиновой. Как видно из приведенных данных, температурные диапазоны разложения органики для большинства исследуемых соединений различаются мало, а ширина температурного диапазона варьируется в пределах 110–150°C. Исключение составили алмаantan, разложение которого проходило в диапазоне 50–174°C, и аспарагиновая кислота, разложение которой проходило в диапазоне 230–700°C. Потери массы в органических соединениях происходили в одну стадию; исключение составила аспарагиновая кислота, разложение которой проходило в три стадии.

Разложение органических соединений сопровождалось эндотермическими эффектами – на термограммах в температурных диапазонах разложения регистрировали соответствующие эндотермические пики. На термограмме алмаantана присутствовал одиночный эндопик, а на термограммах янтарной кислоты, пентаэритрита и антрацена – двойные эндопики (рис. 1, 2). На термограммах меламина и циануровой кислоты наряду с эндопиками в диапазоне разложения вещества регистрировали также эндопики при температурах ниже температуры начала разложения вещества; в этом диапазоне регистрировали малые изменения массы образцов (менее 0.5%), которые, скорее всего, связаны с вылетом адсорбированной воды (рис. 2).

Особое место в ряду исследуемых веществ занимает аспарагиновая кислота. Это соединение

разлагается в трех температурных диапазонах: 230–340, 340–450 и 450–700°C. В двух первых диапазонах разложение вещества сопровождается эндотермическими процессами, а в высокотемпературном диапазоне – экзотермическим (рис. 3).

Энтальпии эндотермических процессов разложения органических соединений приведены в табл. 1. Для меламина и циануровой кислоты данные таблицы относятся только к эндотермическим процессам при разложении вещества; энтальпии эндотермических процессов в низкотемпературной области составили 150 Дж г<sup>-1</sup> для меламина и 1500 Дж г<sup>-1</sup> для циануровой кислоты. В случае аспарагиновой кислоты в табл. 1 приведена суммарная энтальпия эндотермического процесса (энтальпия экзотермического процесса в диапазоне 450–800°C достигала 2600 Дж г<sup>-1</sup> при потерях массы 36%). Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что энтальпии разложения исследуемых органических соединений могут различаться в ~4 раза.

Выбранные органические соединения кроме углерода и водорода содержат кислород и азот. Представляет интерес сопоставить энтальпии эндотермических процессов разложения органических веществ с их элементарным составом. В табл. 1 приведены данные о содержании углерода, кислорода и азота в исследуемых соединениях. Алмаantan и антрацен содержат самое большое количество углерода из всех выбранных органических компонентов и при этом демонстрируют самые маленькие энтальпии эндотермических процессов. Увеличе-

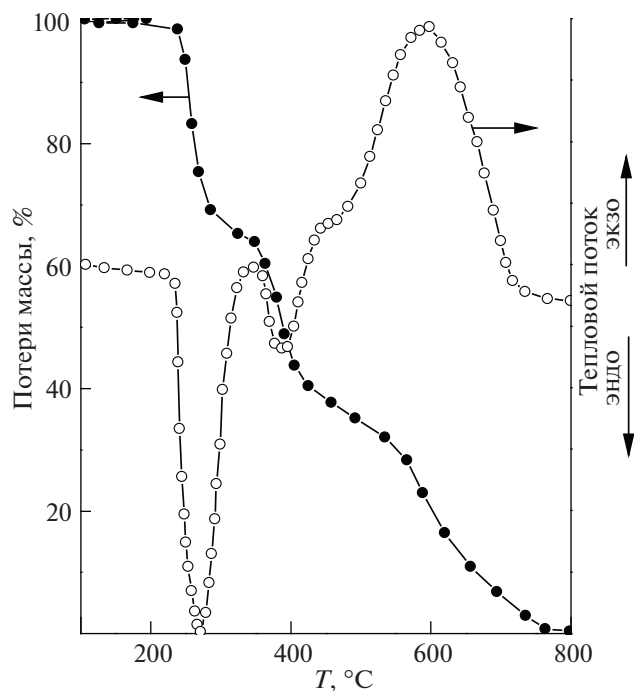


Рис. 3. Потери массы (1) и термограмма (2) для аспарагиновой кислоты.

ние содержания углерода при переходе от адамантана к антрацену приводит к увеличению энтальпии эндоэффекта.

