

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

УСПЕХИ В СПЕЦИАЛЬНОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

**Всероссийская научно-техническая конференция,
посвященная 90-летию
Инженерного химико-технологического факультета
РХТУ им. Д. И. Менделеева,
120-летию профессора К. К. Андреева,
130-летию профессора А. С. Бакаева**

Москва, РХТУ им. Д. И. Менделеева
24–25 апреля 2025 года

Материалы конференции

Москва, 2025

УДК 544+547+622+614

ББК 35.63

У78

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор, декан ИХТ факультета
Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева
Синдицкий В. П.

Доктор химических наук, руководитель группы 20
Института органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН
Шереметев А. Б.

Успехи в специальной химии и химической технологии:

У78 Всероссийская научно-техническая конференция, посвященная 90-летию Инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д. И. Менделеева, 120-летию профессора К. К. Андреева, 130-летию профессора А. С. Бакаева. Материалы конференции. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2025. – 360 с.

ISBN 978-5-7237-2188-3

Сборник содержит материалы докладов, представленных на Всероссийской научно-технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии». Основными проблемно-тематическими направлениями работы конференции стали: Синтез, свойства, технология и химическая физика энергонасыщенных материалов и их компонентов, Физическая химия и технология порохов, ТРТ и пиротехнических композиций, Пожаровзрывобезопасность химико-технологических производств.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов.

УДК 544+547+622+614

ББК 35.63

Организационный комитет конференции:

Синдицкий В. П. – декан ИХТ факультета,
заведующий кафедрой ХТОСА, д.х.н., профессор
Петров В. А. – заведующий кафедрой ХТВМС, д.т.н., профессор
Акинин Н. И. – заведующий кафедрой ТСБ, д.т.н., профессор
Денисюк А. П. – профессор кафедры ХТВМС, д.т.н., академик РАН
Серушкин В. П. – профессор кафедры ХТОСА, к.т.н.
Сизов В. А. – доцент кафедры ХТВМС, к.т.н.
Беляков А. В. – доцент кафедры ХТВМС, к.т.н.
Шушпанов А. Н. – доцент кафедры ТСБ, к.т.н.
Чернецкая М. Д. – доцент кафедры ТСБ, к.т.н.

ISBN 978-5-7237-2188-3

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2025

Организационный комитет конференции выражает благодарность
учредителям конференции:

**Российская академия наук
Научный совет РАН по химии, технологии и применению
энергетических конденсированных систем
Научный совет РАН по горению и взрыву
Российская академия ракетных и артиллерийских наук**

В также организациям, сотрудники которых приняли участие в работе
конференции:

ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет),

ФГБОУ Московский политехнический университет (Московский Политех),

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический
университет

ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет

ФГБОУ ВО Сибирский ГУ науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева

ФГКБОУ ВО Военная академия РВСН имени Петра Великого,

ФГБУН ФИЦ Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН,

ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН,

ФГБУН Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН

ФГБУН Институт химической кинетики и горения имени В.В. Воеводского
Сибирского отделения РАН,

ФАУ Центральный институт авиационного моторостроения имени П.И. Баранова,

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

ФГУП ЦНИИ химии и механики

УО Белорусский государственный технологический университет (г. Минск),

АО «Федеральный центр двойных технологий «Союз»,

АО «ГосНИИмаш имени В.В. Бахирева»,

АО «Федеральный Научно-Производственный Центр «Алтай»,

АО «Спецхимия»,

АО «ГосНИИ «Кристалл»

ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова»

и других.

С благодарностью,

Организационный комитет

Инженерного химико-технологического факультета

РХТУ им. Д.И. Менделеева

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Лотменцев Ю.М., Михайлов Ю.М.</i> БАКАЕВ А.С. – ОСНОВОПОЛОЖНИК ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ БАЛЛИСТИЧНЫХ ПОРОХОВ	11
<u>Кондриков Б.Н.</u> ПРОФЕССОР КОНСТАНТИН КОНСТАНТИНОВИЧ АНДРЕЕВ	14
<i>Збарский В.Л.</i> ВОСПОМИНАНИЯ О К.К. АНДРЕЕВЕ	20
<i>Синдицкий В.П.</i> НАУЧНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ УЧЕНЫХ ИХТ ФАКУЛЬТЕТА	24
СЕКЦИЯ 1 – СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИИ ЭНЕРГЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ	43
<i>Залеская Е.А., Филиппова Д.В., Рудаков Г.Ф., Синдицкий В.П.</i> СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ 1,2,3-ТРИАЗОЛИЛ-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОВОГО РЯДА	43
<i>Илюшин М.А., Путис С.М., Сосновенко К.И., Шустрова О.П., Возняковский А.П., Возняковский А.А., Шугалей И.В.</i> СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МАЛОСЛОЙНОГО НИТРОГРАФЕНА	46
<i>Зеленов В.П., Барабошкин Н.М., Муравьев Н.В., Федянин И.В.</i> СОКРИСТАЛЛЫ КАК ПУТЬ К НАНОАЛМАЗАМ	50
ТРИАЗОЛОФУРАЗАНЫ – ЦЕЛЬ И СРЕДСТВО <i>Воронин А.А., Балабанова С.П., Федянин И.В., Чураков А.М., Кленов М.С.</i>	54
<i>Хоранян Т.Е., Корманов А.В., Пивкина А.Н., Супоницкий К.Ю., Шкинева Т.К., Далингер И.Л.</i> НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ 4-ФЕНИЛПИРАЗОЛО[3,4- <i>d</i>] [1,2,3]ТРИАЗОЛОВ В РЕАЦИЯХ КИСЛОТНОГО НИТРОВАНИЯ	56
<i>Косарева Е.К., Ананьев И.В., Пивкина А.Н., Далингер И.Л., Мееров Д.Б., Муравьев Н.В.</i> ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	60
<i>Дмитриев М.М., Карпычев Ю.В., Коробова А.С., Доронкина Ю.С.</i> ОПТИМИЗАЦИЯ СТАДИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕКСАБЕНЗИЛГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА В ПРОИЗВОДСТВЕ CL-20	64
<i>Краснов А.И., Ильин В.П., Видяева Т.И.</i> ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СТАДИЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ДЕБЕНЗИЛИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА CL-20	67
<i>Голубкова Ю.М., Карпычева Ю.С., Кондюков И.З., Карпычев Ю.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ 2-МЕТИЛ-4,6-ПИРИМИДИНДИОНА	70
<i>Мадякин В.Ф., Праздникова, Т.Н., Тормышев Р.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КУСКОВ ЗАДАННОЙ ФОРМЫ ИЗ РАСПЛАВА ЭНМ	73

Мухаметшин Т.И., Виноградов Д.Б., Булатов П.В., Петров Е.Ю., Гриневич Т.В., Мухаметова Г.М. СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ (1-N-АЛКИЛНИТРАМИНО) МЕТОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ОКСЕТАНОВ	76
Мадьякин В.Ф., Праздникова, Т.Н., Садыкова Д.И. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МОДУЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЭНМ	80
Ситдикова А.Ш., Сибгатуллина Д.Р., Гильманов Р.З., Ахтямова З.Г. РЕАКЦИИ НА ОСНОВЕ 2,6-ДИХЛОР-3-НИТРОПИРИДИНА	82
Сайгин Д.И., Кучуров И.В., Жарков М.Н., Муравьев Н.В., Пивкина А.Н., Злотин С.Г. ЦИКЛОПРОПАНСОДЕРЖАЩИЕ НИТРОЭФИРЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА	85
Шереметев А.Б. УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АЛКИЛНИТРАМИНОВ	88
Кучуров И.В., Жарков М.Н., Фоменков И.В., Злотин С.Г. СЖИЖЕННЫЕ ГАЗЫ КАК СРЕДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ	89
Лукьянова А.А., Ворожейкин М.И., Бороздин И.А., Даровских А.В., Михайлов Ю.М. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ВОЗМОЖНОСТЬ СЕЛЕКТИВНОГО НИТРОВАНИЯ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ	91
Махов М.Д., Кучуров И.В., Жарков М.Н., Муравьев Н.В., Пивкина А.Н., Злотин С.Г. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ И НИТРОЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С ЭНЕРГОЁМКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ	94
Апонякина С.Н., Брагина Ю.Г., Лапина Ю.Т. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПРОДУКТА CL-20 ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ	97
Злочевская П.В., Беляев В.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОГЕНОЛИЗА В СИНТЕЗЕ CL-20	100
Киселев В.Г., Муравьев Н.В. Пивкина А.Н. СОВРЕМЕННЫЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ТЕРМОХИМИИ И КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	102
СЕКЦИЯ 2 – ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ	104
Илюшин М.А., Путис С.М. ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПОРОГА ЛАЗЕРНОГО ЗАЖИГАНИЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ	104
Смирнов А.С., Деморецкий Д.А. ПРЕДЕЛЫ СОВМЕСТНО ДОСТИГАЕМЫХ УРОВНЕЙ МОЩНОСТИ И БЕЗОПАСНОСТИ, И ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СВОЙСТВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	108
Муравьев Н.В. ЭФФЕКТ ПЛАВЛЕНИЯ В ТЕРМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: УЧЕТ В КИНЕТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	111

Синдицкий В.П., Смирнов С.П., Смирнова А.Д., Юдин Н.В. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ НИТПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛА НА ИХ ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАСПАДЕ	113
Аверьянов А.А., Денисюк А.П., Шепелев Ю.Г ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГОРЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БАЛЛИСТИЧНЫХ ТОПЛИВ С ОДИНАКОВОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ГОРЕНИЯ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ	117
Денисюк А.П., Гулаков М.Ю., Демидова Л.А., Молчанова Н.О. ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА МЕДИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВОГО ОБРАЗЦА	121
Доценко В.Д., Сизов В.А., Малкина Д.А., Петров В.А. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГОЕМКОГО ПОЛИТРИАЗОЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА	124
Левшенков А.И., Юрков А.В., Дёмичев И.С., Прохоров А.Э. АЛГОРИТМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЗАРЯДАХ ПОНИЖЕННОЙ ПЛОТНОСТИ	127
Волкова Н.Н., Заславский Г.Е., Казаков А.И., Яновский Л.С. ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ТЕРМОРАСПАДЕ В УСЛОВИЯХ НИЗКОГО ОСТАТОЧНОГО ДАВЛЕНИЯ	131
Волкова Н.Н., Казаков А.И., Шилов Г.В. КИНЕТИКА АНИЗОТРОПНОГО РАЗРУШЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА 1,1- ДИАМИНО-2,2-ДИНИТРОЭТИЛЕНА ПРИ ТЕРМОСТАТИРОВАНИИ В УСЛОВИЯХ НИЗКОГО ОСТАТОЧНОГО ДАВЛЕНИЯ	134
Лавров В.В., Зубарева А.Н., Савченко А.В., Басакина С.С., Комиссаров П.В. ЗАВИСИМОСТЬ КРИТИЧЕСКОГО ДИАМЕТРА ДЕТОНАЦИИ ОТ ПЛОТНОСТИ ДЛЯ СМЕСЕЙ ОКИСЛИТЕЛЬ-ГОРЮЧЕЕ	138
Петров А.О., Лемперт Д.Б., Волкова Н.Н., Карпов С.В., Гаранин В.А., Жолудев А.Ф., Кислов М.Б., Черняев Д.А., Яновский Л.С., Малков Г.В. ГОРЕНИЕ И АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ АЗИДО-АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ S-ТРИАЗИНА	141
Мееров Д.Б. ¹ , Моногаров К.А. ¹ , Муравьев Н.В. ¹ , Назарова А.А. ¹ , Фоменков И.В. ² , Пивкина А.Н. ¹ БАЛАНС ЭНЕРГИИ ПРИ ИСПЫТАНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К УДАРУ: ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ	143
Мельников И.Н., Муравьев Н.В., Киселев В.Г., Пивкина А.Н. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМОЛИЗА НИТРОГЛИКОЛЬУРИЛОВ МЕТОДАМИ ТЕРМОАНАЛИЗА	147
Хакимов Д.В., Пивина Т.С. ВЛИЯНИЕ ОШИБОК В ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НА ОЦЕНКУ ХАРАКТЕРИСТИК ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ	151
Круглякова Л.А., Пехотин К.В., Голубцова О.А., Недорубов А.С. ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ 1,3,5,7-ТЕТРАНITPO-1,3,5,7- ТЕТРААЗАЦИКЛООКТАНА	154

<i>Димухаметов Р.Р., Гильманов Р.З., Богатеев Г.Г., Григорьев Г.С.</i> ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА, СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ	157
<i>Горбунов А.С., Халиков А.Т, Косточко А.А., Шипина О.Т.</i> ЭВОЛЮЦИЯ МАНОМЕТРИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ	159
<i>Петров А.С., Баранова Н.В., Никитина Н.Н., Грачев Е.С.</i> ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ ПЛАСТИНЧАТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	162
<i>Куликов В.Н., Осавчук А.Н., Вакурова Л.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ УСЛОВИЙ ЭКСПЕРИМЕНТА НА ПЕРЕХОД ГОРЕНИЯ СИ-20 ВО ВЗРЫВ В ПОЛУОТКРЫТОМ ОБЪЕМЕ	165
<i>Столяров П.Н., Мисюрин Ю.А.</i> НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЭНЕРГОЕМКИХ СИСТЕМ	169
<i>Дыдалина Т.Э., Смирнов А.С., Ухабин О.А., Дворников С.В., Маланчева Л.В.</i> РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСЕВЫХ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ОКИСЛИТЕЛЯ И ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ	170
<i>Яновский Л.С., Байков А.В., Заславский Г.Е., Попов К.В.</i> ПРИБЛИЖЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ОКТОГЕНА	173
<i>Лемперт Д.Б., Дашко Д.В., Казаков А.И., Набатова А.В., Байков А.В., Разносчиков В.В., Игнатьева Е.Л., Аверьков И.С., Стольников А.М., Яновский Л.С., Михайлов Ю.М.</i> СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НОВЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ СОСТАВАХ	177
СЕКЦИЯ 3 – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОРОВ, ТРТ И ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ	182
<i>Войтов И.В., Флейшер В.Л., Андрюхова М.В., Шишаков Е.П., Лугин В.Г., Рогачев А.А.</i> ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛЬНОВОЛОКНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	182
<i>Грек А.А., Мелешко В.Ю., Павловец Г.Я.</i> ПРОБЛЕМЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ	186
<i>Сидорова П.Г., Сизов В.А.</i> ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ МОДЕЛЬНОЙ ПОРОХОВОЙ КОМПОЗИЦИИ	189
<i>Беляков А.В., Архипова К.К.</i> ИЗМЕРЕНИЕ И РАСЧЕТ ЦВЕТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕЛЕКТИВНО ИЗЛУЧАЮЩИХ ПЛАМЕН	192
<i>Черенков П.Г., Петров В.А., Гладченко М. А., Лифшиц А. Б.</i> УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	196
<i>Ильичева Н.Н., Кондакова Н.Н., Коротовская Е.В., Петров В.А.</i> СВОЙСТВА СВЯЗЫЮЩИХ НА ОСНОВЕ СМЕСИ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИТРИАЗОЛЬНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ	199

Ильичева Н.Н., Кондакова Н.Н., Тихонова Д.А., Петров В.А., Ветров С.Н.* СВОЙСТВА БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ	202
Ярмизина М.В., Михалев Д.Б., Петров В.А. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ЗАДАНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ	205
Лямкин Д.И., Лунев А.А., Петров В.А., *Романов Б.С., *Лукьянова О.С. ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ НЕГОРЮЧИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ	210
Видякин Е.А., Павлов Б.Д. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОРИДОВ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ ЦВЕТНЫХ ОГНЕЙ	213
Пчелинцев К.А., Словинская Н.Ю., Козлов А.А., Чивилёв И.О., Бахитов Р.Д., Даньшина Т.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИФфуЗИИ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА ИЗ ЭКС НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОПРЕНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО В ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	217
Словинская Н.Ю., Пчелинцев К.А., Жуков И.О., Андреева М.А., Забурянная Е.А. ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ПРОГНОЗИРУЕМЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭКС НА ОБРАЗЦАХ В ПРОЦЕССЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ	221
Баранова Н.В., Никитина Н.Н., Гараева М.Р., Гучева Н.И. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСНОЙ СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОВЫШЕННОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ В РЕАКЦИЯХ ЭТЕРИФИКАЦИИ	225
Тимофеев Д.Н., Никитина Н.Н., Енейкина Т.А., Баранова Н.В., Мингазова В.К. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТРУДНОЛЕТУЧИХ «ЗЕЛЕННЫХ» РАСТВОРИТЕЛЕЙ- ПЛАСТИФИКАТОРОВ	229
Выборнов С.А., Абрарова Л.М., Бородин О.Б., Якимова А.Р. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОМПОЗИЦИЯХ ПОЛУЧЕННЫХ ПО ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ	233
Муллагалиев В.Р., Валишина З.Т., Газизов Б.Т., Хадиев Л.Р. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЗОТНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НЕТРАДИЦИОННЫХ ОБЛАСТЯХ	237
Якимова А.Р., Бородин О.Б., Выборнов С.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИСКРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА СПЕЦИАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ	241
Бороздин И.А., Лукьянова А.А., Ворожейкин М.И., Даровских А.В., Михайлов Ю.М. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРАЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЁНОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИТРАТАМИ β - И γ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ	244
Жуков Е.Е., Ильясов С.Г. О ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕИМУЩЕСТВАХ СОЛЬВАТОТЕРМИЧЕКОЙ МОДИФИКАЦИИ НАНОРАЗМЕРНЫМ ОКСИДОМ МЕДИ (II) НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ	247
Малкина Д.А., Назарова А.А., Шереметев А.Б. РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПО РЕАКЦИИ АЗИД- АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 1,7-ДИ(2-ПРОПИН-1- ИЛОКСИ)-2,4,6-ТРИНИТРО-2,4,6-АЗАГЕПТАНА	250

Алимов А.Р., Петров В.А., Гибадуллин М.Р., Мадякин В.Ф. СТРУКТУРА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ВАКУУМ-ИМПУЛЬСНОМ НИТРОВАНИИ	253
Певченко Б.В., Петров Е.А., Лайлов С.В., Кузнецов А.В., Шакирзянов К.А. ПРОИЗВОДСТВО НИТРОЭФИРОВ И ВЫСОКОПРЕДОХРАНИТЕЛЬНЫХ ВВ	257
Свиридов А. Ф., Нугманов О. К., Петров В.А. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ	259
Черникова И.В., Воронов А.А., Жуков И.О., Пчелинцев К.А., Джеваков П.Б., Кувалдин Я.Н. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДИФЕНИЛАМИНА, N-НИТРОЗОДИФЕНИЛАМИНА И 1,2-ДИБУТОКСИБЕНЗОЛА В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ НИТРОЭФИРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ЭКС НА ЕГО ОСНОВЕ	263
СЕКЦИЯ 4 – ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ ХИМИКО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	266
Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Златкина В.Л., Семёнов М.С., Михайлов А.А. НАПРАВЛЕНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ГОРЮЧИХ И ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ	266
Заломленков В.А., Галимова Г.А., Тюгашова В.М., Сафронова А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ НА НАЛИЧИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВЗРЫВЧАТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ	270
Дмитриев Н.В., Акинин Н.И., Журба И.А. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ЗАРУБЕЖНЫХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К УДАРУ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ	273
Васин А.Я., Миловидов П.Д., Махалова Д.М. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ СУБСТАНЦИЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ	277
До Тхань Хынг, Шушпанов А.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН СНИЖЕНИЯ КАЧЕСТВА ГЛИЦЕРИНА, ИСПОЛЪЗУЕМОГО ОБОРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕСПУБЛИКИ ВЬЕТНАМ	281
Райкова В.М., Шикотько М.А., Шушпанов А.Н. АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ	286
Шушпанов А.Н., Васин А.Я., Солодухин Е.С. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ РЯДА НАФТОХИНОНДИАЗИДОВ	290
Панфилов С.Ю., Терентьева А.А., Михеев Д.И., Мельников Н.О. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОНАЦИИ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ	295
Панфилов С.Ю., Мельников Н.О., Терентьева А.А., Акинин Н.И. ПОЛУЧЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ	298
Давидова А.А., Колесова В.Ю., Монахов А.А., Мельников Н.О. ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИПИРЕНОВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ	301

<i>Колесова В.Ю., Мельников Н.О., Монахов А.А., Власкин И.А.</i> ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОГНЕЗАЩИЩЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ	304
<i>Аносова Е.Б., Сандалов В.М.</i> ВЛИЯНИЕ ТОЧНОСТИ ЗАДАНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ГОРЮЧЕЙ НАГРУЗКИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ОЦЕНКИ ПОЖАРНОГО РИСКА	309
<i>Гаджиев Г.Г., Игамбердиев Т.Б., Чаплыгин А.Е.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ПЛАВЛЕНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ АКТИВНОЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ СУБСТАНЦИИ МЕТРОНИДАЗОЛА	313
<i>Гаджиев Г.Г., Игамбердиев Т.Б., Чаплыгин А.Е., Павлова М.И.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЖАРООПАСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА «МЕТРОНИДАЗОЛ» В ВЫПУСКНОЙ ФОРМЕ	317
<i>Ковальский Ф.С., Грановский Э.А., Мосолов А.С.</i> СНИЖЕНИЕ РИСКА ЭКСПЛУАТАЦИИ КОМПРЕССОРА ПРИРОДНОГО ГАЗА С УЧЕТОМ ВЕРОЯТНОСТНО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО ПОКАЗАТЕЛЯ БЕЗОПАСНОСТИ КОНТУРОВ ЗАЩИТЫ	321
<i>Лебедева А.М., Ковальский Ф.С., Акинин Н.И.</i> ОБ ОБЕСПЕЧЕНИИ ПОЖАРНОЙ И ПРОМЫШЛЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ УЧАСТКА УСТАНОВКИ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ	324
<i>Данилова К.В., Ковальский Ф.С., Грановский Э.А., Акинин Н.И.</i> К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПОЖАРНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ РИСКОВ	326
<i>Сергалиев А.Д., Рылов В.А., Михеев Д.И.</i> МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ФОРМ АЗОТА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ВЗРЫВНЫХ РАБОТ	329
<i>Михеев Д.И., Султанов Е.В., Чукарева А.А., Гуреева В.Г., Акинин Н.И.</i> ПРАКТИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВА ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ	334
<i>Листопад О.И., Акинин Н.И.</i> АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ	338
<i>Красильникова А.А., Мосолов А.С.</i> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ ЗАЩИТЫ ОПАСНОГО ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ОБЪЕКТА	342
<i>Гулина О.А., Мосолов А.С., Акинин Н.И.</i> МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ВОЗМОЖНОГО РИСКА НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРТНЫХ МЕТОДОВ И МЕТОДОВ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА	347
<i>Куприянов Н.А., Марфина А.Д., Рулина С.Э., Мосолов А.С.</i> О ПРЕДСТАВЛЕНИИ ИНФОРМАЦИИ В СТРУКТУРИРОВАННОМ ВИДЕ ПРИ ДИСТАНЦИОННОМ ФОРМАТЕ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА	352
<i>Шалыгина Е.Д., Чернецкая М.Д.</i> ВИЗУАЛЬНЫЙ МЕТОД ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КУЛЬТУРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОИЗВОДСТВ	356

БАКАЕВ А.С. (1895 – 1977)
ОСНОВОПОЛОЖНИК ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ
БАЛЛИСТИЧНЫХ ПОРОХОВ
Лотменцев Ю.М., Михайлов Ю.М.

Александр Семёнович Бакаев родился 10 (22) июня 1895 года в г. Гродно. В 1905 г. он, как сын погибшего во время русско-японской войны офицера, был принят «на казённый кошт» в 3-й Московский кадетский корпус. В 1912 г. поступил в Михайловское артиллерийское училище в Санкт-Петербурге. В 1914 г., в связи с началом Первой мировой войны, досрочно произведён в подпоручики и отправлен в действующую армию. Во время войны был офицером команды артиллерийских разведчиков, старшим офицером батареи, офицером по оперативной части инспектора артиллерии 1-го армейского корпуса, участвовал в знаменитом Брусиловском прорыве. Награждён орденами Святой Анны IV, III и II степеней, орденами Святого Станислава III и II степеней, орденом Святого Владимира IV степени. За боевые заслуги, в соответствии с Титулом о рангах Российской империи, присвоен титул личного дворянина. После Февральской революции 1917 г. по Решению Солдатского комитета был награждён Георгиевским крестом 4 степени с лавровой ветвью. С сентября 1917 г. штабс-капитан А.С. Бакаев находился на излечении в Николаевском военном госпитале Петрограда, демобилизован в декабре 1917 г.



В мае 1919 г. А.С. Бакаев стал слушателем технического отделения Артиллерийской (бывшей Михайловской) академии РККА. После окончания академии по первому разряду в звании инженера-технолога направлен на работу в качестве инженера Главвоенпрома ВСНХ СССР. В 1923 г. он стал членом опытной комиссии Центрального опытного завода порохов и взрывчатых веществ имени Авдеева (бывший Охтинский завод взрывчатых веществ). В эти годы он работал производителем работ, начальником отдела взрывчатых веществ и затем начальником порохового отдела Центральной научно-исследовательской лаборатории (ЦНИЛ) на Охтинском заводе. С 1927 по 1929 г. выполнял исследования, положившие начало производству нитроглицериновых порохов в Советском Союзе. В 1928 году А.С. Бакаев закончил разработку первого в истории российского пороходелия баллиститного пороха (порох «Н»), принятого через год на вооружение для ствольной артиллерии. Принимал участие в проектировании завода № 98, для которого в 1930 году, в составе спецкомиссии военно-химического треста (ВХТ) выбрал строительную площадку на берегу Камы вблизи г. Молотов (Пермь). Через несколько лет этот порох открыл эру применения баллиститов в зарядах для авиационных ракет и реактивных систем залпового огня.

В 1930 г. А.С. Бакаев, как «участник контрреволюционной группы на Шлиссельбургском пороховом заводе», был арестован органами ГПУ «за передачу сведений о работах ЦНИЛ за границу, а также за проведение вредительских и диверсионных действий,

в результате которых был уничтожен пресс и систематически тормозились научно-исследовательские работы». Был осуждён по статьям УК 58-6, 58-7, 58-9 и 58-11 УК РСФСР и приговорён к 10 годам заключения. В 1931 году А.С. Бакаев стал научным руководителем пороховой группы в Особом военно-химическом бюро (ОТБ) ОГПУ. Находясь в заключении, он разработал рецептуры порохов для артиллерийских ствольных систем, обосновал способы и технологические режимы их изготовления. Итогом этих пионерских работ стало проектирование и строительство на Шлиссельбургском пороховом заводе (завод № 6) опытного цеха, а затем строительство завода и пуск в 1934 г. первого в СССР валового периодического производства баллиститных порохов на заводе № 58 в пос. Петровеньки Луганской области.

После досрочного освобождения в 1933 г. А.С. Бакаев назначен на работу главным инженером и начальником технического отдела пороховой группы Военно-химического треста (ВХТ). В конце 1934 года он был приглашён в МХТИ им. Д.И. Менделеева для создания и организации кафедры порохов. В 1937 г., одновременно с работой в МХТИ, он перешёл из ВХТ в Военно-химический НИИ (НИИ-6), где работал научным руководителем лаборатории баллиститных порохов. В этот период им были начаты исследования процессов изготовления пороховых масс и пластических свойств порохов, намечены пути совершенствования способов их переработки в результате перехода от периодически действующих гидравлических прессов к непрерывно действующим шнековым аппаратам. Первый образец шнек-пресса был испытан в 1936 г.

В декабре 1937 г. А.С. Бакаев был второй раз арестован и приговорён к 10 годам лишения свободы с поражением в правах на 5 лет и конфискацией имущества. С 1938 г. он отбывал наказание в качестве главного инженера пороховой группы ОТБ-6 в НИИ-6, а после начала войны в ОТБ-98 на заводе № 98 в г. Молотов, где руководил работами по созданию непрерывной шнековой технологии производства порохов. В этих работах участвовали специалисты ОТБ-98: Д.И. Гальперин, А.Э. Спориус, Ф.М. Хритинин, Б.И. Пашков, С.А. Ильющенко, С.Н. Разумовский, И.В. Крыжановский, А.Г. Каллистов, В.А. Лясоцкий, М.И. Левичек и др.

В результате работ ОТБ-98 был создан шнек-пресс, разработаны технологические схемы, режимы и регламенты непрерывного технологического процесса изготовления зарядов. Из технологического процесса были исключены опасные и наиболее тяжёлые операции вальцевания пороховой массы на горизонтальных вальцах и прессования шашек на гидравлических прессах, при этом производительность труда увеличилась на 40 %, возвратный брак снизился с 30-40 % до 3 %, а выпуск зарядов к реактивным системам залпового увеличился в два раза. По решению Государственного Комитета обороны СССР в апреле 1943 г. был принят в эксплуатацию цех, производивший пороха по непрерывной шнековой технологии. Летом 1943 г., в боях на Курской дуге, были применены реактивные снаряды к знаменитым «Катюшам» с зарядами, изготовленными по новой технологии. Это была важнейшая победа специалистов ОТБ-98 и всех работников уральского порохового завода во время Отечественной войны.

В годы войны под руководством А.С. Бакаева были успешно решены и такие сложные технические проблемы, как замена остродефицитного стабилизатора химической стойкости на доступный оксид магния. Применение этого стабилизатора предотвратило полную длительную остановку производства артиллерийских и ракетных порохов в военное время. Оксид магния неожиданно для его разработчиков, оказался уникальным

компонентом – он одновременно выполнял две функции: стабилизатора химической стойкости и стабилизатора горения. Новый стабилизатор предотвращал неустойчивое (резонансное) горение заряда в ракетном двигателе. Среди других достижений ОТБ нужно отметить разработку серии составов холодных порохов для сухопутной и морской артиллерии, разработку миномётных зарядов, надёжно работающих при низких температурах. Выдающиеся достижения А.С. Бакаева послужили основанием для его досрочного освобождения вместе с частью сотрудников ОТБ-98 в августе 1943 года.

В конце 1943 года А.С. Бакаев, вместе с освобождёнными специалистами и заключёнными – работниками ОТБ, был направлен на подмосковный завод в посёлке им. Держинского, где с ноября 1941 года по периодической технологии проводилось изготовление реактивных зарядов М13. На этом заводе он работал главным инженером ОТБ, а затем заместителем начальника Опытного исследовательского завода № 512 по научной части. В 1947 году по инициативе А.С. Бакаева, после его докладов Г.М. Маленкову и Н.А. Булганину, на базе Опытного завода был создан Научно-исследовательский институт (НИИ-125), где под его руководством в должности заместителя директора по науке начались работы по дальнейшему совершенствованию технологии порохов.

А.С. Бакаев является основоположником химической технологии отечественных баллистических порохов. Ему принадлежат выдающиеся заслуги в совершенствовании технологии порохов, создании высокоэффективных пороховых составов и непрерывных технологических процессов их производства. Под его руководством разработано большинство составов нитроглицериновых порохов, стоявших на вооружении артиллерии с 30-х по 50-е годы двадцатого века. За коренную реконструкцию технологии производства баллистических порохов, создание цеха непрерывного шнекового производства ракетных зарядов был дважды удостоен звания Лауреата Сталинской премии.

Во время Великой Отечественной войны по технологии А.С. Бакаева в исключительно короткие сроки было построено шесть новых заводов, которые за годы войны выпустили более 117 тыс. тонн порохов, что составило около 30 % их общего выпуска. Изготовление нитроглицериновых порохов к концу войны увеличилось в 7 раз. В последний год войны 45 % всех видов изготовленных порохов были баллистическими. За время войны изготовлено более 14 млн комплектов зарядов для реактивных систем «Катюша». Эти цифры ярко иллюстрируют неоценимый вклад А.С. Бакаева в Победу нашей страны в Великой Отечественной войне.

Заслуженный деятель науки и техники РСФСР А.С. Бакаев награждён орденами Ленина, Трудового Красного Знамени и Красной Звезды. Трудно переоценить и его вклад в подготовку высококвалифицированных кадров для отечественной науки и промышленности. Среди его многочисленных учеников 27 лауреатов Ленинской и Государственной премий, в том числе выдающийся учёный и организатор промышленности, академик Б.П. Жуков.

ПРОФЕССОР КОНСТАНТИН КОНСТАНТИНОВИЧ АНДРЕЕВ

Кондриков Б.Н.

Материал взят из сборника «Технологическая безопасность на стыке веков»

Сборник статей. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2006. 112 с.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Константин Константинович Андреев родился в феврале 1905 г. в семье врача. В 1929 г. он окончил химический факультет Московского высшего технического училища, предварительно около года проработав в Германии в физико-химическом институте Берлинского университета, у известного физико-химика профессора П.Гюнтера. Темой его исследований был распад азид-бария под действием нагревания и лучей Рентгена. Две статьи, опубликованные им по этому поводу в журнале «*Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*» за 1930 г. почти одновременно с выходом в свет (также в Германии) работы о свойствах изомеров нитроглицерина, выполненной совместно с профессором А.А. Дзержковичем в МВТУ, были его первыми научными публикациями.



После окончания института Константин Константинович некоторое время работал в МВТУ, а затем в возглавляемом академиком Н.Н. Семеновым Институте химической физики, в котором он около 10 лет заведовал лабораторией. Отдел, в котором работал Константин Константинович в Институте химической физики, возглавлял в то время С.З. Рогинский, а непосредственным научным руководителем К.К. Андреева был Ю.Б. Харитон.

В этом институте К.К. Андреев окончательно сформировался как ученый, выработал свой подход к изучению явлений природы, стиль изложения результатов исследований, начал разработку вопросов, которым посвятил многие годы плодотворного труда. С товарищами по лаборатории, особенно с А.Ф. Беляевым и А.Я. Апиным, он был в течение всей своей жизни тесно связан как тематикой исследований, так и характером их выполнения. Большое влияние на развитие взглядов К.К. Андреева оказали идеи и работы Я.Б. Зельдовича, научный контакт с которым он поддерживал в течение почти 30 лет.

С чувством искреннего уважения и глубокой признательности вспоминал Константин Константинович о том, какую серьезную роль сыграл Институт химической физики в формировании его научного мышления.

В феврале 1935 г. К.К. Андреев перешел в Московский химико-технологический институт имени Д.И. Менделеева, в котором сначала в должности профессора, а с 1938 г. в должности заведующего кафедрой работал до конца своих дней.

Область научных интересов Константина Константиновича была чрезвычайно обширна. Превосходная память позволяла ему свободно пользоваться всей совокупностью фактов, полученных им самим или почерпнутых из литературы, независимо от того, сколько лет или даже десятилетий прошло с тех пор, как он о них узнал. В частности, поэтому он почти никогда не оставлял направлений, которыми ему приходилось заниматься, с течением времени включая в сферу своих интересов все новые и новые проблемы. Характерной особенностью стиля работы Константина Константиновича был учет всех возможных аспектов вопроса, рассмотрение его с самых различных точек зрения. В связи с этим он имел обыкновение неоднократно возвращаться к одним и тем же процессам и явлениям, каждый раз находя в них все новые и новые стороны, понимая и объясняя их все отчетливее и глубже.

За 35 лет научной деятельности К.К. Андреевым было опубликовано более 150 печатных трудов в различных областях теории ВВ, почти во все основные разделы которой им был внесен существенный, нередко определяющий их современное состояние, вклад.

Он глубоко занимался теорией горения ВВ, кинетикой и механизмом их термического распада, переходом горения во взрыв и детонацию, детонационной способностью ВВ и порохов, чувствительностью ВВ к механическим воздействиям, условиями образования при взрывных работах вредных газообразных продуктов, теорией антиризутности и целым рядом других вопросов.

Наибольшее внимание Константин Константинович уделял центральному пункту науки о взрывном превращении – теории горения ВВ. Он был первым исследователем, предпринявшим внимательное изучение горения вторичных ВВ, детонация которых уже в то время – более 30 лет назад – была процессом относительно хорошо изученным, тогда как горение – совершенно неизведанным. Для этой цели в конце 30-х – начале 40-х гг. им были сконструированы получившие сейчас широчайшее распространение приборы для изучения горения ВВ при постоянном давлении и с их помощью вскрыты основные закономерности горения ВВ: влияние на его характер и скорость давления, температуры, кубической плотности, размеров заряда. Было установлено, что разные ВВ обладают существенно различной способностью к горению и предложена мера этой способности – критический диаметр горения. К.К. Андреевым было качественно сформулировано понятие о воспламеняемости ВВ, а несколько позже (подобно тому, как для газов это количественно было показано Я.Б. Зельдовичем) установлено существование параллелизма между воспламеняемостью ВВ и способностью их к горению.

К.К. Андрееву принадлежит также честь открытия явления катализа горения ВВ разных классов, выяснение роли его при горении и ряд предложений о техническом использовании этого процесса.

Одним из первых предпринял К.К. Андреев и экспериментальное исследование перехода горения ВВ во взрыв. Для изучения этого явления, которое он считал (и как показал 25-летний опыт развития науки, совершенно справедливо) основным фактором, определяющим опасность ВВ в условиях производства и применения, К.К. Андреев разработал и применил простую методику, в том или ином варианте используемую

в аналогичных исследованиях и в настоящее время. Результаты его работ совместно с работами А.Ф. Беляева не только дали возможность выяснить механизм перехода горения во взрыв и характеризовать степень опасности случайного взрыва ВВ в тех или иных условиях, но и позволили Константину Константиновичу дать глубоко обоснованное толкование основного в теории ВВ вопроса – о сущности различий между инициирующими, вторичными и метательными ВВ – вопроса, в течение почти ста лет не находившего никакого хоть сколько-нибудь удовлетворительного объяснения.

Значительное внимание уделял Константин Константинович тепловому самовоспламенению (вспышке) ВВ. Им было обнаружено любопытное явление верхнего предела вспышки, изучены и объяснены основные особенности горения при самовоспламенении, установлена связь между природой и свойствами ВВ с одной стороны и характером и интенсивностью их вспышки – с другой.

В середине 40-х гг. для объяснения некоторых особенностей горения и вспышки взрывчатых жидкостей К.К. Андреевым был использован механизм автотурбулизации горения, развитый незадолго до этого Л.Д. Ландау. В целой серии работ по горению и самовоспламенению конденсированных ВВ К.К. Андреевым было показано прекрасное согласие теории Ландау с опытом, объяснены многие совершенно непонятные до тех пор факты и получен целый ряд новых явлений и закономерностей. Уже в то время обнаружение К.К. Андреевым автотурбулизации при горении жидкостей относилось к числу важнейших фактов, установленных в области теории горения. Следует отметить, что многие зарубежные исследователи, занимавшиеся горением жидких ВВ, до самого последнего времени об эффекте Ландау-Андреева представления не имели.

Большой цикл исследований К.К. Андреева посвящен термическому распаду ВВ. Особое внимание его в этом отношении привлекали нитроэфиры, малая химическая стойкость которых является одним из основных недостатков этих веществ, нашедших чрезвычайно широкое применение в технике. При этом Константин Константинович в отличие от многих зарубежных исследователей, занимавшихся в те же годы изучением термического распада моонитратов, предпринял исследование полинитратов – нитроглицерина, нитроглицоля, нитроклетчатки и т. п. – веществ, более сложных и менее удобных для исследования, но зато технически гораздо более важных.