Наибольшие значения энтальпий были зарегистрированы в веществах, которые в своем строении содержат кислород и азот. Так, молекула четырехатомного спирта пентаэритрита содержит 50% углерода и 47% кислорода, а энтальпия эндопроцесса достигала  $1900 \text{ Дж г}^{-1}$ . В молекуле янтарной кислоты содержание углерода снизилось до 40% (в 1.32 раза), а содержание кислорода возросло до 54% (в 1.15 раза); при этом энтальпия эндопроцесса снизилась до  $1400 \text{ Дж г}^{-1}$  (в 1.18 раза по сравнению с пентаэритритом). В аспарагиновой кислоте содержание углерода составляет 36%

Таблица 1. Элементный состав органических соединений и энтальпии эндотермических процессов ( $\Delta H$ , Дж/г) при термическом разложении

Вещество	C, %	O, %	N, %	$\Delta H$
Адамантан	88	—	—	500
Антрацен	94	—	—	580
Меламин	28	—	67	850
Циануровая к-та	28	37	32	860
Аспарагиновая к-та	36	48	10	1400
Янтарная к-та	40	54	—	1600
Пентаэритрит	50	47	—	1900

(снизилось в 1.39 раза по сравнению с пентаэритритом), содержание кислорода не изменилось и появилось 10% азота, а энтальпия эндопроцесса снизилась в 1.36 раза, т.е. так же, как и содержание углерода. В циануровой кислоте содержится 28% углерода, т.е. в 1.38 раза меньше, чем в пентаэритрите, а содержание кислорода меньше в 1.27 раза; при этом в состав молекулы циануровой кислоты входит 32% азота. Энтальпия эндопроцесса в циануровой кислоте составила  $860 \text{ Дж г}^{-1}$ , т.е. снизилась в 2.2 раза по сравнению с пентаэритритом. В меламине и циануровой кислоте одинаковое содержание углерода, но в меламине нет кислорода, а азота содержится в 2 раза больше, чем в циануровой кислоте. При этом энтальпии эндопроцессов в обоих веществах одинаковые, т.е. не зависят от содержания кислорода и азота в молекулах.

На рис. 4 приведены зависимости энтальпии эндопроцессов от содержания в органических молекулах углерода, кислорода и азота. Как видно из приведенных данных, энтальпия эндопроцесса монотонно возрастает с увеличением содержания в молекулах углерода. Энтальпии эндопроцессов также возрастают при увеличении содержания в молекулах кислорода, а зависимость имеет экстремальный вид, достигая максимума в случае пентаэритрита. В случае азота максимальное значение энтальпии регистрировали при 10%-ном содержании азота в молекуле, а в диапазоне 30–60% величина энтальпии не зависела от содержания азота в органической молекуле.

На рис. 5 приведена зависимость энтальпии эндопроцессов в разных соединениях от суммарного содержания в них углерода и кислорода, которая свидетельствует о линейном росте энтальпии эндопроцессов по мере увеличения суммарного количества углерода и кислорода в органических молекулах.

В пентаэритрите, содержащем четыре карбоксильные группы, величина теплового эффекта разложения органической молекулы, отнесенного к одной карбоксильной группе, составляет  $475 \text{ Дж г}^{-1}$ . В янтарной кислоте содержится две карбонильных группы, а среднее значение энтальпии эндопроцесса в расчете на одну функциональную группу составляет  $800 \text{ Дж г}^{-1}$ . Аспарагиновая кислота содержит две карбонильных и одну аминную группу; в этом случае среднее значение энтальпии эндопроцесса на одну функциональную группу составляет  $466 \text{ Дж г}^{-1}$ . Таким образом, энтальпия разложения органических молекул зависит не только от их атомного состава, но и от функциональных групп, входящих в состав молекул.

На термограммах деформированных смесей можно выделить диапазон разложения органических компонентов (20–400°C) и диапазон 400–

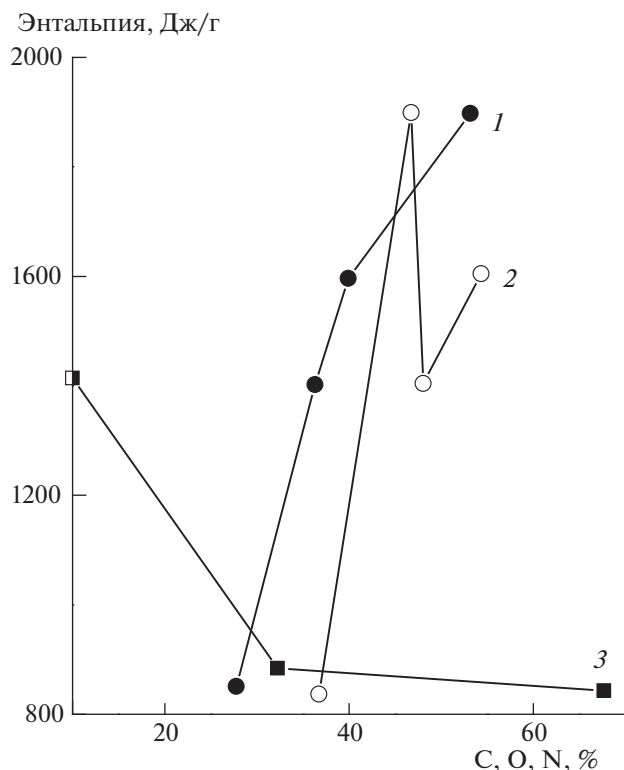


Рис. 4. Энтальпии эндоэффектов в исходных органических веществах в зависимости от содержания в молекулах углерода (1), кислорода (2) и азота (3).