В результате этих работ было убедительно показано, что распад полинитратов представляет собой многостадийный процесс, включающий отщепление двуокиси азота, окисление ею водородсодержащей части молекулы (с образованием в числе других продуктов воды) и гидролиз нитроэфира водой, катализируемый кислотами, накапливающимися при разложении. Последний процесс несет ответственность за свойственное полинитратам сильное самоускорение распада и, следовательно, за низкую стойкость их при хранении. Были изучены основные кинетические характеристики разложения, влияние химического строения нитроэфира на скорость различных стадий распада, роль агрегатного состояния ВВ и целый ряд других аспектов проблемы.

В лаборатории К.К. Андреева проводились и другие работы по термическому распаду ВВ: изучалось разложение перхлората аммония, нитросоединений ароматического

ряда, обладающих высокой термической стойкостью, пикриновой и стифниновой кислот и их солей и т. д.

Многолетние исследования в области горения и термического распада ВВ, весь накопленный к тому времени наукой опыт были обобщены Константином Константиновичем в монографии «Термическое разложение и горение взрывчатых веществ», вышедшей в 1957 г. в Госэнергоиздате, быстро разошедшейся и переведенной на ряд европейских языков. В течение последних полутора-двух лет профессор Андреев интенсивно работал над вторым изданием этой книги и, дописывая последние разделы уже в больнице, практически завершил эту большую работу. Второе издание монографии «Термическое разложение и горение взрывчатых веществ», подготовленное к печати учениками К.К. Андреева, было представлено издательству «Наука» Сибирским отделением АН СССР (ответственный редактор проф. Р.И. Солоухин) и вышло в свет в сентябре 1966 г.

Большой вклад внес К.К. Андреев и в один из наиболее сложных разделов теории ВВ – учение о чувствительности их к механическим воздействиям. Убежденный последователь и активный пропагандист выдвинутых Н.А. Холево представлений о деформации и течении ВВ, как основной причине возникновения взрыва при ударе, Константин Константинович развил и существенно дополнил их. Он ввел понятие о термокинетической чувствительности ВВ, т. е. о факторах, определяющих возникновение и распространение горения и взрыва из очага разогрева, появившегося в результате течения, о роли отдельных характеристик ВВ – воспламеняемости, способности к горению и детонации, склонности к переходу горения во взрыв – при возбуждении последнего ударом или трением, о влиянии на развитие взрыва давления и т. д.

Вклад профессора К.К. Андреева в теорию ВВ настолько значителен, что он по праву может считаться основоположником этой важнейшей части комплекса наук о взрывчатых веществах.

В течение многих лет К.К. Андреев работал над учебником по теории взрывчатых веществ, и в 1960 г. вместе с А.Ф. Беляевым завершил этот капитальный труд, который стал теперь настольной книгой каждого специалиста по взрывчатым веществам.

Константин Константинович был замечательным педагогом, серьезным и вдумчивым воспитателем студентов. Его лекции привлекали глубиной изложения, точным и строгим описанием фактов, проникновением в существо изучаемых явлений. Иллюстрируемые множеством рисунков, графиков и таблиц, сопровождавшиеся простыми и остроумными опытами, они навсегда останутся в памяти слушателей как великолепный образец лекторского мастерства.

Особенно пристально и внимательно следил Константин Константинович за научной стороной подготовки своих учеников. До самого последнего времени он руководил множеством студенческих и аспирантских научно-исследовательских работ, уделял им массу внимания, постоянно заботясь о том, чтобы выработать у молодого ученого правильный подход к изучению вопроса, внушить ему непререкаемое уважение к силе факта, научить тому, чтобы всегда ставить логику природы выше человеческой логики.

Сотни высококвалифицированных инженеров и исследователей, около 25 кандидатов наук подготовил профессор К.К. Андреев за 30 лет педагогической деятельности.

Делом значительной важности считал К.К. Андреев получение работниками советской науки и промышленности своевременной информации о последних достижениях зарубежных ученых. В 1932 г. под редакцией К. К. Андреева появился перевод книги Г. Брунсвига «Explosivstoffe» – одной из первых на русском языке книг по теории взрывчатых веществ, в 1934 г. – перевод книги Каста и Меца «Химические исследования взрывчатых и воспламеняемых веществ», в 1938 г. — книги Патри «Горение и детонация ВВ». По инициативе Константина Константиновича были предприняты переводы монографий Боудена и Иоффе «Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах» (1955 г.) и «Быстрые реакции в твердых веществах» (1963 г.). Им было написано также несколько фундаментальных обзорных статей по зарубежным работам и отредактировано множество публиковавшихся в разных изданиях переводов статей иностранных исследователей.

Большое значение придавал Константин Константинович популяризации достижений науки и техники. Две его брошюры о взрывчатых веществах – лучшее из всего, что написано о них в научно-популярной литературе.

Значительную педагогическую нагрузку, углубленные занятия теорией, публикацию книг и статей Константин Константинович сочетал с большой и разнообразной практической деятельностью по оказанию помощи отраслям промышленности, связанным с производством и применением взрывчатых веществ.

Начиная с одного из первых своих исследований – о чувствительности замерзшего динамита – и кончая последними трудами по предотвращению выгораний ВВ при взрывных работах в опасных по газу и пыли угольных шахтах, через всю жизнь пронес Константин Константинович горячее стремление обезопасить производство и применение ВВ, повысить их надежность и эффективность, улучшить условия труда работников заводов, шахт и рудников.

В числе практических задач, которыми занимался К.К. Андреев, вопрос о принципах создания предохранительных ВВ и роли пламегасящих добавок, о катализаторах горения, об образовании при взрывных работах вредных газообразных продуктов, о повышении детонационной способности предохранительных ВВ и уменьшении склонности их к выгоранию, об обеспечении безопасности производства нитроглицерина, о монозарядном способе ведения взрывных работ в угольных шахтах и целый ряд других. В решении всех этих вопросов исследования К.К. Андреева сыграли существенную, подчас определяющую роль, а работы по катализу горения, влиянию на детонационную способность ВВ некоторых добавок, о зарядании шпуров сплошными зарядами и некоторые другие стали родоначальниками целых направлений научной и технической мысли в этой области.

Правительство высоко оценило заслуги К.К. Андреева в развитии советской науки и техники, в подготовке высококвалифицированных специалистов, наградив его орденами Трудового Красного Знамени, Красной Звезды, Знак Почета и медалями.

Много внимания уделял К.К. Андреев установлению прямых контактов с зарубежными учеными и научно-исследовательскими центрами. Он прекрасно владел французским и немецким языками, хорошо говорил по-английски, знал итальянский, вел обширную переписку с последователями и специалистами-взрывчатниками целого ряда стран. Со многими из них он был знаком лично. За последние годы жизни К.К. Андреев побывал в научных командировках в Англии, Франции, Бельгии, Швеции, Польше, встречался там с ведущими учеными и инженерами, выступал с докладами и сообщениями, знакомился с заводами и шахтами, научными центрами и учебными заведениями.

Постоянное стремление дать как можно больше науке и промышленности, острое чувство ответственности перед ними, необходимость рационально использовать каждую минуту своего времени оставляли мало возможностей для проявления той высочайшей гуманности, которая была одним из самых сильных свойств души Константина Константиновича. Он был убежденным противником как фамильярности, так и преувеличенной слащавой вежливости в обращении с людьми и мог произвести впечатление человека резковатого и чрезмерно строгого, однако те, кто близко знал Константина Константиновича, хорошо видели и неоднократно убеждались в том, как глубока была его любовь к людям.

Константин Константинович был очень подвижным, живым, наделенным большим чувством юмора человеком, превосходным знатоком и тонким ценителем художественной литературы. Огромная память, исключительная эрудиция, удивительная глубина и острота мышления делали его замечательным докладчиком, превосходным лектором, необычайно интересным собеседником. В личной жизни он был очень скромен, в научных вопросах чрезвычайно щепетилен и принципиален. Работы, подписанные К.К. Андреевым, не только выполнялись с начала до конца им самим или под его непосредственным руководством, но и, за редчайшим исключением, собственноручно писались им от первой до последней строки.

Константин Константинович глубоко чувствовал и всей душой любил природу и большую часть своего свободного времени посвящал охоте, которая в течение многих лет была его любимым отдыхом.

К.К. Андреев скончался 9 мая 1964 г. после непродолжительной болезни. Константин Константинович умер в расцвете творческих сил. На ближайшие годы им было намечено переиздание монографии, выпуск в свет сборника статей по теории ВВ, работа над измененным вариантом учебника для вузов, внедрение монозарядного способа ведения взрывных работ в опасных по газу и пыли угольных шахтах, проведение исследований в области горения и детонации ВВ и целый ряд других работ.

ВОСПОМИНАНИЯ ОБ АНДРЕЕВЕ К.К.*Збарский В.Л.*

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Впервые я услышал о Константине Константиновиче Андрееве в 1952 году, будучи уже студентом на 138 факультете МХТИ. Он в эти годы был деканом факультета, но со студентами младших курсов, тем более с успевающими, не общался, а я в деканате за первые три года обучения был один раз.

Первая встреча произошла на собрании студентов 3-го курса, когда нужно было выбрать кафедру для дальнейшего обучения (до 4-го курса все студенты факультета обучались по одной программе независимо от группы). Первое впечатление – уже немолодой (ему было 50 лет), невысокий коренастый мужчина с бородой, что вполне соответствовало представлениям того времени о профессоре ВУЗа. Ему удалось четко донести до нас профиль его кафедры, в учебном плане которой сочетались вопросы органической и физической химии (тогда понятие «химическая физика» не было распространено).

В сентябре 1955 года К.К. Андреев начал у нас читать курс «Теория взрывчатых веществ». Лекции были строгими, акцентированные на основные теоретические представления по термическому разложению, горению и детонации с подробным изложением экспериментальных данных (многочисленные таблицы и графики), практически без общения с аудиторией. Изредка он рассказывал о необычных событиях с участием ВВ, в частности, о самом страшном взрыве аммиачной селитры на заводе в Оппау (Германии), при котором погибло и было ранено более 2000 человек. И об одиноком человеке, сидевшем у отопливаемого углем открытого камина и погибшем из-за взрыва капсюля, оставшегося в угле после взрывных работ.

В те годы учебников по теории ВВ не было, и мы готовились к экзамену по хранящимся в спецбиблиотеке четырем экземплярам написанного Константином Константиновичем большого машинописного учебного пособия. Оно включало все разделы, вошедшие впоследствии в учебник К.К. Андреева и А.Ф. Беляева «Теория взрывчатых веществ». Разумеется, готовиться было непросто, мы разбивались на группы, чтобы прочитать пособие.

В последующие годы учебы в институте мы (Ф.Ф. Жилин, В.Л. Збарский, Г.М. Шутов) с ним по вопросам работы не говорили, так как он практически не вмешивался, по крайней мере, на нашем уровне, в работу группы Е.Ю. Орловой.

Очень много внимания Константин Константинович уделял научной работе студентов, аспирантов и сотрудников кафедры. Мне мало известно о его научной работе со студентами младших курсов. Со слов Г.М. Шутова, Андреев предложил ему заниматься научной работой на младших курсах, но не сложилось. В моей памяти сохранился один пример – А.Е. Фогельзанг, который начал заниматься научной работой на кафедре у К.К. Андреева уже на 2-м курсе и так увлекся, что даже пропустил год учебы и кончил институт только в 1962 году, а должен был кончить в 1960 году.

До конца жизни Константин Константинович лично руководил дипломными работами студентов, часть из которых выполнялась непосредственно в его небольшом кабинете. На кафедре у него было большое число аспирантов и сотрудников, с которыми он

непосредственно работал и многих довел до защиты кандидатских диссертаций. За период с 1957 г. до 1964 г. (до смерти К.К. Андреева) у него занимались Бруно Самсонов, Борис Кондриков, Гелий Беспалов, Юрий Максимов, Вячеслав Горбунов, М. Плясунов, Виталий Рогожников, Василий Горячев, Борис Кукиб, Владимир Хотин, Вячеслав Лушкин, Александр Фогельзанг. Лишь с 1960 г. начали самостоятельно руководить аспирантами доцент Б.С. Светлов (аспиранты Борис Лурье, Виктор Коробан) и доцент Б.Н. Кондриков (Владимир Анников).

Было у Константина Константиновича четыре иностранных аспиранта. Это вьетнамец Фам Донг Дьен, который впоследствии был ректором Ханойского технологического института; китайцы Сун Цуан Цай, будущий заведующий кафедрой аналогичной нашей в Пекинском технологическом институте и Лю Бао Фен, сотрудница этого университета (ее муж, окончивший аспирантуру при кафедре ХТВМС, стал одним из руководителей ракетной программы Китая) и болгарин Борис Кайдымов, впоследствии работавший в Софии.

Нужно отметить, что в эти годы К.К. Андреев продолжал работать в ИХФ, где у него в лаборатории, в частности, работали выпускники кафедры А.П. Глазкова, В.П. Шелапутина и ряд других сотрудников и аспирантов. Поэтому, по-моему, 2 дня в неделю он проводил там.

В дни, когда он был в МХТИ, Константин Константинович беседовал с каждым из своих сотрудников, обсуждая результаты, полученные за неделю. Важным моментом в организации научной работы кафедры были семинары, которые проводились за редким исключением раз в неделю с участием всех сотрудников кафедры. На них обсуждались либо результаты работы одного из сотрудников за продолжительный период, либо обзорные сообщения по тематике близкой к работе данного сотрудника. Такой подход способствовал тому, что все сотрудники кафедры, так или иначе были в курсе важных работ по химии и технологии основных ВВ, по термическому разложению, горению и детонации конденсированных ВВ. Контакты между сотрудниками были очень полезными для работы, даже когда тематика их исследований была далека друг от друга.

Обзоры по вопросам, непосредственно не связанным с работами кафедры, не приветствовались. Так мне досталось за сообщение о гипергольных топливах (я увлекался тогда научной литературой на немецком языке и найдя хорошую, с моей точки зрения, статью, решил ее доложить). Константин Константинович считал, что не специалисту трудно оценить истинную ценность излагаемого материала.

Еще одной нечастой темой этих семинаров были сообщения о поездках на конференции или за границу. В памяти осталось сообщение Константина Константиновича о поездке в Швецию. К тому времени он считался ведущим специалистом в своей области и был приглашен в Швецию для чтения лекций. Его первые работы были опубликованы еще в 30-х годах, а после выхода в свет его книги «Термическое разложение и горение взрывчатых веществ» произошел уникальный случай – почти все главы монографии были полностью опубликованы в ведущем в те годы журнале по взрывчатым веществам *Explosivstoffe*. Радужные хозяева решили показать ему завод по производству нитроглицерина, термическим разложением которого он активно занимался. Константин Константинович сразу понял, что увиденный процесс коренным образом отличается от существующих в нашей стране и оценил его достоинства. Мы, как и большинство специалистов нашей области, впервые узнали, хотя и в общих чертах, о процессе с нитратором – инжектором и центробежным сепаратором, который не только ускорил

процесс нитрования, но и резко повысил его безопасность. По принятым в те годы правилам командированные за границу специалисты были обязаны представить в соответствующие органы подробный отчет о увиденном и услышанном, и я думаю, что этот отчет Константина Константиновича был использован.

Что касается отношения К.К. Андреева к научной работе нашей группы, то его можно оценить как преимущественно нейтральное. Он возложил на Е.Ю. Орлову организацию всей учебной работы кафедры и не принимал активного участия (в том числе жесткого контроля) в научной работе ее группы. Но внимательно следил за нашими публикациями и даже отзывами на дипломные работы наших студентов.

Зная, что Е.Ю. Орлова является хорошим технологом, он приветствовал выполнение нашей группой технологических работ. Евгения Юлиановна практически не занималась синтезом нитросоединений, более опасных, чем тротил и тетрил, и он в меру сил препятствовал (или более мягко, не способствовал) началу работ по синтезу нитросоединений других классов. Я думаю, что он беспокоился о безопасности, зная, что мы часто использовали и одновременно получали большое количество ароматических нитросоединений.

В частности, такой пример. В 50–70-е годы основным направлением в получении MBV был синтез соединений, содержащих группу $-C(NO_2)_3$. Для этого был нужен тетранитрометан, который производился, но как реактив не продавался. Мы знали, что он есть в ИХФ и просили Константина Константиновича для нас немного достать. Просьбы были обусловлены нашим стремлением заняться синтезом новых мощных ВВ. Наши неоднократные обращения Константин Константинович принимал, а затем сообщал, что по тем или иным причинам выполнить не мог.

Уделяя большое внимание вопросам безопасности в студенческой лаборатории, Константин Константинович нередко заходил в нее во время практикума, делал замечания и жестко наказывал за нарушения. Привожу два разных примера. Скорее всего, весной 1962 или 1963 г. студент С., хорошо успевающий и к тому же сотрудничавший с «Комсомольской правдой», не выполнил наши (после окончания института Г.М. Шутовым и мной в 1957 г. и В.Ф. Жилина в 1959 г. лабораторный практикум проводили мы) требования о тщательной отмывке ТЭНа от кислоты, поставил в сушильный шкаф недостаточно промытый ТЭН и ушел. Узнав об этом, Константин Константинович настоял на исключении этого студента 4 курса из института (лишь через год ему удалось восстановиться). В другой раз во время лабораторного занятия он услышал, что студенты называют меня по имени и потребовал, чтобы эта ситуация не повторялась (они были моложе меня на 3–5 лет, (я до этого был у них куратором и не был официальным преподавателем). Пришлось объяснять студентам, что им нужно в лаборатории обращаться ко мне по имени-отчеству. Через год во время выпускного вечера они об этом мне напомнили.

Как я уже упоминал, Константин Константинович большое внимание уделял безопасности при проведении исследований, т.к. хорошо знал об этой стороне взрывчатых веществ. По словам сотрудников кафедры (я тогда еще не работал) он добился ухода с кафедры профессора Шидловского после нескольких взрывов даже без катастрофических последствий. Шидловский затем работал на кафедре неорганической химии в МХТИ,

заведовал кафедрой общей и органической химии в МИХМе, где продолжал заниматься пиротехникой. К нему на кафедру перешли Г.Н. Беспалов, В. Горбунов и В.И. Рогожников.

Под руководством К.К. Андреева были созданы основные инструкции по технике безопасности при работе с ВВ для учебных занятий и при проведении исследовательских работ в нашем институте, которые лишь уточнялись в последующие годы в связи с появлением новых объектов и новых методов исследования. Так как в этот период его работы, особенно в 1960–1962 годах, когда научный коллектив кафедры вырос почти в 2 раза и был очень молодым и активно трудящимся (рабочий день начинался в 9 часов и заканчивался часто в 21–22 часа), он требовал чтобы сотрудники не работали по вечерам в комнате по одному и особенно жестко, чтобы на кафедре вечером не оставался один сотрудник.

К.К. Андреев внес большой вклад в создание оборудования для изучения свойств ВВ. Он организовал на базе стеклодувной мастерской МХТИ производство манометров Бурдона, ставшим на много десятилетий основным прибором для изучения термического распада ВВ, разработал бомбу для исследования процессов горения («бомба Андреева») и ряд других приборов.

В период нашего общения с Константином Константиновичем, он большое внимание уделял практическому использованию своих научных результатов и в последние годы своей жизни много времени уделял созданию антигризутных веществ для шахт опасных по газу и пыли. В качестве добавок в эти вещества вводили разные соли, которые прерывали радикальные реакции и предотвращали переход горения метана во взрыв. Константин Константинович предположил, что этот эффект должен быть тем сильнее, чем мельче частицы соли и следовательно максимальный эффект может быть достигнут, если она будет существовать на молекулярном уровне. Эту задачу взялись решить мы вместе с В.Г. Хотиным. Было предложено использовать натриевую соль тринитрохлорфенола, для получения которого нами был разработан доступный способ, а В.Г. Хотин провел первые испытания его свойств. Работы были в разгаре в начале 1964 г., но неожиданная смерть Константина Константиновича привела к их прекращению.

Память о Константине Константиновиче бережно хранится на кафедре до настоящего времени. По инициативе Е.Ю. Орловой в первые 15 лет после его смерти проводились ежегодные семинары его памяти, в которых участвовали специалисты нашей области из Москвы и многих городов нашей страны.

НАУЧНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ УЧЕНЫХ ИХТ ФАКУЛЬТЕТА*Синдицкий В.П.*

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Научно-педагогические школы ИХТ факультета в области химии, химической физики и технологии энергонасыщенных материалов пользуются широкой известностью как в России, так и за ее пределами. В данной работе приводятся последние результаты исследований на факультете. Многие из исследований проводились в тесном творческом содружестве с коллегами из институтов РАН (Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского, Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии и др.) и прикладных институтов (АО ФЦДТ «Союз», АО «ГОСНИИ «Кристалл» и др.).

Синтез и технология энергетических материалов

В настоящее время ИХТ факультет владеет технологией получения практически всех современных перспективных взрывчатых веществ. На кафедре ХТОСА проводятся работы по синтезу и исследованию свойств как новых, так и полученных в других лабораториях мира энергоемких соединений различных классов, в первую очередь, гетероциклических нитросоединений. Ранее были разработаны методы синтеза нитраминов из класса нитропроизводных моно-, ди- и трициклических мочевины, среди которых такие известные соединения как кетобициклооктоген (K55), кетогексоген (K6), динитрогликольурил (DINGU), тетранитрогликольурил (TENGU, Sorguil), тетранитротетраазобициклонанон (K56) и другие [1,2]. Были предложены эффективные методы синтеза аналогов RDX - 1,3,5,5-тетранитрогексагидропиримидина (TNDA) и 3,5,5-тринитротетрагидро-2H-1,3-оксазина (TNOX) [3,4].

Появилось такое направление как синтез и исследование плавких взрывчатых веществ, способных заменить TNT. Это не только разработка путей синтеза 1,3,3-тринитроазетидина (TNAZ) и новых полифункциональных соединений на основе N-нитроазетидина [5,6], но и синтез нового семейства плавких энергетических материалов - монозамещенных полинитроалкокси-1,2,4,5-тетразинов [7].

Большое внимание на факультете уделяется получению гетероциклических азидов, которые представляют самостоятельный интерес как энергоемкие компоненты различных композиций, быстрогорящие соединения [4,8,9], а также как исходные вещества для получения полифункциональных виц-триазолов на их основе [10–12].

Многие годы на факультете ведутся работы в области синтеза симметричных и несимметричных производных 1,2,4,5-тетразина. Новые соединения данного класса могут быть использованы для синтеза перспективных полиазотистых структур и/или представляют самостоятельный интерес как компоненты энергетических композиций [13–18].

Продолжая традиции факультета в области синтеза термостойких ВВ, заложенных еще в 60-е годы прошлого столетия, на факультете был синтезирован один из самых термостойких энергетических материалов в мире – бис[1,2,4]триазоло[1,5-b;5',1'-f]-1,2,4,5-тетразин [19].

Процессы получения и изучения свойств малочувствительных ВВ является одним из традиционных направлений на ИХТ факультете [20]. В последние годы работы ведутся

по оптимизации условий получения, исследованию механизма нитрования и процессов кристаллизации и полиморфизма – 3-нитротриазол-5-она (НТО) [21] и диаминодинитроэтилена (FOX-7) [22]. Для FOX-7 обнаружена новая цепочка полиморфных превращения, описано две ранее неизвестных кристаллических модификаций [22]. Изучены таутомерия, кислотно-основные и спектральные свойства производных 4,6-дигидроксипиримидина [23], для процессов их нитрования и нитрозирования показано наличие катион-радикальной стадии и обнаружено образование ряда нитроксильных радикалов и продуктов их превращения [24–26].

Одним из направлений научной деятельности кафедры ХТОСА являются разработки новых и усовершенствование существующих методов обнаружения взрывчатых веществ, в ходе цикла работ созданы усовершенствованные средства химического обнаружения ВВ и взрывобезопасные образцы ЭМ для производства взрывотехнических экспертиз [27,28].

Работы в области масс-спектропии энергоемких соединений направлены как на совершенствование методов обнаружения их следовых количеств, так и на определение путей их фрагментации и связи с строением. Проведены работы по использованию азота и инертных газов (неона, аргона и ксенона) при детектировании ЭМ в режиме отрицательной ионизации, показана эффективность аргона как тормозящего газа. Систематическое масс-спектрометрическое исследование продуктов термического разложения ЭМ позволило исследовать пути термического распада ряда нитропроизводных пиразола и других перспективных ЭМ.

Продолжается систематическое изучение восстановления гексабензилгексаазаизовюрцита до тетраацетилгексаазаизовюрцитана на палладиевых катализаторах, их некоторые рецептуры предложены к применению.

Проведение отработки получения CL-20 позволило обнаружить и исследовать необычные производные CL-20 – клатраты с N_2O_4/NO_2 и N_2O [29,30], которые, несмотря на наличие в составе легколетучих, высокореакционных и газообразных молекул, обладают вполне допустимой стабильностью и даже превосходят CL-20 по ряду параметров [31]. Одним из недостатков CL-20 является его относительно высокая чувствительность к механическим воздействиям. Два подхода, физический и химический, наиболее популярны для модификации свойств CL-20. Химический подход обычно состоит из замены одной или двух N-нитрогрупп в CL-20 другими эксплозифорными группами. В работе [32] впервые удалось ввести четыре тринитроэтильные группы и получить 4,10-динитро-2,6,8,12-тетракис(2,2,2-тринитроэтил)-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан. Широко используемый физический подход заключается в получении молекулярных сокристаллов CL-20 с другими энергетическими материалами. Полученные соединения обычно менее чувствительны и обладают рядом других свойств, отличающихся от свойств исходных соединений [33,34].

ИХТ факультет занимает ведущие позиции в стране по синтезу и исследованию металлосодержащих энергетических материалов. В последние годы упор был сделан на получение экологически чистых ИВВ – различных калиевых солей [35–38], координационных соединений на основе высокоэнергетических полиазотистых лигандов и нетоксичных металлов [39].

Исследования в области термического распада, горения и детонации энергетических материалов

Одним из традиционных направлений исследований на ИХТ факультете является изучение термической стабильности энергетических материалов.

Синтезировано и изучено дейтеропроизводное 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7), что позволило окончательно установить механизм его термического распада [40]. Необычная структура FOX-7, несколько модификационных переходов [22] и возможность изомерии приводят к необычному поведению при термоллизе. Подобно перхлорату аммония FOX-7 распадается в две стадии, причем первая стадия обусловлена распадом, образующейся топохимическому механизму аци-формы FOX-7. Изомеризацией 5-нитротриазолона НТО в аци-форму удалось объяснить загадку кинетики его термического распада, над которой бились западные исследователи последние двадцать лет [41].

В последние годы большой пласт работ в этом направлении проводился в содружестве с учеными ИОХ РАН. Исследование влияния агрегатного состояния на кинетические параметры термического распада малочувствительных ВВ диаминоазофуразана (DAAzF) и диаминоазоксифуразана (DAAF) позволило не только понять причину ошибочных результатов, получаемых с помощью неизотермических методов, но и получить кинетические параметры распада этих соединений во всех трех состояниях, что необходимо как с теоретической, так и с практической точки зрения [42]. В рамках поиска и исследования плавких ВВ были исследованы 3,4-бис(3-нитрофуразан-4-ил)фуроксан (DNTF) [43] 4,4"-динитро-трис-фуразан (NTF) [44] и 3-(4-аминофуразан-3-ил)-4-(4-нитрофуразан-3-ил)фуразан (ANTF) [45]. Было показано, что первой стадией разложения DNTF является разрушение фуроксанового кольца, а второй – разложение нитрофуразанового фрагмента при более высоких температурах. Дальнейшие исследования термической стабильности соединений NTF и ANTF, содержащих только фуразановые циклы, подтвердили ранее сделанный вывод.

Много интересных результатов получено при исследовании нитропиразолов. На примере плавкого ВВ 3,4-динитропиразола (3,4-DNP) впервые было обнаружено, что распад ВВ может не сопровождаться тепловыделением, что затрудняет определение кинетических параметров с помощью ДСК [46]. Энергия активации разложения 4-амино-3,5-динитро-1Н-пиразола (ADNP) оказалась довольно низкой (26 ккал/моль), что может указывать на возможную опасность при обращении с этим соединением, даже несмотря на то, что его температура разложения достаточно высока [46]. Введение N-тринитрометильного заместителя в 3,4-DNP и 3,5-DNP приводит к получению плавких окислителей, которые можно использовать в качестве дополнительных пластификаторов [47,48]. Необычный канал распада обнаружен при исследовании термической стабильности изомерных динитропиразолов 1,4-DNP и 1,3-DNP. Распад этих веществ в жидкой фазе в очень широком температурном интервале протекает с низкой энергией активации 29 ккал/моль. Полученные величины характерны для энергии активации [1,5]-сигматропного сдвига NO₂ группы [49].

Мезоионная структура гетероцикла азасиднона, являющегося стабильным гибридом высокоэнергетической N₃-группы и CO₂, позволяет рассчитывать на повышенную температуру плавления и плотность. При распаде азасиднонового цикла выделяется 55–60 ккал/моль. Исследования показали, что азасидноновый цикл обладает удовлетворительной термостабильностью, причем структура производных азасиднона сильно влияет на его

термостабильность [50]. Высокая энтальпия образования, самоподдерживающееся горение при очень низком содержании кислорода в молекуле, высокая теплотворная способность и летучие продукты сгорания гетероциклических азасиднониминов привлекает внимание в качестве компонента топлива для прямоточных воздушно-реактивных двигателей [51].

Введение в состав молекулы энергонасыщенного материала азо- и азокси групп является распространенным методом увеличения энергетических характеристик. Детальное исследование разложения азоксипроизводных динитропиразола и фуразана показало, что их термический распад в открытых системах может протекать без значимого тепловыделения, что затрудняет определение реальных кинетических параметров методом ДСК [52,53]. Необычным оказалось низкая термическая стабильность азотетразола, существующего в стабильном виде только в солевых структурах [54].

На основании использования результатов термодинамических исследований совместно с данными по скоростям горения на кафедре ХТОСА разработан уникальный метод получения кинетических параметров разложения энергетических материалов в приповерхностном слое горящего вещества при очень высоких температурах, при которых время жизни молекулы составляет доли секунды. Получены кинетические параметры распада быстрогорящих соединений – алифатических, ароматических и гетероциклических азидов [3,55], металлических солей нитрофенолов, а также кинетические параметры распада нестойких соединений – нитрита и хлората аммония [56]. Кинетические данные по разложению в волне горения окислителей перхлората, нитрата и нитроформата аммония, мощных взрывчатых веществ гексанитрогексаазавюрцитана, октогена и других нитраминных позволили не только значительно расширить температурные интервалы исследований, но и понять механизм горения этих соединений [57].

С момента создания ИХТ факультета в сферу его научных интересов входит изучение горения энергетических материалов с целью выяснению роли фрагментов молекулы ВВ в формировании скорости горения, установления механизма горения, нахождения связи между строением ВВ и скоростью его горения [58–60]. В последние годы сотрудники факультета внесли большой вклад в установление механизма горения используемых и перспективных окислителей – перхлората [61], нитрата [62] и динитрамида аммония [63–65], нитроформата гидразина [66], высокоэнергетических наполнителей нитраминного ряда (октогена [67], гексанитрогексаазоизовюрцитана [68], тринитроазетидина [6], триаминогуанидин нитрата [69] и других циклических и линейных нитраминных [70–73]), полиазотистых энергетических материалов класса тетразолов [74–77], тетразинов [7,15,17–19], пиразолов [54,56,57] и азидов [78,79]. Полученные результаты были использованы не только при установлении механизма горения ТРТ, содержащих эти вещества в качестве компонентов, но и при создании твердотопливных композиций с новыми компонентами [92,79–83]. Для соединений, горение которых определяется реакциями в конденсированной фазе, было показано, что увеличение температуры кипения за счет добавления к молекуле новых фрагментов приводит к увеличению скорости горения без изменения энергетических характеристик композиции [18].

На основании детальных исследований, проведенных на кафедре ХТВМС [84] и ХТОСА [85] установлены различные модели горения топлив, состоящих из активного связующего и нитраминного наполнителя. В зависимости от дисперсности наполнителя и соотношения скоростей горения связующего и наполнителя, горение топлива происходит

либо как горение единой системы, либо по геометрической (эстафетной) модели, либо по прослойкам связующего [86].

Ранее на кафедре ХТВМС предложена модель горения композиций на основе нитрата калия (черный порох, пожаротушащие составы), которая совершенно по-новому описывает сущность протекающих процессов при горении этих композиций [87]. Было показано, что взаимодействие нитрата калия с нелетучими продуктами пиролиза горючих происходит в конденсированной фазе непосредственное без предварительного разложения до кислого рода. В настоящее время исследования распространены на широкий круг нитратов металлов NaNO_3 , CsNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [88–90].

На кафедре ХТВМС традиционно ведутся исследования по регулированию закономерностей горения твердых ракетных топлив. Ранее были предложены высокоэффективные высокодисперсные комбинированные свинцово-медные катализаторы и оригинальный способ введения их в топлива, что расширило возможность регулирования скорости горения топлив средней калорийности (800–1000 кДж/кг). Однако, эти катализаторы не влияют на горение высокоэнергетических топлив. Для выяснения причин этого были проведены комплексные исследования и сделан фундаментальный вывод о едином подходе к катализу горения энергонасыщенных материалов [91–94]: катализ происходит лишь в случае, если на поверхности горения топлива образуется развитый углеродсодержащий каркас, на котором происходит накопление частиц катализатора, и если его коэффициент теплопроводности значительно больше, чем коэффициент теплопроводности газовой зоны над поверхностью горения. В результате этого основное количество тепла, необходимого для распространения горения, поступает в к-фазу из зоны каркаса, и она является ведущей. При горении топлив без катализатора ведущей зоной является реакционный слой к-фазы. При горении высококалорийных составов такой каркас не образуется и катализ не происходит. На основании этого предложено вводить в состав высокоэнергетических топлив катализаторы совместно с сажей для формирования каркаса. Это позволило управлять скоростью горения баллистических ракетных топлив практически любого состава. В дальнейшем было установлено, что роль сажи, но с большим эффектом выполняют углеродные нанотрубки [95, 96].

Исследования горения металлосодержащих энергетических материалов показывают, что механизм действия металла, входящего в состав молекулы, на горение индивидуальных металлосодержащих ВВ совершенно иной, чем в случае порохов. Работы по распаду металлических солей нитрофенолов, совместно с термодинамическими исследованиями волны их горения показали, что эффект увеличения скорости горения в 5 и менее раз при введении в молекулу атома металла достигается за счет изменения кинетики распада и увеличения температуры поверхности, на которой идет распад этих соединений. Соли, способные образовывать аци-форму нитрогруппы, обладают определенной летучестью при высоких температурах и разлагаются уже в высокотемпературной газовой зоне, что приводит к увеличению скорости горения в десятки раз по сравнению с нитрокислотами. Роль атома металла в данном случае заключается не только в придании летучести и переводу ведущей стадии горения в газовую фазу (многие нитросоединения также имеют ведущую стадию в газовой фазе), а также в значительном ускорении окислительно-восстановительных реакций в пламени [97, 43].

Роль металла во взрывчатых координационных соединениях заключается в облегчении переноса атома кислорода от аниона кислородсодержащей кислоты к горючему

фрагменту и поэтому увеличение скорости горения достигается только при использовании металлов, способных менять свою валентность [68].

Работы по изучению закономерностей горения металлосодержащих энергетических материалов позволяют разрабатывать новые материалы, которые находят применение как более безопасные ИВВ в капсуле-детонаторе, а также как компоненты капсуля-воспламенителя, не содержащего в продуктах горения токсичных соединений и тяжелых металлов, и термостойких воспламенительных составов.

Новым направлением работ на факультете являются исследования по взаимодействию ЭМ с лазерным излучением. Поводится систематическое изучение спектральных свойств энергоемких материалов в области видимого и инфракрасного излучения как в целях их идентификации, так и исследования лазерного нагрева. В том числе, показано, что наличие связи N-H в структуре вещества повышает эффективность поглощения излучения ближнего инфракрасного диапазона и соответственно увеличивает эффективность их воспламенения лазерным излучением [98–100].

Совместно с Институтом кристаллографии и фотоники РАН на факультете изучалась динамика прогрева и воспламенения широкого ряда взрывчатых веществ инфракрасными непрерывными лазерами с разной длины волны. В том числе был изучен CL-20 как в чистом виде, так и со светопоглощающими добавками. Помимо индивидуальных ЭМ на кафедре ХТОСА исследован ряд пиротехнических композиций, ИВВ и нанотермитов, определены минимальные величины энергии воспламенения для нанотермитов и предел времени их воспламенения. Также изучалось лазерное инициирование некоторых сокристаллизатов ЭМ с CL-20 в диапазоне длин волн от 400 нм до ИК диапазона, как для чистых веществ, так и со светопоглощающими добавками, установлена зависимость энергии инициирования от длины волны. В ряде случаев обнаружен фотохимический эффект влияния длины волны лазера, приводящий к сильному снижению энергии инициирования [101–110].

Исследования в области физической химии и технологии порохов и ТРТ

Основными направлениями работ кафедры ХТВМС в области физической химии энергонасыщенных полимерных материалов были исследования, связанные с разработкой термообратимых связующих, изучением структурно-механических свойств активных горючих связующих на основе полиэфируретановых термоэластопластов и его смесей с нироцеллюлозой [111–119], полиоксетанов [120–123], сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты [124], поливинилтетразола [126] и политриазолов [126, 127]. В ходе этих исследований получены новые сведения о термодинамике растворения энергетических пластификаторов в нитратах целлюлозы и различных синтетических полимерах. Определены механические и реологические свойства связующих. Результаты этих исследований используются при разработке термообратимых составов.

В этот период большое количество работ кафедры было посвящено исследованию свойств новых перспективных энергонасыщенных пластификаторов. Эти работы были проведены совместно с ИОХ РАН им. Зелинского и другими организациями. Были изучены свойства вновь синтезированных индивидуальных и смесевых пластификаторов различной природы [128–135]. Были выданы рекомендации по использования пластификаторов, позволяющих создать высокоэффективные ТРТ с широким температурным диапазоном эксплуатации.

На кафедре ХТВМС проводятся работы по комплексному модифицированию структурно-механических, реологических и технологических характеристик энергонасыщенных полимерных композитов, установлению закономерностей и механизма их горения, позволившие разработать ряд новых материалов с уникальными физико-механическими, реологическими и баллистическими характеристиками. Среди этих композитов – эластичные огнепроводные шнуры с беспрецедентно широким спектром скоростей передачи теплового импульса от 1,5 до 3000 мм/с, топлива для оживления нефтяных скважин, МГД-генераторов, для аэрозольного пожаротушения [136–138] и другие.