800°C, в котором протекают экзопроцессы, связанные с окислением и азотированием алюминия. Характеристики тепловых процессов в этих T-диапазонах существенно различаются.

При нагревании деформированных смесей (органический компонент – 50 мас. % Al) в воздушной среде в T-диапазоне разложения органики регистрировали снижение массы образцов; этот процесс начинался уже при комнатной температуре, и при 200°C потери массы достигали 2–5%; в смеси с адамантаном потерю масс (2%) регистрировали уже при 100°C. Снижение массы в деформированных смесях было всегда меньше 50%. Это может быть связано с образованием термостойких продуктов как при обработке под давлением, так и при нагревании образцов за счет взаимодействия продуктов разложения органики с атомами алюминия на свежескрытой поверхности металлических частиц. В этом случае наиболее вероятно образование карбидов и нитридов алюминия.

В табл. 2 приведены данные о потерях массы в деформированных смесях, полученные в разных газовых средах. Как видно, самое большое значение получено для смеси с антраценом, а самое маленькое – для смеси с циануровой кислотой. В табл. 3 приведены данные о количестве термо-

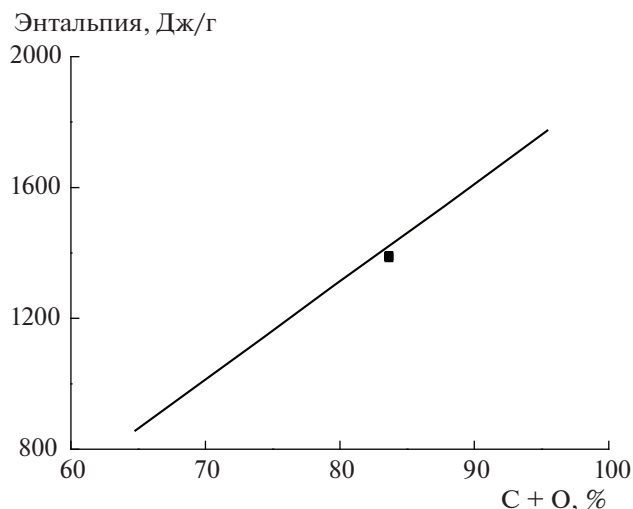


Рис. 5. Энтальпии тепловых эффектов разложения органических веществ в зависимости от суммарного содержания в молекулах углерода и кислорода.

стойких продуктов в различных смесях, рассчитанные на основе результатов табл. 2.

Количество образующихся термостойких продуктов напрямую связано с химической активностью вещества – чем больше химическая активность, тем больше образуется термостойких продуктов. Из данных табл. 3 видно, что наибольшую химическую активность проявила смесь с циануровой кислотой, а наименьшую – смесь с малоактивным в обычных условиях антраценом. Выбранные для исследования кислоты в обычных условиях различаются по своей химической активности. Так, для самой сильной аспарагиновой кислоты константы диссоциации составляют  $K_1 = 750 \times 10^{-5}$ ,  $K_2 = 17.7 \times 10^{-5}$ , для янтарной кислоты –  $K_1 = 6.4 \times 10^{-5}$ ,  $K_2 = 0.27 \times 10^{-5}$ , а для циануровой кислоты –  $K_1 = 6.3 \times 10^{-7}$ ,  $K_2 = 7.8 \times 10^{-11}$ . По данным табл. 3, самую высокую химическую активность (наибольшее количество термостой-

Таблица 2. Снижение массы ( $-\Delta m$ , %) в деформированных смесях при измерениях в разных газовых средах и приращение массы ( $+\Delta m$ , %) в воздушной среде

Вещество	$-\Delta m$ , %			$+\Delta m$ , %
	воздух	азот	аргон	
Антрацен	48.5	50.0	50.0	6.4
Меламин	40.2	45.6	38.5	11.8
Адамантан	39.2	45.0	32.5	2.7
Пентаэритрит	30.3	29.4	29.6	14.0
Аспарагиновая к-та	29.2	22.5	23.5	10.3
Янтарная к-та	20.3	28.6	24.6	6.7
Циануровая к-та	6.8	34.7	11.9	–