Проблемы технологической безопасности

На кафедре ТСБ, в специальной испытательной лаборатории проводится изучение термического разложения и пожаровзрывоопасных свойств новых органических соединений и субстанций лекарственных препаратов, которые активно разрабатываются и производятся в нашей стране. Для жидких и твердых образцов и пылей определяются следующие характеристики: температура вспышки, группа горючести, температура воспламенения, температура самовоспламенения, температура тления, способность к экзотермическому разложению (температура начала экзотермического разложения, величина теплового эффекта, расчет кинетических характеристик термического распада – параметров уравнения Аррениуса методом Киссинджера), теплота сгорания, нижний концентрационный предел распространения пламени.

Некоторые исследованные вещества, такие как d-циклосерин, теризидон, краситель М, краситель N2, 5-нитро-2,3-дигидро-фталазин-1,4-дион (НДФД), натриевая соль НДФД содержат эксплозифорные группировки (азидную, нитрозо или нитрогруппу). Установлено, что все эти вещества способны к взрывчатому превращению.

В рамках этого направления проводилось изучение химического строения на пожаровзрывоопасность пылей. Изучено влияние инертных элементов (N и O), галогенов (Cl, Br), групп HCl, -SO₃H, -SO₃Na, -COONa на величину НКПР, установлено предельное содержание этих групп в масс. %, при котором взрывзвесь становится пожаровзрыво-безопасной [139–150].

Для целого ряда жидких веществ (углеводороды, спирты, ацетон и др.) и их смесей измерена температура вспышки в закрытом тигле. Проведено сравнение экспериментальных данных и результатов расчета с помощью различных методов [151,152].

Традиционно продолжается изучение взрывоопасности органических пероксидов [152,154]. Для 15 пероксидов и смесей на их основе рассчитаны энтальпии образования и параметры горения пероксидов в замкнутом объеме. Получены зависимости периода индукции адиабатического теплового взрыва от начальной температуры.

На кафедре также выполняются работы по теме: «Моделирование распространения опасных факторов пожаров и оценка пожарного риска». На основании данных, полученных в результате моделирования, можно провести оценку пожарного риска объекта – характеристику, необходимую для оценки уровня пожарной безопасности [155].

Проведенный анализ методик расчета выбросов при буровзрывных работах выявил необходимость новых исследований продуктов взрыва промышленных взрывчатых веществ (ПВВ), учитывающих представления об их последующих превращениях и возможности современного аналитического оборудования. Научной группой кафедры техносферной

безопасности на факультете организованы комплексные экспериментальные исследования параметров детонации и продуктов взрыва штатных и новейших видов ПВВ [156–159].

На кафедре ТСБ проводится работа по совершенствованию методических основ категорирования опасных производственных объектов с учетом новых видов угроз и изменений в Законодательстве в части требований к средствам и системам обеспечения защиты и антитеррористической защищенности [160–162]. Исследования включают верификацию категорий потенциальной опасности взрывопожароопасных объектов на основе методов математического моделирования и методов экспертных оценок рисков, совершенствование расчетных методов анализа и оценки риска на взрывопожароопасных объектах, разработку метода оценки эффективности систем обеспечения комплексной безопасности, разработку новых прогнозных многокритериальных методов анализа и оценки рисков последствий аварийных ситуаций, а также проводится совершенствование алгоритмов расчета прогнозных значений поражающих факторов взрыва топливно-воздушных смеси параметров, пожаров пролива, «огненного шара» с целью повышения достоверности выходных характеристик.

Список трудов факультета

1. Жилин В.Ф. Получение циклических нитромочевин, в сб. Химические технологии, под ред. П.Д. Саркисова, М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2003. – С. 431–437.
2. Жилин В.Ф., Рудаков Г.Ф., Синдицкий В.П. и др. Циклические нитромочевин: синтез и свойства // Мат. докладов Всерос. научно-техн. конф. (26–28.09.2002). КГТУ Казань: 2002. – Т.1 – С. 39–50.
3. Рудаков Г.Ф., Парахин В.В., Баранникова И.Н., Жилин В.Ф. Синтез энергоёмких производных 1,3,5-тринитрогексагидропиримидина // Боеприпасы и Спецхимия. – 2008. – С. 42–46.
4. Rudakov G.F., Katorov D.V., Zhilin V.F., Veselova E.V., Sinditskii V.P., Egorshch V.Yu., Berezkin A.M. Synthesis and properties of 5-azido-3,5-dinitrotetrahydro-2h-1,3-oxazine (AZDNOX) // Proc. 37th Inter. Annul Conf. ICT, Karlsruhe, FRG. – 27–30 June 2006. – Paper 140. – P. 1–11.
5. Katorov D.V., Rudakov G.F., Ladonin A.V., Zhilin V.F., Veselova E.V., Vyalova N.A. Preparation of low-melting compositions based on 1,3,3-trinitroazetidine // Central Eur. J. Energ. Mat. – 2007. – Vol. 4(1–2). – P. 125–133.
6. Sinditskii V.P., Egorshch V.Yu., Berezkin M.V., Rudakov G.F., Ladonin A.V., Katorov D.V. Combustion behaviour of melt-castable explosives from azetidine family // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2008. – Vol. 33. – No. 5. – P. 381–389.
7. Rudakov G.F., Kalinichenko A.I., Nguyen T.Q., Zinchenko S.S., Cherkaev G.V., Fedyanin I.V., Sinditskii V.P. Monosubstituted polynitroalkoxy-1,2,4,5-tetrazines: A new family of melt-castable energetic materials // Prop., Expl., Pyrotech. – 2022. – 47(3). – e202100262.
8. Каторов Д.В., Рудаков Г.Ф., Жилин В.Ф. Синтез гетероциклических геминальных нитроазидов // Известия АН. Серия химическая. – 2009. – Т. 11. – С. 2240–2246.
9. Кузнецова А.Е., Нгуен К.Т., Рудаков Г.Ф., Синдицкий В.П. Синтез и свойства 3-азидо-6-алкокси-1,2,4,5-тетразинов // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37(10). – С. 46–49.

10. Каторов Д.В., Рудаков Г.Ф., Каторова И.Н., Якушков А.В., Симонов Д.П., Жилин В.Ф. Синтез 1,2,3-триазолов на основе гетероциклических α -нитроазидов // Известия АН. Серия химическая. – 2012. – №11. – С. 2098–2107.
11. Рудаков Г.Ф., Дубовис М.В., Кулагин А.С., Царькова К.В., Головешкин А.С., Жилин В.Ф. Синтез замещенных 6-(1H-1,2,3-триазол-1-ил)-4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепинов // ХГС. – 2014. – № 50(11). – С. 1777–1790.
12. Рудаков Г.Ф., Каторов Д.В., Дубовис М.В., Симонов Д.П., Жилин В.Ф. Синтез энергоемких 1,2,3-триазолов из 5-азидо-2,2-диметил-5-нитро-1,3-диоксана // Боеприпасы и высокоэнерг. конденс. системы. – 2015. – № 2. – С. 78–84.
13. Рудаков Г.Ф., Устинова Т.В., Козлов И.Б., Жилин В.Ф. Синтез и свойства алкилнитрамино-1,2,4,5-тетразинов // ХГС. – 2014. – № 50(1). – С. 59–71.
14. Рудаков Г.Ф., Карпенко В.О., Бородавина А.Д., Жилин В.Ф. Энергоемкие азолотетразины // Боеприпасы и высокоэнерг. конденс. системы. – 2015. – № 2. – С. 6–13.
15. Sinditskii V.P., Egorshv V.Y., Rudakov G.F., Filatov S.A., Burzhava A.V. High-nitrogen energetic materials of 1,2,4,5-tetrazine family: Thermal and combustion behaviors// In Chemical Rocket Propulsion, Springer Aerospace Technology, Switzerland. – 2017. – P. 89–127.
16. Rudakov G.F., Moiseenko Y.A., Spesivtseva N.A. Synthesis of monosubstituted 1,2,4,5-tetrazines – 3-amino-1,2,4,5-tetrazines. Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2017. – No 53(6/7). – P. 802–810.
17. Rudakov G.F., Kozlov I.B., Boev N.V., Zinchenko S.S., Melnikova L.Y., Egorshv V.Y., Sinditskii V.P. Synthesis and physicochemical properties of energetic 1,2,4,5-tetrazinyl derivatives of 5-nitro-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-one // ChemistrySelect. – 2021. – No 6(30). – P. 7654–7662.
18. Rudakov G.F., Sinditskii V.P., Serushkin V.V., Egorshv V.Y., Zinchenko S.S., Botnikova A.I., Kalinichenko A.I., Veselkina P.R., Aksenova S.A. In search of the most thermostable 1,1,1-trinitrocompounds: polynitroethyl-substituted sym-tetrazine and bistriazolotetrazine // J. Therm. Anal. Calor. – 2024. – No 149. – P. 2119–2136.
19. Rudakov G.F., Sinditskii V.P., Andreeva I.A., Botnikova A.I., Veselkina P.R., Kostanyan S.K., Yudin N.V., Serushkin V.V., Cherkaev G.V., Dorofeeva O.V. Energetic compounds based on a new fused bis [1,2,4] triazolo[1,5-b;5',1'-f]-1,2,4,5-tetrazine // Chem. Eng. J. – 2022. – No 450(3). – 138073.
20. Жилин В.Ф., Збарский В.Л., Юдин Н.В. Малочувствительные взрывчатые вещества. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2008. – 160 с.
21. Васильева Н.В., Куштаев А.А., Костин Н.А., Стародубова Н.В., Юдин Н.В. Кристаллизация и полиморфизм 3-нитро-1,2,4-триазол-5-она (НТО) // Вестник Самарского ГТУ. Серия «Взрывчатые вещества, пороха и твердые ракетные топлива. Синтез, свойства, технология». – 2023. – № 16. – С. 156–164.
22. Kushtaev A.A., Yudin N.V., Kondakova N.N., Ilicheva N.N., Vu T.Q., Zbarskiy V.L. Investigation of FOX-7 polymorphs: new polymorphs – ϵ and ζ // ChemistrySelect. – 2021. – Vol. 6(45). – P. 12562–12570.
23. Vu T.Q., Yudin N.V., Kushtaev A.A., Nguyen T.X., Maltsev S.A. Spectroscopic Study of the Basicity of 4,6-Dihydropyrimidine Derivatives // ACS Omega. – 2021. – Vol. 24, No 6(22). – P. 14154–14163.

24. Vu Q.T., Berdinskikh N.A., Kushtaev A.A., Yudin N.V. Nitrosation particularities of 2-alkylsubstituted 6-hydroxypyrimidine-4(3H)-ones // AIP Conference Proc. – 2022. – Vol. 2390. – P. 020089–3.

25. Туан Ву Куанг, Нгуен Суан Тхань, Юдин Н.В., Куштаев А.А. Кинетика и механизм нитрования 4,6-дигидроксиимидаина и его производных в присутствии азотистой кислоты // Сб. трудов Всероссийской конференции «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем» (АКС-2019), Москва, 23–25 октября 2019, ИОХ РАН, Москва. – С. 199–204.

26. Yudin N., Vu T., Borovitina M. The cation-radical step in the nitration of 2-alkyl-substituted 4,6-dioxypyrimidines // Proc. 21th Inter. Seminar “New Trends in Research of Energetic Materials”, University of Pardubice, Czech Republic. – 2018. – Vol. 2. – P. 1–2.

27. Дьяков М.В., Страхов Б.В., Веселова Е.В., Юдин Н.В. Усовершенствованные средства химического экспресс-обнаружения взрывчатых веществ и компонентов взрывчатых составов // Вопросы оборонной техники, Серия 16: Технические средства противодействия терроризму. – 2016. – Т. 91(1–2). – С. 29–36.

28. Кузьмин В.И., Дьяконов А.В., Старостин К.Д., Юдин Н.В., Рудаков Г.Ф. Применение в экспертной практике стабильных образцов взрывчатых веществ на твердых носителях // Экспертная практика. – 2015. – № 78. – С. 8–23.

29. Yudin N.V., Sinditskii V.P., Filatov S. A., Serushkin V. V., Kostin N. A., Ivanyan M.V., Zhang J.-G. Solvate of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) with both N_2O_4 and stable NO_2 free radical // ChemPlusChem. – 2020. – No 85(9). – С. 1994–2000.

30. Sinditskii V.P., Yudin N.V., Kostin N.A., Filatov S.A., Serushkin V.V. Clathrates of CL-20: Thermal decomposition and combustion // In Nano and Micro-Scale Energetic Materials, Wiley. – 2023. – No 1. – P. 107–128.

31. Лемперт Д.Б., Согласнова С.И., Парахин В.В., Синдицкий, В.П. Энергетические параметры смесевых твердых топлив, содержащих в качестве основного наполнителя бимолекулярные кристаллы CL-20 с малоразмерными молекулами// Боеприпасы и Спецхимия. – 2022. – Т. 2. – С. 12–22.

32. Sinditskii V.P., Yudin N.V., Serushkin V.V., Gubina A.O., Smirnova A.D., Parakhin V.V., Smirnov G.A., Suponitsky K.Y., Sheremetev A.B. CL-20 analogues: Structure - thermal stability/decomposition mechanism relationships // Energ. Materials Frontiers. – 2024. – No 5(1). – P. 27–40.

33. Sinditskii V.P., Chernyi A.N., Yurova S.Y., Vasileva A.A., Dashko D.V., Astrat'ev A.A. Thermal decomposition and combustion of cocrystals of CL-20 and linear nitramines // RSC advances. – 2016. – No 84(6). – P. 81386–81393.

34. Sinditskii V.P., Yudin N.V., Fedorchenko S.I., Egorshchikov V.Y., Kostin N.A., Gezalyan L.V., Zhang J.-G. Thermal decomposition behavior of CL-20 co-crystals // Thermochim. Acta. – 2020. – (P. ?) 691. – 178703.

35. Кулагина П.Д., Серушкин В.В., Синдицкий В.П., Филатов С.А., Шереметев А.Б., Далингер И.Л. Термическое разложение калиевых солей нитропроизводных пиразолов// Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – № 32(10). – С. 115–117.

36. Синдицкий В.П., Левшенков А.И., Кравченко В.В., Шелапутина В.П. Термический распад моно-, ди- и трикалиевых солей тринитрофтороглюцина // Химическая физика. – 2009. – № 28(1). – С. 28–37.

37. Sinditskii V.P., Egorshv V.Y., Serushkin V.V., Margolin A.V., He W.-D. Study on Combustion of Metal-Derivatives of 4,6-Dinitrobenzofuroxan // Proc. 4th Inter. Autumn Sem. on Prop., Explos. and Pyrotech., Shaoxing, China, 25–28 October 2001. – P. 69–77.
38. Егоршев В.Ю., Далингер И.Л., Синдицкий В.П., Шереметев А.Б., Колесов В.И., Серушкин В.В. Калиевая соль 1,1-динитро-1-(4-нитро-3-(1H-тетразол-1-ил)-1H-пиразол-1-ил)метана и способ ее получения // Патент РФ #2674964, 13 декабря 2018.
39. Синдицкий В.П., Егоршев В.Ю., Дутова Т.Я., Дутов М.Д., Джан Т.Л., Джан Д.Г. Горение производных 1,5-диаминотетразола // ФГВ. – 2011. – № 47(1). – С. 42–51.
40. Sinditskii V.P., Kushtaev A.A., Yudin N.V., Levshenkov A.I., Kondakova N.N., Alekseeva M.A. 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene: The riddles of thermal decomposition and combustion // J.Phys. Chem. Solids – 2023. – Vol. 177. – 111275.
41. Sinditskii V.P., Smirnov S.P., Egorshv V.Y. Thermal decomposition of NTO: explanation of high activation energy // Prop., Expl. Pyrot. – 2007. – Vol. 32(4). – P. 277–287.
42. Sinditskii V.P., Vu M.C., Sheremetev A.B., Alexandrova N.S. Study on Thermal Decomposition and Combustion of Insensitive Explosive 3,3'-Diamino-4,4'-azofurazan (DAAzF) // Thermochim. Acta. – 2008. – Vol. 473. – No.1–2. – P.25–31.
43. Sinditskii V.P., Burzhava A.V., Sheremetev A.B., Aleksandrova N.S. Thermal and combustion properties of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan (DNTF) // Propel., Expl., Pyrotech. – 2012. – Vol. 37(5). – P. 575–580.
44. Синдицкий В.П., Буржава А.В., Дашко Д.В., Шишов Н.И. Исследование термического распада и горения 4,4-динитро-трис-фуразана (NTF) // Горение и взрыв. – 2014. – Т. 7. – С. 346–352.
45. Синдицкий В.П., Хоанг Ч.Х., Хоанг В.К., Санников В.С., Дашко Д.В. Исследование термического распада и горения 3-(4-аминофуразан-3-ил)-4-(4-нитрофуразан-3-ил)фуразана (ANTF) // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30, № 8. – С. 59–63.
46. Sinditskii V.P., Smirnov S.P., Egorshv V.Y., Chernyi A.N., Shkineva T.K., Palysaeva N.V., Suponitsky K.Y., Dalinger I.L. Thermal decomposition peculiarities and combustion behavior of nitropyrazoles // Thermochim.Acta – 2017. – Vol. 651. – P. 83–99.
47. Dalinger I.L., Vatsadze I.A., Shkineva T.K., Kormanov A.V., Struchkova M.I., Suponitsky K.Y., Bragin A.A., Monogarov K.A., Sinditskii V.P., Sheremetev A.B. Novel highly energetic pyrazoles: N-trinitromethyl-substituted nitropyrazoles // Chemistry – An Asian J. – 2015. – Vol. 10(9) – P. 1987–1996.
48. Serushkin V.V., Sinditskii V.P., Hoang T.H., Filatov S.A., Shipulina A.S., Dalinger I. L., Shakhnes A.K., Sheremetev A.B. Thermal and combustion behavior of novel oxygen-rich energetic pyrazoles // J. Ther. Anal. Calor. – 2018. – Vol. 132(1). – P. 127–142.
49. Sinditskii V.P., Hoang T.H., Smirnova A.D., Egorshv V.Y., Yudin N.V., Vatsadze I.A., Dalinger I.L. Comparative study of thermal stability and combustion of dinitropyrazole isomers // Thermochim. Acta. – 2018. – Vol. 667. – P. 1–8.
50. Serushkin V.V., Sinditskii V.P., Filatov S.A., Kulagina P.D., Nguyen V.T., Vatsadze I.A., Dalinger I.L., Sheremetev A.B. Thermal stability and combustion behaviors of energetic materials based on a new heterocycle azasydnone // Inter. J. Energ. Mat. Chem. Propulsion. – 2018. – Vol. 17, No 2. – P. 147–170.
51. Sinditskii V.P., Serushkin V.V., Yudin N.V., Melnikova L.Y., Serushkina O.V., Lipilin D.L., Shkineva T.K., Dalinger I.L. Unique zwitterionic explosophore azasydnimine:

thermal stability, decomposition and combustion mechanism of aromatic derivatives // *J. Therm. Anal. Calorimetry*. – 2022. – Vol. 147(22). – P. 12871–12881.

52. Мельникова Л.Я., Синдицкий В.П., Коннов А.А. Механизм разложения замещенных (динитропиразолил)азоксифуразанов // *Горение и взрыв*. – 2024. – Т. 17, № 1. – С. 118–123.

53. Sinditskii V.P., Burzhava A.V., Sheremetev A.B. Macrocyclic tetra(azo-) and tetra(azoxyfuran)s: Comparative study of decomposition and combustion with linear analogs // *Energetic Materials Frontiers*. – 2021. – Vol. 2(2). – P. 87–95.

54. Синдицкий В.П., Богданова Л.Е., Капранов К.О., Левшенков А.И., Колесов В.И. Высокоэнергетические соли 5,5'-азотетразола. 1. Термохимия и термическое разложение // *ФГВ*. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 71–91.