**Таблица 3.** Количество образовавшихся термостойких продуктов (%) при разложении органических компонентов при измерениях в разных газовых средах

Вещество	Воздух	Азот	Аргон
Антрацен	1.5	0	0
Меламин	9.8	4.4	11.5
Адамантан	10.8	5.0	17.5
Пентаэритрит	19.7	20.6	20.4
Аспарагиновая к-та	20.8	27.5	26.5
Янтарная к-та	29.7	21.4	25.4
Циануровая к-та	43.2	15.3	38.1

ких продуктов) зарегистрировали в смеси с циануровой кислотой – 43.2%, а в смеси с аспарагиновой – только 20.8%. Обращает также на себя внимание тот факт, что при оценке химической активности смесей по количеству образующихся термостойких продуктов активность пентаэритрита в воздушной среде мало отличается от активности аспарагиновой кислоты.

При измерениях деформированных смесей в азоте исключается участие кислорода в образовании термостабильных продуктов; в этой связи можно было ожидать увеличения потери массы. В табл. 2 приведены данные о потерях массы, а в табл. 3 – расчетные значения образующихся термостойких продуктов в деформированных смесях, полученных при измерениях в азоте. В большинстве смесей регистрировали снижение количества термостойких продуктов; особенно сильное в смеси с циануровой кислотой – в 2.8 раза. В смеси с пентаэритритом различие результатов, полученных в воздушной среде и в азоте, практически отсутствует. Возможно, это связано с тем, что в состав пентаэритрита входит 47% кислорода, который и участвует в образовании термостойких продуктов в смеси. Только в смеси с аспарагиновой кислотой, содержащей 10% азота, регистрировали увеличение количества термостойких продуктов при измерении в азоте. В ряду аспарагиновая кислота – янтарная кислота – циануровая кислота снижение количества термостойких продуктов происходило в соответствии со снижением силы кислот.

Нагревание смесей в инертном аргоне полностью исключает участие химически активных компонентов воздушной смеси – кислорода и азота – в образовании термостойких продуктов. Исходя из этого, можно было ожидать, что снижения массы в смесях при измерениях в аргоне будут больше, чем при измерениях в азоте или в воздушной среде.

В табл. 2 приведены результаты измерений потерь массы при нагревании деформированных смесей в аргоне, а в табл. 3 – рассчитанные коли-

чества образовавшихся термостабильных продуктов. Как видно из данных табл. 3, количество термостойких продуктов, образующихся при измерениях в аргоне, в случае смесей с антраценом, пентаэритритом и аспарагиновой кислотой мало отличается от результатов, полученных при измерениях в азоте. В случае смесей с меламином, адамантаном и циануровой кислотой количество термостойких продуктов больше, чем при измерениях в азоте в 2.6, 3.5 и 2.5 раза соответственно. Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что количество термостойких продуктов в смесях с меламином, адамантаном пентаэритритом и аспарагиновой кислотой при измерениях в аргоне больше, чем при измерениях в воздушной среде. В смесях с янтарной кислотой и циануровой кислотой количество термостойких продуктов, полученных при измерениях в аргоне, меньше, чем при измерениях в воздушной среде в 1.17 и 1.13 раза соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в некоторых деформированных смесях химические процессы в аргоне, приводящие к образованию термостойких продуктов, протекают более интенсивно, чем на воздухе.

Во всех деформированных смесях при нагревании в воздушной среде в температурном диапазоне 400–800°C регистрировали возрастание массы образцов; такое приращение массы связано с окислением и азотированием алюминия. Увеличение массы в диапазоне 400–800°C составляло 6.4–14.0%; исключение составила смесь с адамантаном, в которой оно достигало 27.7% (табл. 2). В то же время в смеси с циануровой кислотой в высокотемпературном диапазоне вообще не удалось зарегистрировать приращения массы.

Все выбранные для исследования органические соединения полностью разлагаются при нагревании и, следовательно, сами не могут образовывать термостабильные продукты. Образование термостабильных продуктов происходит только в деформированных смесях в результате взаимодействия активных атомов алюминия на свежескрытых поверхностях металлических частиц с углеродом, кислородом и азотом. Это может происходить как при деформировании, так и при нагревании смесей.

Термическое разложение всех исходных низкомолекулярных соединений сопровождается эндоэффектами, которые регистрировали в Т-диапазоне разложения органики (рис. 1–3, табл. 1), а на термограммах нагревания деформированных смесей тепловые эффекты регистрировали в диапазоне 20–800°C. Тепловые эффекты при температурах выше 450–500°C связаны с энерговыделением при окислении алюминия.