55. Sheremetev A.B., Mel'nikova S.F., Kokareva E.S., и др. Nitroxy- and azidomethyl azofurazans as advanced energetic materials // *Defence Technology*. – 2022. – Vol. 18, No 8. – P. 1369–1381.

56. Sinditskii V.P., Egorshhev V.Yu. Combustion mechanism and kinetics of thermal decomposition of ammonium chlorate and nitrite // *Central European J. Energ. Mat.* – 2010. – Vol. 7(1). – P. 61–75.

57. Sinditskii V.P., Egorshhev V.Yu., Serushkin V.V., Levshenkov A.I., Berezin M.V., Filatov S.A., Smirnov S.P. Evaluation of decomposition kinetics of energetic materials in the combustion wave // *Thermochimica Acta*. – 2009. – Vol. 496. – P. 1–12.

58. Sinditskii V.P., Fogelzang A.E., Egorshhev V.Yu., Serushkin V.V., Kolesov V.I. Effect of Molecular Structure on Combustion of Polynitrogen Energetic Materials, in *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics*, edited by V. Yang, T.B. Brill, and W.Z. Ren, Vol. 185, Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, Reston, VA. – 2000. – P. 99–128.

59. Синдицкий В.П. О природе ведущей реакции при горении энергетических материалов по газофазной модели // *ФГВ*. – 2007. – Т. 43. – № 3. – С. 59–71.

60. Синдицкий В.П., Фогельзанг А.Е. Энергетические материалы на основе координационных соединений // *Росс. хим. журнал*. – 1997. – Т. 41(4). – С. 74–80.

61. Sinditskii V.P., Egorshhev V.Yu., Serushkin V.V., Levshenkov A.I. Chemical Peculiarities of Combustion of Solid Propellant Oxidizers, in *Edited book of Proc. 8th Inter. Workshop on Rocket Propulsion: present and future*, Pozzuoli, Na, Italy, 16–20 June 2002. – Paper 34. – P. 1–20.

62. Sinditskii V.P., Egorshhev V.Yu., Levshenkov A.I., Serushkin V.V. Ammonium Nitrate: Combustion Mechanism and the Role of Additives // *Prop. Expl. Pyrotechnics*. – 2005. – Vol. 30(4). – P. 269–280.

63. Sinditskii V.P., Egorshhev V.Y., Levshenkov A.I., Serushkin V.V. Combustion of Ammonium Dinitramide Part 1&2: Burning Behavior and Combustion Mechanism // *J. Propulsion and Power*. – 2006. – Vol. 22(4). – P. 769–785.

64. Sinditskii V.P., Levshenkov A.I., Egorshhev V.Yu., Serushkin V.V. Combustion of dinitramide salts // *Proc. 7 Inter. Sem. "New trends in research of energetic materials"*, Pardubice, Czech Republic, 20–22 April, 2004. – Part II. – P. 649–659.

65. Денисюк А.П., Кулешова Т.М., Шепелев Ю.Г. Горение динитроамидата аммония и его смесей с органическими горючими // *ДАН*. – 1999. – Т. 368. – № 3. – P. 350–353.

66. Sinditskii V.P., Serushkin V.V., Filatov S.A., Egorshv V.Y. Flame Structure of Hydrazinium Nitroformate, in Combustion of Energetic Materials, edited by K.K. Kuo, L.T. DeLuca, Begell House Inc., New York. – 2002. – P. 576–586.
67. Синдицкий В.П., Егоршев В.Ю., Березин М.В., Серушкин В.В. Механизм горения октогена в широком интервале давлений // ФГВ. – 2009. – Т. 45. – № 4. – P. 128–146.
68. Синдицкий В.П., Егоршев В.Ю., Березин М.В., Серушкин В.В., Милехин Ю.М., Гусев С.А., Матвеев А.А. Закономерности и механизм горения высокоэнергетического каркасного нитрамина гексанитрогексаазаизовюрцитана // Химическая физика. – 2003. – Т. 22. – № 7. – С. 64–69.
69. Serushkin V.V., Sinditskii V.P., Egorshv V.Y., Filatov S.A. Combustion mechanism of triaminoguanidine nitrate // Prop. Expl. Pyrotech. – 2013. – Vol. 38(3). – P. 345–350.
70. Синдицкий В.П., Егоршев В.Ю., Березин М.В. Исследование горения энергоемких циклических нитраминов // Химическая физика. – 2003. – Т. 22. – № 4. – С. 53–60.
71. Денисюк А.П., Шепелев Ю.Г., Юдаев С.В., Калашников И.В. Закономерности горения систем, содержащих линейные нитроамины // ФГВ. – 2005. – Т. 41(2). – С. 98–107.
72. Fam Van Toay, Denisjuk A.P., Rusin D.L., Vinogradov D.B. Burning regularity of linear nitramines and compositons on its basis // Proc. 38th Inter. Annual Conf. ICT, Karlsruhe, FRG. – 2007. – Paper 107. – P. 1–7.
73. Sinditskii V.P., Smirnova A.D., Serushkin V.V., Aleksandrova N.S., Sheremetev A.B. Furazan-fused azacyclic nitramines: Influence of structural features on the combustion and the thermolysis // ChemistrySelect. – 2020. – Vol. 5, № 44. – P. 13868–13877.
74. Синдицкий В.П., Егоршев В.Ю., Фогельзанг А.Е., Серушкин В.В., Колесов В.И. Механизм горения производных тетразола // Химическая физика. – 1999. – Т. 18. – № 6. – С. 78–85.
75. Kolesov V.I., Sinditskii V.P., Egorshv V.Y., Lurie B.A., Soloviev M.Y. Thermal Decomposition and Combustion of 2-Methyl-5-Nitrotetrazole // Proc. 32th Inter. Ann.Conference of ICT, Karlsruhe, FRG. – 3–6 July 2001. – Paper 117. – P. 1–11.
76. Sinditskii V.P., Smirnova A.D., Serushkin V.V., Yudin N.V., Vatsadze I.A., Dalinger I.L., Kiselev V.G., Sheremetev A.B. Nitroderivatives of N-pyrazolyltetrazoles: Thermal decomposition and combustion. Thermochim. Acta. – 2021. – Vol. 698. – P. 178876.
77. Синдицкий В.П., Богданова Л.Е., Левшенков А.И. Высокоэнергетические соли 5,5'-азотетразола. 2. Закономерности и механизм горения // ФГВ. – 2019. – Т. 55(5). – С. 25–38.
78. Egorshv V.Y., Sinditskii V.P., Berezin M.V. Study on combustion of liquid and gelatinized glycidyl azide oligomers // Proc.7 Inter. Sem. “New trends in research of energetic materials”, Pardubice, Czech Republic. – 20–22 April, 2004. – Part I. – P. 101–115.
79. Fam Van Toay, Denisjuk A.P., Rusin D.L., Vinogradov D.B. The study on burning behaviour of linear nitramines with azidonitramines and compositions on its basis // Proc. 38th Inter. Annual Conf. ICT, Karlsruhe, FRG. – 2007. – Paper 106. – P. 1–7.
80. Sinditskii V.P., Egorshv V.Yu., Tomasi D., DeLuca L.T. Combustion Mechanism of AN-based Propellants // J. Propulsion and Power. – 2008. – Vol. 24. – No. 5. – P. 1068–1077.
81. Egorshv V.Y., Sinditskii V.P., Levshenkov A.I., Berezin M.V. Physical and Chemical Process Governing the Combustion of Ammonium Dinitramide with Glycidylazidepolymer // J. Energ. Mat. & Chem. Propulsion. – 2007. – Vol. 6. – No. 2. – P. 213–228.

82. Серушкин В.В., Синдицкий В.П., Филатов С.А., Прохоров С.А. Горение нитрата триаминогуанидина и смесей на его основе // Мат. Докладов Всеросс. научно-техн. и методич. конф. «Современные проблемы техн. Химии», Казань, КГТУ. – 2009. – Т. 1. – С. 311–319.
83. Серушкин В.В., Синдицкий В.П., Филатов С.А., Милехин Ю.М., Матвеев А.А. Горение твердотопливных композиций, содержащих охладители // Мат. III Всерос. Конф. «Энергет. конден. Системы», Черноголовка, М.: Янус-К.– 2006. – С. 202–203.
84. Денисюк А.П., Шабалин В.С., Шепелев Ю.Г. Закономерности горения конденсированных систем, состоящих из октогена и связующего, способного к самостоятельному горению // ФГВ. – 1998. – Т. 34. – № 5. – С. 59–69.
85. Sinditskii V.P., Egorshiev V.Yu., Berezin M.V., Serushkin V.V., Milyokhin Yu.M., Matveev A.A. Effect of CL-20 particle size on combustion of binary mixtures with active binders // Proc. 6th Inter. Autumn Sem. on Prop., Explos. and Pyrotech., Beijing, China, 25–28 October, 2005. – P. 496–505.
86. Денисюк А.П., Синдицкий В.П., Серушкин В.В., Шепелев Ю.Г., Егоршев В.Ю. Исследование закономерностей горения нитраминов и топлив на их основе // Наука и технологии в промышленности. – 2017. – № 1–2. – С. 74–79.
87. Денисюк А.П., Русин Д.Л., Нгуен Д.Л. Механизм горения пожаротушающих топлив на основе нитрата калия // ДАН. – 2007. – Т. 414(1). – С. 1–4.
88. Denisjuk A.P., Tuan N. D., Sizov V.A. Combustion behavior of the inorganic nitrates-based compositions part I // Prop., Explos., Pyrotech. – 2020. – Vol. 45(9). – P. 1382–1387.
89. Denisjuk A.P., Tuan N.D., Sizov V.A. Combustion behavior of the inorganic nitrates-based compositions. Part II: Effect of Al and Al-Mg alloy on burning rate // Propel., Explos., Pyrotech. – 2022. – Vol.47(5). – e202100145.
90. Tuan N.D., Denisjuk, A.P., Doan M.K., Sizov V.A. Influence of some additives on burning rate of KNO_3 -based compositions. Vietnam Academy of Science and Technology. – 2023. – Vol. 61(6). – P. 1000–1009.
91. Денисюк А.П., Зар Н.А., Любутин В.А. Влияние катализаторов на скорость горения тринитробензола и его производных // Горение и взрыв. – 2020. – Т. 13, № 1. – С. 142–147.
92. Denisjuk A.P., Zar N.A., Shepelev Y.G. Energetic materials combustion catalysis: Necessary conditions for implementation // Propell., Explos., Pyrot. – 2021. – Vol. 46(1). – P. 90–98.
93. Денисюк А.П., Зар Н.А., Sizov V.A., Demidova L.A., Merkushkin A.O. Burning rate catalysts action on the trinitroresorcinol combustion wave parameters // Inter. J. Chem. Kinetics. – 2023. – Vol. 55. – No. 8. – P. 467–478.
94. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Гулаков М.Ю., Меркушкин А.О. Единый механизм катализа горения энергонасыщенных материалов // Горение и взрыв. – 2024. – Т. 17, № 3. – С. 84–91.
95. Денисюк А.П., Милёхин Ю.М., Демидова Л.А., Сизов В.А. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха. ДАН. – 2018. – Т. 483(6). – С. 628–630.
96. Sizov V.A., Denisjuk A.P., Demidova L.A. Various carbon materials action on the burning rate modifiers of low-calorie double-base propellant // Comb. Sci. Technology. – 2023. – Vol. 195(10). – P. 2327–2339.

97. Egorshhev V.Yu., Sinditskii V.P., Zbarsky V.L., Yang ZhengCai, Liu WunFu, Synthesis and Combustion Study of Metallic Salts of Trinitrophenol // Proc. 5th Inter. Autumn Sem. on Prop., Expl. Pyrotech., Guilin, China, 15–18 October 2003. – P. 30–37.
98. Nabiev Sh. Sh., Stavrovskii D.B., Palkina L.A., Golubeva E.N., Zbarskii V.L., Yudin N.V., Semenov V.M. Infrared spectroscopy of ICAO taggants // Russ. J. Phys. Chem. B. – 2016. – Vol. 10(№ 1). – P. 159–171.
99. Юдин Н.В., Коновалов А.Н., Колесов В.И., Ульянов В.А., Федорченко С.И., Пролубщикова С.И. Спектральные свойства нитросоединений в ближнем инфракрасном диапазоне и их нагрев лазерным излучением // Сб. трудов Всероссийской конференции «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем» (АКС-2019), Москва, 23–25 октября 2019, ИОХ РАН Москва. – С. 105–110.
100. Федорченко С.И., Капустина С.И., Юдин Н.В. Спектральные свойства нитроалканов и нитроэфиров в ближнем инфракрасном диапазоне // Сб. трудов Всерос. конф. «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем» (АКС-2019), Москва, 23–25 октября 2019, ИОХ РАН Москва. – С. 173–176.
101. Акинин Н.И., Колесов В.И., Юдин Н.В., Бачурин Л.В., Дмитриев А.К., Коновалов А.Н., Ульянов В.А. Воспламенение пиротехнических составов непрерывными лазерами ближнего ИК диапазона // Взрывное дело. – 2017. – № 118/75. – С. 81–90.
102. Бачурин Л.В., Колесов В.И., Коновалов А.Н., Ульянов В.А., Юдин Н.В. Нагрев энергетических материалов непрерывным лазерным излучением ближнего ИК-диапазона // ФГВ. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 84–95.
103. Дмитриев А.К., Колесов В.И., Коновалов А.Н., Тюрина В.С., Ульянов В.А., Юдин Н.В. Нагрев и воспламенение пиротехнических композиций лазерным излучением ближнего инфракрасного диапазона // Горение и взрыв. – 2018. – Т.11(3). – С. 103–109.
104. Konovalov A.N., Yudin N.V., Kolesov V.I., Ul'yanov V.A. Increasing the heating efficiency and ignition rate of certain secondary explosives with absorbing particles under continuous infrared laser radiation // Combustion and Flame. – 2019. – Vol. 205. – P. 407–414.
105. Колесов В.И., Коновалов А.Н., Корепанова Е.О., Ульянов В.А., Юдин Н.В. Воспламенение азидата свинца непрерывным лазерным излучением ближнего инфракрасного диапазона // Горение и взрыв. – 2019. – Т. 12(3). – С. 146–154.
106. Колесов В.И., Коновалов А.Н., Корепанова Е.О., Патрикеев Д.И., Ульянов В.А., Юдин Н.В. Пиротехнические составы, нанотермиты и иницирующие ВВ в лазерных средствах инициирования // Взрывное дело. – 2019. – Т. 123, № 80. – С. 192–210.
107. Kolesov V.I., Konovalov A.N., Manakhova E.S., Ul'yanov V.A., Yudin N.V. Time delay of initiation of some primary explosives and initiating mixtures when exposed to continuous ir laser radiation. Propell., Explos., Pyrotechnics. – 2020. – Vol. 45(11). – P. 1745–1744.
108. Варламов Е.С., Корнеев О.С., Костин Н.А., Колесов В.И., Юдин Н.В. Воспламенение непрерывным лазерным излучением сокристаллов и составов с внутрикристаллическими включениями оптически чувствительных добавок на основе CL-20 // Фотон-экспресс. – 2021. – № 6(174). – С. 427–427.
109. Аватинян Г.А., Варламов Е.С., Колесов В.И., Корнеев О.С. Усовершенствованная модель оптического капсюля-детонатора // Горение и взрыв. – 2022. – Т. 15(1). – С. 98–104.

110. Варламов Е.С., Колесов В.И., Манахова Е.С., Чепурной А.О. Энергетические характеристики и особенности лазерного инициирования пиротехнической смеси перхлората калия с красной кровяной солью // Горение и взрыв. – 2024. – Т. 17(2). – С. 107–116.
111. Ломоносова Т.Б., Лотменцев Ю.М., Ильичева Н.Н., Кондакова Н.Н., Ганина Л.В., Михайлов Ю.М. Физико-механические свойства полиуретановых термоэластопластов, пластифицированных нитроэфирами // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24(3). – С. 51–54.
112. Михайлов Ю.М., Ганина Л.В., Терешатов В.В., Бадамшина Э.Р., Смирнов В.С., Калмыков Ю.Б., Лотменцев Ю.М. Синтез и физико-химические свойства полиуретановых блок-сополимеров и их растворов // Изв. Акад. наук. сер. хим. – 2011. – № 9. – С. 1900–1906.
113. Михайлов Ю.М., Лотменцев Ю.М., Ганина Л.В., Калмыков Ю.Б., Ильичёва Н.Н., Кондакова Н.Н. Исследование структурно-механических свойств наноструктурированных полиэфируретановых связующих // Боеприпасы и спецхимия. – 2011. – № 2. – С. 11–16.
114. Михайлов Ю.М., Галкин П.В., Ганина Л.В., Калмыков Ю.Б., Киселев М.С., Ильичева Н.Н. Синтез и физико-химические свойства поливинилнитрата // Энергетические конденсированные системы. – 2012. – С. 289–290.
115. Лотменцев Ю.М., Михайлов Ю.М., Ильичева Н.Н., Кондакова Н.Н., Ганина Л.В. Спецтема // Боеприпасы и спецхимия. – 2012. – Вып. 1. – С. 45–51.
116. Михайлов Ю.М., Лотменцев Ю.М., Ильичева Н.Н., Кондакова Н.Н., Ганина Л.В., Бакешко А.В. Спецтема // Боеприпасы и спецхимия. – 2015. – Т. 1. – С. 47–53.
117. Новак А.М., Ильичева Н.Н., Пчелинцев К.А. Влияние химического строения полиэфируретановых каучуков на модуль упругости пластифицированных вулканизатов // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т.32(10). – С. 106–108.
118. Лотменцев Ю.М., Ильичёва Н.Н., Кондакова Н.Н., Милёхин Ю.М., Шишов Н.И., Матвеев А.А., Бутенко Е.А., Пчелинцев К.А. Спецтема // Труды ФГУП «ФЦДТ «Союз» г. Дзержинский. – 2018. – Вып. 3. – С. 15–19.
119. Лотменцев Ю.М., Ильичева Н.Н., Кондакова Н.Н. Структурно-механические свойства и фазовая устойчивость связующих на основе кристаллизующегося полиэфируретана // Боеприпасы. – 2023. – Вып. 2. – С. 78–84.
120. Милёхин Ю.М., Макаров И.И., Плешаков Д.В. и др. Высокоэффективное термообратимое смесевое твердое ракетное топливо на основе полиазидооксетанового связующего и энергонасыщенного пластификатора: Пат. РФ 2395181. – 2010. – 15 с.
121. Милёхин Ю.М., Макаров И.И., Плешаков Д.В. и др. Термообратимое смесевое твердое ракетное топливо на основе непластифицированных сополимеров 3,3-бис(азидометил)оксетана с 3-азидометил-3-метилоксетаном. Пат. РФ 2395941. – 2010. – 11с.
122. Плешаков Д.В., Третьякова В.Д. Исследование структуры свойств пластификации оксетановых сополимеров // Боеприпасы. – 2011. – №2. – С. 48–56.
123. Pleshakov D.V., Kondakova N.N., Ilicheva N.N., Tret'yakova V.D. Selective and nonselective plasticization of oxetane block copolymers // 45 Inter. Annual Conference of ICT. – 2014. – P. 46-1–46-9.
124. Плешаков Д.В., Горелкин П.В., Мешков Г.Б., Сизова А.А. Использование атомно-силового микроскопа для определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты // Боеприпасы. – 2014. – Вып. 1. – С. 5–8.