В деформированных смесях с антраценом, меламином и циануровой кислотой снижение мас-

сы образцов сопровождалось эндопиками на термограммах, по форме повторявших эндопики на термограммах исходных органических компонентов. В смесях с пентаэритритом, янтарной кислотой, аспарагиновой кислотой и адамантаном разложение органики проходило в двух Т-диапазонах, и в каждом диапазоне на термограммах присутствовали экзопики (рис. 6).

В деформированных смесях различались не только энтальпии эндотермических процессов, но и потери массы. Поэтому для корректного сравнения энергетики эндопроцессов в этих смесях были рассчитаны “приведенные” энтальпии – отношение измеренной энтальпии эндопроцесса к потере массы ( $\Delta H_{\text{прив}} = \Delta H / \Delta m$ ). В табл. 4 приведены значения “приведенных” энтальпий для исходных органических компонентов (съёмка в воздушной среде) и для деформированных смесей, полученные при измерениях в разных газовых смесях. Данные таблицы для исходных соединений свидетельствуют о том, что энергия, необходимая для термического разложения антрацена, самая маленькая в ряду веществ, у которых разложение протекает с поглощением энергии. Представленные данные свидетельствуют о том, что эффект возрастания “приведенной” энтальпии в ряду исходной органики сохраняется в деформированных смесях и не зависит от газовой среды, в которой проводили измерения. “Приведенные” энтальпии, полученные при измерениях в воздушной среде и в аргоне, либо различались мало, либо совпадали. Значения “приведенной” энтальпии, рассчитанные для азота, были значительно меньше, чем для воздушной среды и аргона.

Данные о “приведенных” энтальпиях в деформированных смесях, в которых разложение органических компонентов сопровождалось экзоэффектами, приведены в табл. 5. В смеси с адамантаном процесс разложения органического компонента соответствовал одиночный экзопик независимо от газовой среды, в которой проводились измерения. В других же смесях разложению органики в азоте и аргоне соответствовали два пика. В этом случае “приведенные” энтальпии для экзопиков при более высоких температурах были больше, чем для низкотемпературных (исключение составили смеси с аспарагиновой кислотой, измеренные в азоте и аргоне).

При измерениях в воздушной среде значения “приведенной” энтальпии достигали 453–487–503 Дж (г %)<sup>-1</sup>; в азоте максимальное значение составило 34–36 Дж (г %)<sup>-1</sup>, а в аргоне – 210–255 Дж (г %)<sup>-1</sup>. Как и в случае смесей с эндотермическим эффектом при разложении органических компонентов наименьшие значения “приведенной” энтальпии были получены при измерениях в азоте.

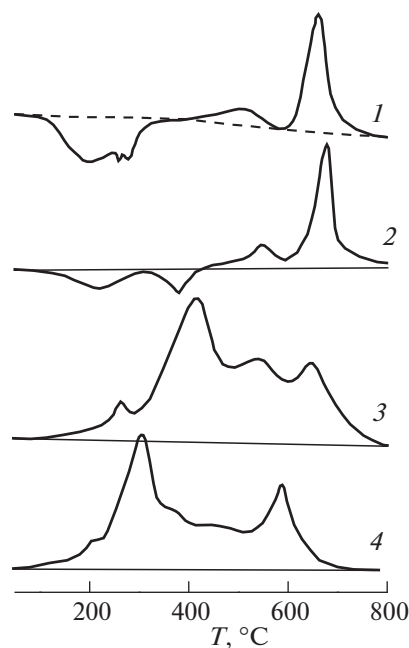


Рис. 6. Термограммы деформированных смесей с антраценом (1), меламином (2), аспарагиновой кислотой (3), пентаэритритом (4), полученные в воздушной среде.

Термограммы смесей, у которых экзопроцессы протекали во всем температурном диапазоне, различались по виду (рис. 6). На некоторых термограммах доминировали экзопики в Т-диапазоне разложения органики, на других же – экзопики в Т-диапазоне окисления алюминия. В большинстве исследованных смесей максимумы экзопиков, описывающих процесс окисления, находились в диапазоне 585–618°C, т.е. ниже плавления алюминия ( $T_{\text{пл}} = 665^\circ\text{C}$ ), и только в смеси с циануровой кислотой максимум экзопика находился при 663°C.