125. Kondakova N.N., Pleshakov D.V. Thermodynamic compatibility of polyvinyltetrazole with nitroglycerin and 2,4-dinitrazopentane // 45 Inter. Annual Conference of ICT. – 2014. – P. 47-1–47-10.
126. Gribov P.S., Kondakova N.N., Il'icheva N.N., Stepanova E.R., Denisjuk A.P., Sizov V.A., Dotsenko V.D., Vinogradov D.B., Bulatov P.V., Sinditskii V.P., Suponitsky K.Yu., Il'in M.M., Keshtov M.L., Sheremetev A.B. Energetic Polymer Possessing Furazan, 1,2,3-Triazole, and Nitramine Subunits // Inter. J. Mol. Sciences. – 2023. – Vol. 24(11). – P. 9645.
127. Gribov P.S., Il'icheva N.N., Kondakova N.N., Stepanova E.R., Denisjuk A.P., Sizov V.A., Dotsenko V.D., Sinditskii V.P., Sheremetev A.B. Nitramino-polymer with ether bridges and 1,2,3-triazole subunits incorporated into the polymer chain // FirePhysChem. – 2024. – Vol. 5(1). – P. 15–27.
128. Лотменцев Ю.М., Плешаков Д.В., Третьякова В.Д., Кондакова Н.Н., Хвостова Ю.В. Использование эвтектических смесей нитроэфиров в качестве пластификаторов для связующих энергетических материалов с широким температурным диапазоном эксплуатации // Боеприпасы и высокоэнерг. конденс. системы. – 2009. – № 2. – С. 7–10.
129. Лотменцев Ю.М., Кондакова Н.Н., Третьякова В.Д., Плешаков Д.В. Исследование термодинамической устойчивости связующих энергетических материалов на основе полиэфируретановых и дивинилнитрильных эластомеров // Боеприпасы и высокоэнерг. конденс. системы. – 2009. – № 2. – С. 32–37.
130. Лунин В.В., Нечаев М.С., Асаченко А.Ф., Джеваков П.Б., Топчий М.А., Ильичева Н.Н., Плешаков Д.В., Афанасьева Е.С. Синтез и исследование свойств тетранитроэфира SMX // Боеприпасы. – 2015. – Вып. № 1. – С. 12–19.
131. Лотменцев Ю.М., Кондакова Н.Н., Бакешко А.В., Шишов Н.И., Матвеев А.А., Бестужева Т.А., Лукьянов О.А., Смирнов Г.А. Спецтема // Боеприпасы и спецхимия. – 2015. – Вып. №1. – С. 53–61.
132. Лотменцев Ю.М., Кондакова Н.Н., Ильичева Н.Н., Милехин Ю.М., Матвеев А.А., Шишов Н.И., Бестужева Т.А., Ветров С.Н. Спецтема // Боеприпасы и спецхимия. – 2016. – Вып. 1. – С. 53–57.
133. Lotmentsev Yu.M., Kondakova N.N., Bakeshko A.V., Kozeev A.M., Sheremetev A.B. 3- Alkyl-4-nitrofurazans – plasticizers for polymers // Chem. Heterocycl. Compd. – 2017. – Vol. 53(6/7). – P. 740–74.
134. Ильичева Н.Н., Лотменцев Ю.М., Севашко Е.А., Ганина Л.В., Михайлов Ю.М. Пластификация нитратов целлюлозы азидным пластификатором ЭПЭ-2 // Боеприпасы и энергетич. конденс. системы. – 2017. – Т. 2. – С. 59–62.
135. Vinogradov D.B., Bulatov P.V., Petrov E.Yu., Gribov P.S., Kondakova N.N., Il'icheva N.N., Stepanova E.R., Denisjuk A.P., Sizov V.A., Sinditskii V.P., Sheremetev A.B. Promising Oxygen- and Nitrogen-Rich Azidonitramino Ether Plasticizers for Energetic Materials // Molecules. – 2022. – Vol. 27(22). – P. 7749.
136. Денисюк А.П., Шепелев Ю.Г., Русин Д.Л. Высокоэффективные аэрозолеобразующие огнетушащие составы проходного прессования с регулируемыми свойствами // Пожарная безопасность. – 2014. – № 3. – С. 79–85.

137. Стулов Ю.И., Денисюк А.П., Туан Н.З. Влияние состава пожаротушающих топлив на основе пластифицированной фенолформальдегидной смолы и нитрата калия на их свойства // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29, № 8. – С. 28–30.
138. Раков А.В., Денисюк А.П., Михалев Д.Б. Влияние форсированного термостатирования аэрозольобразующих топлив на основе пластифицированной фенолформальдегидной смолы на скорость их горения и огнетушащую способность // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30, № 8. – С. 45–47.
139. Васин А.Я., Гаджиев Г.Г., Маринина Л.К. Влияние различных функциональных заместителей и групп на взрывоопасность пылей лекарственных препаратов // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29(8). – С. 39–41.
140. Аносова Е.Б., Васин А.Я., Ляшенко С.М., Маринина Л.К., Гаджиев Г.Г. Термическая устойчивость и пожаровзрывоопасность продуктов и полупродуктов синтеза лекарственных препаратов // Пожарная безопасность. 2016. – № 1. – С. 163–168.
141. Васин А.Я., Гаджиев Г.Г., Райкова В.М., Аносова Е.Б., Шушпанов А.О. Взрывоопасности некоторых органических соединений с explosiforными группами // Химическая промышленность сегодня. – 2016. – № 12. – С. 50–55.
142. Васин А.Я., Шушпанов А.Н., Гаджиев Г.Г. Пожаровзрывоопасность баклофена и его полупродуктов, полученных новым способом // Химическая промышленность сегодня. – 2020. – № 2. – С. 52–59.
143. Васин А.Я., Шушпанов А.Н., Аносова Е.Б., Маринина Л.К., Гаджиев Г.Г., Платонова С.А., Черепихина И.И., Канаева О.С. Термический анализ и пожаровзрывоопасность новых лекарственных препаратов // Химическая промышленность сегодня. – 2018. – № 5. – С. 48–55.
144. Шушпанов А.Н., Васин А.Я., Акинин Н.И., Гаджиев Г.Г. Термический анализ и пожаровзрывоопасные свойства выпускных форм фоторезистов // Химическая промышленность сегодня. – 2020. – № 6. – С. 36–41.
145. Шушпанов А.Н., Васин А.Я., Райкова В.М., Гаджиев Г.Г. Способность нафтохинондиазидных фоторезистов к экзотермическому разложению // Безопасность труда в промышленности. – 2020. – № 10. – С. 90–96.
146. Васин А.Я., До Т.Х., Гаджиев Г.Г., Шушпанов А.Н., Протасова А.К. Пожаровзрывоопасность D-циклосерина, теризидона и их полупродукта синтеза // Химическая промышленность сегодня. – 2021. – № 1. – С. 28–33.
147. Васин А.Я., Хынг Д.Т., Гаджиев Г.Г., Райкова В.М., Шушпанов А.Н. Термическое разложение D-циклосерина и теризидона // Безопасность труда в промышленности. – 2021. – № 12. – С. 72–78.
148. Васин А.Я., До Т.Х., Акинин Н.И., Гаджиев Г.Г., Шушпанов А.Н. О механизме термического разложения D-циклосерина и теризидона // Безопасность труда в промышленности. – 2022. – № 1. – С. 20–26.
149. Шушпанов А.Н., Васин А.Я., Райкова В.М. Исследование причин и последствий взрыва на фармацевтическом производстве // Химическая промышленность сегодня. – 2024. – № 4. – С. 48–54.

150. Шушпанов А.Н., Васин А.Я., Райкова В.М. Расчет параметров теплового взрыва нафтохинондиазидных фоторезистов на основе экспериментальных данных // Безопасность труда в промышленности. – 2024. – № 9. – С. 43–48.
151. Лукашова Д.Н., Райкова В.М., Акинин Н.И. Расчетные методы прогнозирования температуры вспышки по давлению насыщенного пара углеводородов и их смесей // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37(10). – С. 76–79.
152. Бредихина К.А., Лукашова Д.Н., В.М. Райкова Д.Н., Шушпанов А.Н. Исследование влияния состава смеси углеводородов на температуру вспышки // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38(10). – С. 144–146.
153. Хвостанцева К.Н., Райкова В.М., Акинин Н.И. Оценка взрывоопасности разложения органических пероксидов в технологическом оборудовании // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33(9). – С. 99–101.
154. Аносова Е.Б., Казиев М.М., Шушпанов А.Н., Литвиненко А.Г. Изучение некоторых опасных факторов пожара в жилых помещениях с использованием современных технических средств // Технологии техносферной безопасности. – 2021 – № 2. – С. 33–46.
155. Аносова Е.Б., Сандалов В.М., Сусоева И.В. Изучение динамики повышения температуры в помещениях малого объема с использованием программного обеспечения PyroSim / Безопасность жизнедеятельности. – 2024. – № 9. – С. 40–47.
156. Акинин Н.И., Гармашов А.С., Михеев Д.И. Оценка экотоксичности продуктов взрыва промышленных взрывчатых веществ // Безопасность труда в промышленности. – 2021. – № 2. – С. 36–40.
157. Чукарева А.А., Михеев Д.И. Сравнительная оценка методик расчета выбросов загрязняющих веществ стационарными источниками добывающей промышленности // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 10(272). – С. 96–99.
158. Гуреева В.Г., Чукарева А.А., Султанов Е.В., Михеев Д.И. Особенности преобразования оксидов азота в продуктах взрыва основных разновидностей промышленных взрывчатых составов // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 10(289). – С. 124–126.
159. Чукарева А.А., Михеев Д.И. Анализ и оптимизация методов расчета выбросов загрязняющих веществ в атмосферу стационарными источниками добывающей промышленности // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2025. – № 3. – С. 95–107.
160. Байлова М.С., Григорова В.В., Акинин Н.И., Мосолов А.С. О верификации категории потенциальной опасности опасного производственного объекта // Хим. пром. сегодня. – 2024. – № 5. – С. 1–3.
161. Мосолов А.С., Акинин Н.И., Соловьев О.И. Использование показателя уязвимости критического элемента для оценки снижения пожарного риска // Пожарная безопасность. – 2024. – № 1(114). – С. 74–91.
162. Григорова В.В., Мосолов А.С., Акинин Н.И. Выявление уязвимости нефте-химических процессов с помощью методов экспертных оценок // Безопасность труда в промышленности. – 2022. – № 8. – С. 62–69.

СЕКЦИЯ 1
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИИ
ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ

УДК 547.883

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ЭНЕРГОЕМКИХ
МАТЕРИАЛОВ 1,2,3-ТРИАЗОЛИЛ-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОВОГО РЯДА**

Залесская Е.А., Филиппова Д.В., Рудаков Г.Ф., Синдицкий В.П.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: Описаны реакции 6-(3,3-динитроазетидин-1-ил)- и 6-аминотетразоло[1,5-b][1,2,4,5]тетразинов с замещенными пропинокси-1,2,4,5-тетразинами в присутствии ацетата меди (II). Проведена оценка термической стабильности и рассчитаны энергетические характеристики новых полиазотистых структур.

Ключевые слова: 1,2,4,5-тетразины, 1,2,3-триазолы, [3+2]- циклоприсоединение

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF HYBRID ENERGETIC
MATERIALS OF 1,2,3-TRIAZOLYL-1,2,4,5-TETRAZINE SERIES**

Zalesskaya E.A., Filippova D.V., Rudakov G.F., Sinditskii V.P.

D.I. Mendelev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The reactions of 6-(3,3-dinitroazetidin-1-yl)- and 6-aminotetrazolo[1,5-b][1,2,4,5]tetrazines with substituted propynoxy-1,2,4,5-tetrazines in the presence of copper (II) acetate are described. The thermal stability has been evaluated and the energetic characteristics of the new polynitrogen compounds have been calculated.

Keywords: 1,2,4,5-tetrazines, 1,2,3-triazoles, [3+2]-cycloaddition

Введение

Благодаря высокому теплосодержанию симметричные тетразины и вицинальные триазолы широко используются при построении энергоемких материалов. Информация о совместном использовании данных гетероциклов появилась недавно и остается незначительной. Первые представители С-С связанных триазолилтетразинов (**A**, рис.1) были получены с хорошим выходом путем взаимодействия 3-этинил-1,2,4,5-тетразинов с органическими азидами в присутствии сульфата меди и аскорбата натрия [1].

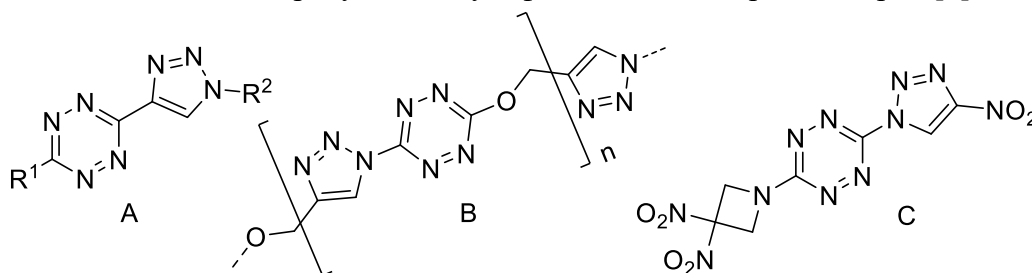


Рис. 1. (1,2,3-Триазол-4(1)-ил-1,2,4,5-тетразины (**A-C**))

С-N связанные системы синтезированы при термоллизе 3-азидо-6-(проп-2-ин-1-илокси)-1,2,4,5-тетразина (**B**) [2] и нагревании 6-(3,3-динитроазетидин-1-ил)тетразоло[1,5-

b][1,2,4,5]тетразина с 4-(2-нитровинил)морфолином (С) [3]. Принимая во внимание высокую энергоёмкость полученных соединений **В** и **С**, а также возможность проведения реакции Хьюсена как с азидотетразинами, так и тетразолотетразинами, нами была предпринята оценка синтетических возможностей тетразолотетразинов в реакции [3+2]-циклоприсоединения к терминальным ацетиленам в присутствии солей меди (CuAAC).

Обсуждение результатов

В качестве ключевых структур были использованы 6-(3,3-динитроазетидин-1-ил)- и 6-аминотетразоло[1,5-b][1,2,4,5]тетразины (**4**, **5**), легко синтезируемые по двухстадийной схеме из 3,6-бис(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина (**1**) (рис. 2). Продукты замещения одного 3,5-диметилпиразольного фрагмента (DMP) аммиаком и 3,3-динитроазетидином (DNAZ) — тетразины **2**, **3** были азидированы NaN_3 при нагревании в ледяной уксусной кислоте [3,4]. В обоих случаях вещества выделяются в виде теразольных форм **4b**, **5b**, в различной степени превращающихся в азидотетразины **4a** и **5a** при растворении.

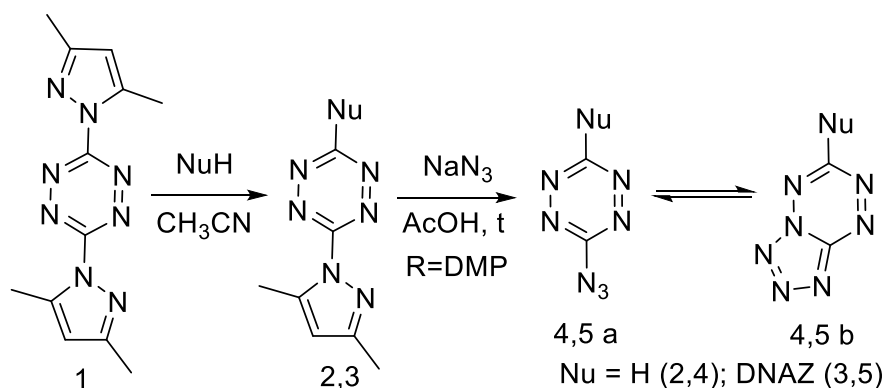


Рис. 2. Синтез 6-замещенных тетразоло[1,5-b][1,2,4,5]тетразинов

Для оценки реакционной способности тетразолотетразинов **4**, **5** в условиях реакций циклоприсоединения были выбраны пропеноксид-1,2,4,5-тетразины **8** и **9** (рис. 3). Замещение галогена в 3-(3,3-динитроазетидин-1-ил)-6-хлор-1,2,4,5-тетразине (**6**) и DMP в 3-(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразине (**7**) пропаргильным спиртом проводили в присутствии 2,4,6-коллина и K_2CO_3 , соответственно. За ходом реакций следили методами ТСХ и ЖХМС. По завершении процесса полученные ярко окрашенные продукты подвергали последовательной очистке методом колоночной хроматографии на SiO_2 и кристаллизации из подходящих растворителей.

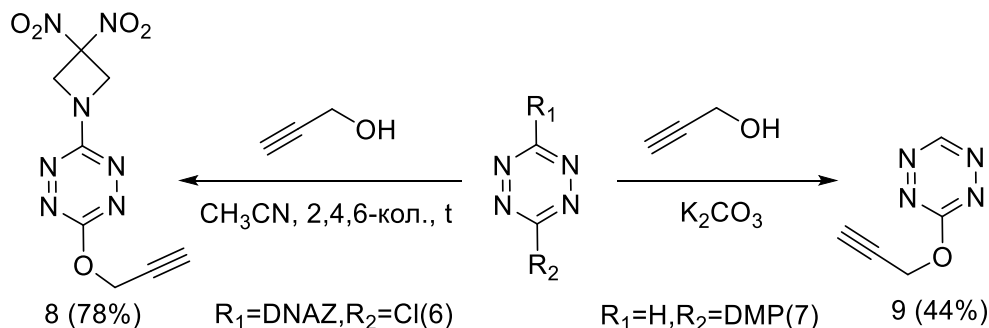


Рис. 3. Синтез (проп-2-ин-1-илокси)-1,2,4,5-тетразинов

Изучение реакции циклоприсоединения (CuAAC) проводили в присутствии различных солей меди (CuI , CuCl , $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, CuSO_4 /Аскорбат натрия) при комнатной температуре. За ходом процесса следили методом ЖХ-МС. Проведенное исследование

показало, что наиболее оптимальным для образования триазольного цикла является использование в качестве катализатора ацетата меди (II) в тетрагидрофуране (ТГФ) (рис. 4).

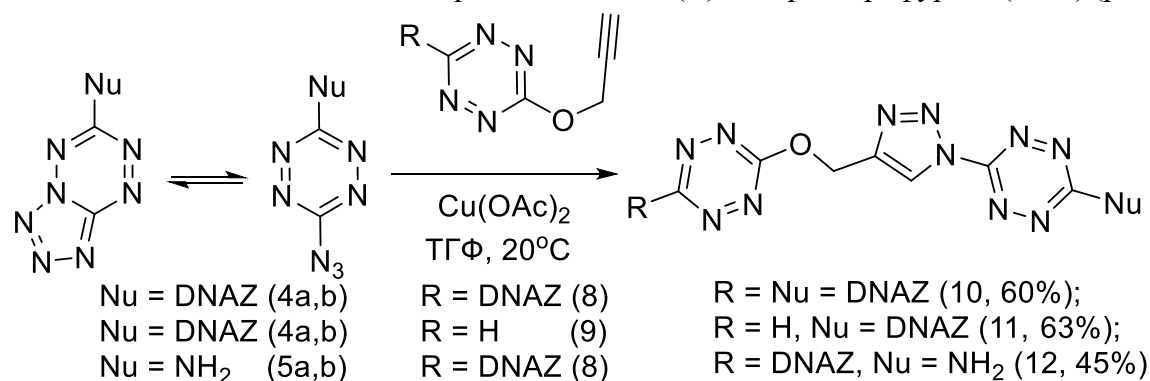


Рис. 4. Реакции циклоприсоединения

Очищенные методом колоночной хроматографии продукты были идентифицированы на основе результатов ^1H и ^{13}C ЯМР, ИК и масс-спектрологии. При ионизации электрораспылением все новые полициклические соединения регистрируются в положительных ионах в виде $[\text{M}+\text{H}]^+$, а в отрицательных ионах в виде аддуктов с формиат-ионом $[\text{M}+45]^-$. В ИК спектрах тетразинов **10-12** появляются полосы колебаний $\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}}$ ($3092\text{--}3159\text{ см}^{-1}$) и сохраняются полосы NO_2 ($1572\text{--}1578\text{ см}^{-1}$). В ^1H ЯМР спектрах наряду с сигналами метиленовых протонов наблюдаются слабопольные резонансные сигналы в области $8.99\text{--}9.20$ м.д., соответствующие $\text{C}-\text{H}$ триазольного цикла, а в ^{13}C ЯМР спектрах присутствуют сигналы всех соответствующих атомов углерода.