В табл. 6 приведены суммарные энтальпии экзопроцессов в Т-диапазоне 20–800°C для деформированных смесей, измерения которых проводили в воздушной среде. Минимальные значения (1.87–2.8 кДж г<sup>-1</sup>) были получены для смесей, у которых в Т-диапазоне разложения органического компонента регистрировали эндоэффекты, а

Таблица 4. “Приведенные” энтальпии эндопроцессов в Т-диапазоне разложения органики для исходных органических соединений и деформированных смесей при нагревании в воздушной среде, азоте и аргоне

Вещество	Исх.	Воздух	Азот	Аргон
Антрацен	5.8	18.1	3.1	17.3
Меламин	10.0	13.7	5.2	16.3
Циануровая к-та	33.0	76.4	10.2	76.0

**Таблица 5.** Суммарные энтальпии экзопроцессов ( $\Delta H$ , кДж/г) в деформированных смесях, полученные при измерениях в воздушной среде, и приведенные энтальпии окисления алюминия ( $\Delta H_{\text{прив}}$ , Дж (г %)<sup>-1</sup>) в этих смесях

Вещество	$\Delta H$	$\Delta H_{\text{прив}}$
Меламин	1.87	258
Циануровая к-та	2.10	—
Антрацен	2.80	312
Адамантан	18.80	678
Аспарагиновая к-та	26.13	412
Янтарная к-та	28.40	522
Пентаэритрит	36.00	607

максимальные — в смесях, в которых разложение органики сопровождалось экзоэффектами. В этих смесях энтальпии варьировались от 18.8 кДж г<sup>-1</sup> в смеси с адамантаном до 36.0 кДж г<sup>-1</sup> в смеси с пентаэритритом. Следует отметить, что энтальпия образования Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 14.9 кДж г<sup>-1</sup>, Al(OH)<sub>3</sub> — 16.3 кДж г<sup>-1</sup>, а AlN — 7.95 кДж г<sup>-1</sup>.

Методом графического разделения пиков можно выделить энтальпии экзопиков, описывающих процессы разложения органических компонентов, и экзопиков в температурном диапазоне выше 400–450°C, в котором протекают процессы окисления и азотирования алюминия. Так же, как и в случае ранее описанных эндопроцессов для корректного сравнения энергетических характеристик тепловых процессов в смесях измеренные энтальпии экзопроцессов относили к соответствующему изменению массы образцов — “приведенная” энтальпия.

В табл. 6 приведены расчетные значения  $\Delta H_{\text{прив}}$  для экзотермических процессов в смешанных образцах в T-диапазоне 400–800°C. Энтальпия окисления алюминия составляет 14 900 Дж г<sup>-1</sup>, а, следовательно, “приведенная” энтальпия составит 149 Дж (г %)<sup>-1</sup>. Видно, что “приведенные”

энтальпии во всех смесях в несколько раз превышают аналогичную характеристику для процесса образования оксида алюминия в обычных условиях.

Тепловой эффект химического процесса не зависит от пути протекания реакции, а только от различия энергий между исходными и конечными продуктами. Для увеличения теплового эффекта реакции необходимо перевести исходные компоненты в возбужденное (или предвозбужденное) состояние.

При сравнении данных табл. 5 и 6 можно заключить, что максимальное значение “приведенной” энтальпии процесса окисления алюминия лишь в 1.35 раза больше максимального значения “приведенной” энтальпии разложения органики.

На термограммах деформированных смесей, нагревание которых проводили в азоте и аргоне, присутствовали эндопики с максимумом при 659–663°C, относящиеся к плавлению алюминия (рис. 7). Измеренные энтальпии таких пиков приведены в табл. 7 — расчет энтальпий проведен на полную массу образцов. В исходных смесях содержалось 50 мас. % алюминия и энтальпия плавления такого количества алюминия должна составить 150 Дж г<sup>-1</sup>.

При измерениях смесей антрацена в азоте и аргоне потери массы составили 50%, т.е. к началу плавления алюминия масса образцов составляла 50% от начальной, а тепловой эффект плавления рассчитывали на начальную массу образца. Для получения истинного значения энтальпии плавления необходимо удвоить полученное экспериментальное значение. В этом случае энтальпия плавления алюминия в смеси при измерениях в азоте составит 172 Дж г<sup>-1</sup>, а при измерении в аргоне — 272 Дж г<sup>-1</sup>, в обоих случаях энтальпия плавления в смесях меньше, чем в исходном алюминии.

На основе данных о потерях массы в деформированных смесях и об измеренных энтальпиях эндотермического процесса с максимумом при 659–663°C были рассчитаны энтальпии плавления

**Таблица 6.** “Приведенные” энтальпии экзопроцессов разложения органики в деформированных смесях, при измерениях в различных газовых средах

Вещество	Исх.	Воздух	Азот	Аргон
Адамантан	5.0 эндо	18	2.0	18
Янтарная к-та	16.1 эндо	453	185°–12 433°–35	181°–28 459°–210
Пентаэритрит	19.2 эндо	503	199°–8 368°–34	196°–16 360°–58
Аспарагиновая к-та	271°–38.0 эндо 392°–7.0 эндо 600°–59.3 экзо	212°–91 379°–487	224°–36 457°–22	227°–255 468°–120



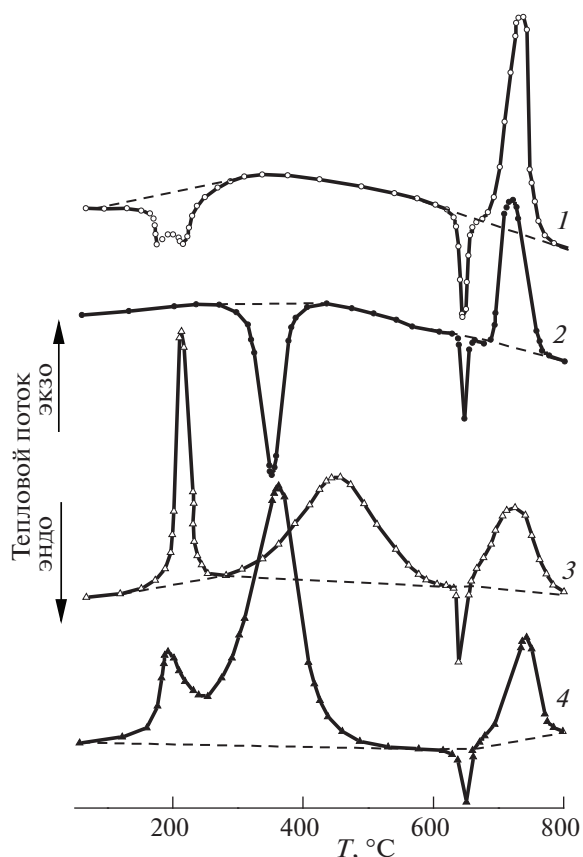


Рис. 7. Термограммы деформированных смесей с антраценом (1), циануровой кислотой (2), аспарагиновой кислотой (3) и пентаэритритом (4), полученные в азоте.

ния алюминия по следующей схеме. Например, в смеси с меланином при измерении в аргоне измеренная энтальпия, отнесенная к полной массе ис-

Таблица 7. Экспериментальные ( $\Delta H_{\text{эксп}}$ ) и рассчитанные ( $\Delta H_{\text{расч}}$ ) энтальпии плавления (Дж/г) алюминия в деформированных смесях при измерениях в азоте и аргоне; энтальпии экзопроцесса в деформированных смесях ( $\Delta H_{\text{экзо}}$ , Дж/г азота) при 750°C, измеренные в азоте

Вещество	Азот	Аргон	$\Delta H_{\text{экзо}}$
	$\Delta H_{\text{эксп}} - \Delta H_{\text{расч}}$	$\Delta H_{\text{эксп}} - \Delta H_{\text{расч}}$	
Антрацен	86–172	136–272	430
Адамантан		106–157	800
Аспарагиновая к-та	32–41	51–67	80
Меламин	41–76	46–75	
Янтарная к-та	20–28	28–37	150
Циануровая к-та	23–35	17–19	360
Пентаэритрит	23–32	15–21	160

ходной смеси, составила 46 Дж г<sup>-1</sup>; при этом масса образца снизилась на 38.5%. Таким образом, к началу процесса плавления алюминия масса образца составляла 50% (алюминий) + 11.5% (термостойкие продукты) = 61.5%. С учетом снижения массы образца скорректированная энтальпия плавления алюминия составит 75 Дж г<sup>-1</sup>. Обработанные таким образом экспериментальные значения энтальпий эндопроцесса плавления алюминия (табл. 7) свидетельствуют о том, что в смесях с антраценом, аспарагиновой кислотой и янтарной кислотой энтальпия плавления при измерениях в аргоне возрастает в 1.3–1.6 раза по сравнению с результатами, полученными при измерениях в азоте; для смеси с меланином энтальпия плавления не зависит от газовой фазы, а для смеси с циануровой кислотой и пентаэритритом энтальпия плавления в азоте выше, чем в аргоне.

При нагревании деформированных смесей в азоте на термограммах присутствовали экзопики с максимумами в T-диапазоне 740–755°C, энтальпии которых варьировались от 80 Дж г<sup>-1</sup> в смеси с аспарагиновой кислотой до 800 Дж г<sup>-1</sup> в смеси с адамантаном (табл. 7). Скорее всего, эти пики свидетельствуют о взаимодействии азота с атомами алюминия, находящегося в расплавленном состоянии.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термическое разложение выбранных органических соединений сопровождается эндотермическими эффектами, энтальпии которых варьируются от 500 Дж г<sup>-1</sup> в адамантане до 1900 Дж г<sup>-1</sup> в пентаэритрите. Величина теплового эффекта при разложении органики зависит от элементного состава органических молекул, возрастая с увеличением содержания углерода и кислорода; при увеличении содержания в молекулах азота происходит снижение энтальпии эндотермического эффекта.

Во всех деформированных смесях потери массы, связанные с разложением органического компонента, были меньше 50%. Это может быть связано с образованием термостойких продуктов – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, AlN – как при деформировании под давлением, так и при взаимодействии продуктов разложения органики с атомами алюминия на свежескрытых поверхностях алюминиевых частиц. Термостойкие продукты могут также образовываться при прямом взаимодействии кислорода и азота воздуха с алюминием в деформированных смесях.

“Приведенные” энтальпии разложения органических компонентов в деформированных смесях, протекающего с эндотермическим эффектом, и измеренные в воздушной среде и в аргоне, совпадали и были в 2–3 раза больше, чем в исход-

ной органике. “Приведенные” энтальпии экзотермических процессов разложения органических компонентов в некоторых деформированных смесях при измерениях в воздушной среде были в 20–25 раз больше, чем в исходной органике. “Приведенные” энтальпии экзотермического процесса разложения органических компонентов в некоторых деформированных смесях при измерениях в воздушной среде были в 20–25 раз больше, чем в исходных органических соединениях. Результаты измерений в аргоне были выше полученных в азоте, но в обоих случаях ниже, чем при измерениях в воздушной среде.

Разложение органических компонентов в смесях и связанные с этим тепловые процессы заканчиваются при 350–400°C. При более высоких температурах протекают экзотермические процессы, связанные со взаимодействием алюминия с кислородом и азотом воздуха при нахождении деформированных образцов в комнатных условиях, а также при измерениях в воздушной среде. Суммарные энтальпии (кДж г<sup>-1</sup>) экзотермических процессов в деформированных смесях в Т-диапазоне 20–800°C варьировались от 1.87 в смеси с меламином до 36 в смеси с пентаэритритом.

Тепловым эффектам в Т-диапазоне 400–800°C соответствовали разные приращения массы, связанные с присоединением кислорода при образовании оксида алюминия. Для корректного сравнения интенсивности тепловых процессов в разных смесях энтальпии экзотермических процессов относили к соответствующему приращению массы (“приведенная” энтальпия). “Приведенная” энтальпия (Дж (г %)<sup>-1</sup>) в исходном алюминии составляет 149, а в деформированных смесях варьируется от 260 в смеси с меланином до 678 в смеси с адамантаном. Увеличение “приведенной” энтальпии окисления алюминия в деформированных смесях в 1.7–4.5 раза свидетельствует о возрастании энтальпии экзотермического процесса окисления алюминия.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания; тема 0082-2019-0003 “Разработка методологии синтеза новых высокополимеров, олигомеров и макромономеров и изучение влияния структуры полимеров на их свойства”; АААА-А17-117032750201-9.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов В.Г., Гаврилюк О.В.* // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35. № 6. С. 53.
2. *Ильин А.П., Громов А.А., Яблуновский Г.В.* // Там же. 2001. Т. 37. № 4. С. 58.
3. *Сандарам Д., Янг В., Зарко В.Е.* // Там же. 2015. Т. 51. № 2. С. 37.
4. *Громов А.А., Попенко Е.М., Ильин А.П.* // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 4. С. 69.
5. *Громов А.А., Ильин А.П., Бозе-Бат У., Тайпель У.* // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 2. С. 61.
6. *Lewis W.K., Rumchik C.G., Smith M.J. et al.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 044907.
7. *Жигач А.Н., Лейпунский И.О., Пивкина А.Н. и др.* // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 1. С. 117.
8. *Ильин А.П., Яблуновский Г.В., Громов А.А.* // Там же. 1996. Т. 32. № 2. С. 108.
9. *Громов А.А., Ильин А.П., Фозе-Бат У., Тайпель У.* // Там же. 2006. Т. 42. № 2. С. 61.
10. *Колбанев А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б.* // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 8. С. 96.
11. *Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б. и др.* // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 6. С. 811.
12. *Стрелецкий А.Н., Мудрецова С.Н., Повстугар И.В., Бутягин П.Ю.* // Там же. 2006. Т. 68. № 5. С. 681.
13. *Теселкин В.А., Стрелецкий А.Н., Колбанев И.А., Долгобородов А.Ю.* // Горение и взрыв. Вып 2 / Под ред. С.М. Фролова. М.: Торус пресс, 2009. С. 141.
14. *Долгобородов А.Ю., Ермолаев Б.С., Шевченко А.А. и др.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 7. С. 22.