Оценка термической стабильности новых полициклических соединений, содержащих в своей структуре наряду с динитроазетидиновым и тетразиновым фрагментами 1,2,3-триазольный цикл, была выполнена методом дифференциальной сканирующей калориметрии на микрокалориметре DTAS-1300 со скоростью нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Экспериментальные данные представлены в таблице в виде температурного интервала между началом интенсивного разложения ($T_{\text{нир}}$) и максимумом тепловыделения ($T_{\text{макс}}$). Было установлено, что тетразины **10, 12** разлагаются в одну стадию, а тетразин **11** в две. Максимальной стабильностью обладает продукт **10**, $T_{\text{нир}}$ которого на $20\text{ }^\circ\text{C}$ выше, чем у реперного бис-3,6-(3,3-динитроазетидин-1-ил)-1,2,4,5-тетразина (TzDNAZ2).

Таблица

**Физико-химические и энергетические характеристики
замещенных триазолилтетразинов**

№	Nu	R	$T_{\text{пл}},$ $^\circ\text{C}$	$T_{\text{нир}}\text{--}T_{\text{макс}},$ $^\circ\text{C}$	$\rho, ^1\text{ г/см}^3$	$\Delta H_f, ^2$ кДж/моль	$D, ^3$ м/с	$P, ^3$ ГПа
10	DNAZ	DNAZ	—	247–253	1,943	778	8472	32,9
11	DNAZ	H	169	212–218 225–250	1,901	653	8130	29,2
12	NH ₂	DNAZ	—	237–243	1,908	657	8223	30,2
TzDNAZ2 [3]			—	225–258	1,890	548	8700	34,5

$^1\rho$ – плотность, расчет по вкладам функциональных групп; $^2\Delta H_f^\circ$ – энтальпия образования, расчет по вкладам фрагментов с учетом теплоты сублимации; $^3D, P$ – скорость и давление детонации, программа SD.

Расчет энергетических характеристик новых продуктов **10-12**, проведенный при помощи программы SD (табл.), показал, что в представленном ряду наблюдается

увеличение мощностных характеристик с увеличением вклада динитроазетидинового фрагмента.

Заключение

В результате проделанной работы были разработаны подходы к построению полифункциональных (1,2,3-триазол-ил)-1,2,4,5-тетразинов, позволяющие достаточно просто конструировать новые энергоемкие материалы с заданными эксплуатационными характеристиками.

Список литературы

1. Yang C., Lu K., Li J., Wu H., Chen W. Rapid Construction of ^{18}F -Triazolyl-tetrazines through the click reaction // J. Org. Chem. – 2024. – Vol. 89. – No 20. – P. 14673–14678.
2. Chavez D.E., Tappan B.C., Kuehl V.A., Schmalzer A.M., Leonard P.W., Wu R., Imler G.H., Parrish D.A. [3+2] click chemistry approach to tetrazine containing polymers // RSC Adv. – 2022. – Vol. 44. – No 12. – P. 28490–28493.
3. Залесская Е.А., Рудаков Г.Ф. Синтез новых (3,3-динитроазетидин-1-ил)-1,2,4,5-тетразинов // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – № 10 (259). – С. 83–85.
4. Рудаков Г.Ф., Карпенко В.О., Бородавина А.Д., Жилин В.Ф. Энергоемкие азолотетразины // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2015. – № 2. – С. 6–13.

УДК 662.4

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МАЛОСЛОЙНОГО НИТРОГРАФЕНА

*Илюшин М.А.¹, Путис С.М.¹, Сосновенко К.И.¹, Шустрова О.П.¹, Возняковский А.П.¹,
Возняковский А.А.², Шугалей И.В.¹*

¹ ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет),

²Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Аннотация: Образцы малослойного графена были обработаны серно-азотной смесью. Полученные образцы нитрографена оказались менее эффективными флегматизаторами к удару для RDX, чем стеарат никеля.

Ключевые слова: малослойный графен, нитрование, чувствительность

SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF FEW-LAYER NITROGRAPHENE

*Ilyushin M.A.¹, Putis S.M.¹, Sosnovenko K.I.¹, Shustrova O.P., Voznyakovsky A.P.¹,
Voznyakovsky A.A.², Shugalei I.V.*

¹Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University),

²A.F. Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences

Abstract: Few-layer graphene samples were nitrated with a sulfur-nitrogen mixture. The resulting nitrographene samples were found to be less effective impact desensibilisers for RDX than nickel stearate.

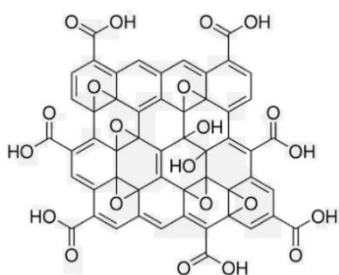
Keywords: few-layer graphene, nitration, sensitivity

Введение

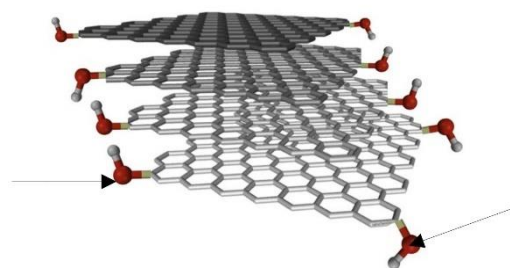
Оксид графена (GO) представляет собой наноуглеродный продукт, поверхность которого содержит множество кислородсодержащих функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{O}-$, $=\text{C}=\text{O}$), что обеспечивает ему большее количество активных центров (рис. 1). Было показано, что кислородсодержащие функциональные группы GO нитруются серно-азотной кислотной смесью [1]. Синтезированные нитропроизводные оксида графена (NGO) использовались в качестве флегматизаторов энергонасыщенных материалов (ЭМ), таких как 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазаацетоктан (HMX) и гексанитрогексаазаизо-вюрцитан (CL-20) [2]. В результате проведенных испытаний на чувствительность к механическим воздействиям в частности к удару на копре (масса груза 10 кг, высота падения груза 25 см) было найдено, что композиты HMX/NGO и CL-20/NGO имели чувствительность 16% и 75%, соответственно, в то время как у исходных ЭМ – HMX и CL-20 чувствительность к удару составляла 100%.

Следовательно, NGO проявили себя эффективным флегматизаторам ЭМ. Кроме того, NGO, благодаря наличию в составе нитрогрупп, могли участвовать во взрывных процессах ЭМ, повышая энергетические характеристики быстропротекающих процессов в композитах.

В настоящей работе, в связи с трудоемкостью синтеза и очистки GO не использовался. Однако, благодаря разработанному нами методу получения малослойного графена (FLG) из крахмала и глюкозы (метод самоподдерживающегося высокотемпературного синтеза (СВС)) [3], были синтезированы образцы FLG, которые затем использовали для получения нанопродуктов нитрования малослойного графена (NGLG) и изучения возможности применения NGLG в качестве флегматизаторов ЭМ. В составе образцов FLG присутствовали кислородсодержащие заместители. Например, в FLG синтезированном из крахмала (FLG-1) зафиксированы группы с лабильным протоном (содержание $11,6 \times 10^3$ ммоль/г – полученное методом Церевитинова), которые включали в себя алифатические спиртовые группы Alk-OH ($9,4 \times 10^3$ ммоль/г (определены реактивом дигидропираном)), карбоксильные группы R-COOH ($0,7 \times 10^3$ ммоль/г) и ароматические спиртовые группы Ar-OH ($1,5 \times 10^3$ ммоль/г).



Оксид графена, GO(1)



Малослойный графен FLG (2), с гидроксильными группами (указаны стрелками)

Рис. 1. Структура графеноподобных нановеществ: GO (1) и FLG (2)

Таким образом, наибольшее число кислородсодержащих групп в FLG составляют спиртовые ($-\text{OH}$) группы (рис.1). Наличие спиртовых групп в малослойном графене свидетельствует о нарушении ароматической природы граничных атомных групп и, соответственно, дефектности граничной структуры FLG.

Экспериментальная часть

На начальной стадии исследования нами был выполнен элементный анализ образцов синтезированных малослойных графенов (*FLG-1* и *FLG-2*). Результаты элементного анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Элементный анализ полученных образцов малослойного графена *FLG-1* (из крахмала) и *FLG-2* (из глюкозы)

№	Образец	C, %	H, %	N, %	O, %
1	<i>FLG-1</i>	56,38; 56,16	3,39; 3,05	15,57; 15,39	24,66; 25,40
2	<i>FLG-2</i>	51,56; 51,83	2,88; 2,89	14,31; 14,92	30,36; 31,25

Из табл. 1 видно, что в исследованных образцах *FLG-1* и *FLG-2* содержатся производные азота. Нитрование образцов *FLG* проводили в соответствии с методикой, приведенной авторами работы [1], используя серно-азотную кислотную смесь. Было получено 4 образца *NFLG*, для которых был выполнен элементный анализ (табл. 2).

Таблица 2

Элементный анализ полученных нитрованных образцов малослойного графена *FLG-1* (из крахмала) и *FLG-2* (из глюкозы)

№	Образец	C, %	H, %	N, %	O, %
1	<i>NFLG-1</i> (из <i>FLG-1</i>)	43,84; 45,06	2,87; 2,63	14,09; 14,15	37,92; 39,44
2	<i>NFLG-2</i> (из <i>FLG-1</i>)	42,98; 44,67	2,24; 2,51	14,48; 14,52	38,30; 40,30
3	<i>NFLG-3</i> (из <i>FLG-2</i>)	45,06 45,66	2,45; 2,60	13,11; 13,02	38,38; 39,37
4	<i>NFLG-4</i> (из <i>FLG-2</i>)	44,90; 45,85	2,85; 2,88	14,11; 14,14	37,13; 38,14

Для образцов *FLG* и *NFLG* были сняты ИК спектры в таблетках KBr, в условиях разбавления 1 к 300–500 на приборе марки SiLab «ИК-Фурье спектрометр i-Red 7800» в интервале 4000–500 см⁻¹.

Обсуждение результатов

При анализе результатов элементного анализа образцов *FLG* и *NFLG* было установлено, что в нитрованных образцах *NFLG* доля О увеличилась, а доля элементов С, Н, N снизилась по сравнению с образцами *FLG* (табл. 1 и 2).

Результаты, полученные в ИК-спектрах образцов *FLG-1* и *FLG-2* соответствовали описанным ранее [4] и отличий в зависимости от природы прекурсора не наблюдали. Частоты максимумов полос поглощения в ИК-спектрах и отнесение соответствующих колебаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

ИК-спектры малослойных графенов *FLG-1* и *FLG-2*

Образец <i>FLG-1</i>	Образец <i>FLG-2</i>	Отнесение наблюдаемых полос
3385	3385	Валентные ОН
2361; 2343	2361; 2310	Связь С-О ₂
1616	1610	о.с. Связь С-О-С
1258	1260	с. Связь С-О-С
669; 532; 510	670; 530; –	

Однако, в отличие от одной полосы при 2373 см^{-1} наблюдаемой в спектре графена отнесенной колебаниям C-O₂ связей в [4], в нашем случае наблюдали две полосы с частотами 2361 см^{-1} и 2343 см^{-1} . Спектры нитрованных образцов *NFLG*, полученных из *FLG-1* и *FLG-2*, содержат характеристические полосы, соответствующие антисимметричным (1710 см^{-1}) и симметричным (1320 см^{-1}) колебаниям группы NO₂. В случае *NFLG* интенсивность полос 2361 см^{-1} и 2343 см^{-1} существенно уменьшилась. Кроме того, в *NFLG* появилась полоса с максимумом 1530 см^{-1} с большой вероятностью отнесенная к группе N=O.

Ранее нами была проведена флегматизация 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазадициклогексана (*RDX*) стеаратом никеля (*St₂Ni*) в количестве 2% (масс.). В результате чувствительность к удару состава *RDX/St₂Ni* на копре К-44-II (груз 10 кг, высота падения груза 25 см) снизилась с 68% (для чистого *RDX*) до 32% [5]. В представленной работе 0,5% *St₂Ni* было заменено в составе на 0,5% смеси *NFLG-1* и *NFLG-2*. Испытания показали, что чувствительность к удару полученного состава *RDX/St₂Ni/NFLG* составила 48%. Следовательно, флегматизатор *St₂Ni/NFLG* оказался менее эффективным по сравнению с *St₂Ni*.

Выводы

Впервые малослойный графен *FLG* был пронитрован серно-азотной смесью. Полученный нитропродукт *NFLG* проявил флегматизирующее действие к удару при нанесении на *RDX*, однако оказался менее эффективным по сравнению со стеаратом никеля.

Список литературы

1. Xiaoyong Ding, Yitong Fang, Ayimu Emu, Yidan Cao, Qiangqiang Liu, Baili Chen, Yingli Liu, Yingxin Tan. Preparation, characterization and thermal properties of nitrographene coated aluminum powder // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2024. 49:e202300301. <https://doi.org/10.1002/prep.202300301>.
2. Илюшин М.А., Путис С.М., Шугалей И.В. Графен и его нанопроизводные как флегматизаторы энергонасыщенных материалов (краткий обзор) // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. – 2024. – № 71(97). – С. 25–32. DOI 10.36807/1998-9849-2024-71-97-25-32.
3. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers // *Nanomaterials*. – 2022. – №12(4). – P. 657–663. <https://doi.org/10.3390/nano12040657>
4. Денисюк И.Ю., Логущкова К.Ю., Фокина, М.И., Успенская М.В. ФТ-IR-спектры многослойного графена и его композиции с поверхностно-активным веществом // *Оптика и спектроскопия*. – 2019. – 126(2), 177–180.
5. Сосновенко К.И., Путис С.М., Илюшин М.А. Эффективность графена в качестве десенсибилизатора // *Сборник научных трудов «Нанозифика и наноматериалы»*. СПбГУ императрицы Екатерины II. – 2024. – С. 215–220. ISBN 978-5-94211-000-0

СОКРИСТАЛЛЫ КАК ПУТЬ К НАНОАЛМАЗАМ

Зеленов В.П.,^а Барабошкин Н.М.,^а Муравьев Н.В.,^б Федянин И.В.^в

^аФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

^бФГБУН Институт химической физики имени Н.Н. Семёнова РАН

^вФГБУН Институт элементоорганической химии имени А.Н. Несмеянова РАН

Аннотация: выполнены комплексные исследования по прогнозированию кристаллических структур с использованием в качестве коформеров фуразано-тетразиндиоксида (FTDO) и бензотрифуроксана (BTF). Получены два новых сокристалла с [1,2,5] оксадиазоло[3,4-с]циннолин-1,5-диоксидом и его 7-нитропроизводным (1:2), которые превосходят тринитротолуол (TNT) в детонационном синтезе наноалмазов.

Ключевые слова: сокристаллы, энергоёмкие соединения, наноалмазы, детонационный синтез.

COCRYSTALS AS A PATH TO NANODIAMONDS

Zelenov V.P.,^a Baraboshkin N.M.,^a Muravyev N.V.,^b Fedyanin I.V.^c

^aN.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences

^bN.N. Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences

^cA.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Chemistry of the Russian Academy of Sciences

Abstract: Comprehensive studies on the prediction of crystal structures using furazanotetrazine dioxide (FTDO) and benzotrifuroxan (BTF) as coformers were performed. Two new cocrystals with [1,2,5]oxadiazolo[3,4-c]cinnoline-1,5-dioxide and its 7-nitro derivative (1:2) were obtained, which are superior to trinitrotoluene (TNT) in the detonation synthesis of nanodiamonds.

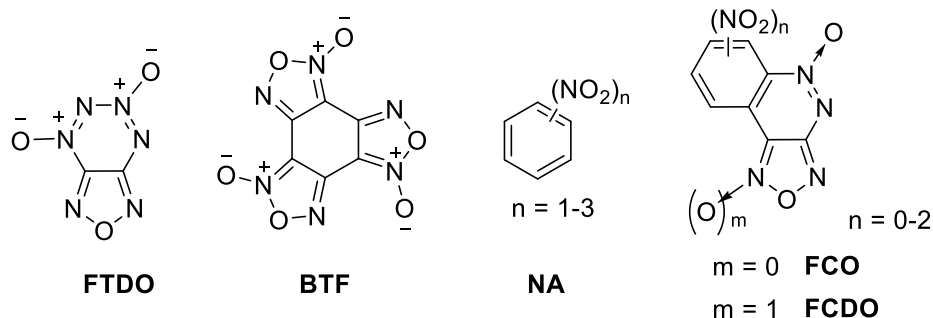
Keywords: cocrystals, high-energy compounds, nanodiamonds, detonation synthesis

Кристалльная инженерия энергоёмких соединений (ЭС) активно развивается и в настоящее время стала одним из эффективных инструментов получения сокристаллов и композиций ЭС с заданными и/или оптимальными свойствами [1]. Например, в детонационном синтезе наноалмазов (НА) чаще всего необходимы противоречащие или взаимоисключающие друг друга требования. С одной стороны, важна высокая энергетика ЭС, обеспечивающая высокие значения давления и скорости детонации, а с другой – максимальное содержание углерода для повышения выхода НА, а также – минимальное содержание кислорода и водорода, приводящие к загрязнению целевого продукта побочными соединениями, и, следовательно, ухудшающими переработку полученной шихты и выделение нужной фракции и, как следствие, снижающими выход наноалмазов.

Традиционно для синтеза НА использовали конвенциональные ЭС, такие как тринитротолуол (TNT) и его смеси с другими ЭС. Одним из путей решения глобальной задачи увеличения выхода алмазной шихты и улучшения её качества служит насыщение молекулы внутренней энергетикой: двойными связями, гетероциклическими конструкциями, полиазотными связями, введение эксплозофорных групп, отличных от -NO₂ (-CN, -N₃ etc.). Этот путь имеет свои достоинства и недостатки. В числе основных недостатков – удорожание синтеза, которое не окупается повышенным выходом шихты НА.

Вторым недостатком в создании «идеального» материала для детонационного синтеза НА является фактическая невозможность совместить в одной молекуле желаемые атомарные компоненты в нужной пропорции. Например, нитрование традиционно являлось и является одним из простых и важнейших методов синтеза ЭС, но введение в структуру соединения большого количества нитрогрупп (для увеличения энергии взрыва) приводит к снижению доли углерода, к повышенному содержанию продуктов окисления, повышенной чувствительности к механическим воздействиям и к снижению стабильности исходного материала. Кроме того, не всегда удаётся легко и с минимальными затратами ввести в молекулу необходимое количество эксплозофорных групп. Решить эту сложную задачу создания оптимального состава иногда удаётся с помощью полиядерных ЭС. Например, в молекуле бензотрифуроксана (BTF) соотношение атомов и необходимая энергетика молекулы находятся почти в оптимальном варианте, соединение ранее было испытано в качестве исходного материала в синтезе НА [2]. Однако, и здесь возможны «подводные камни» в виде повышенного уровня чувствительности к механическим воздействиям. В настоящее время на помощь исследователям пришла кристалльная инженерия, которая позволяет создавать сокристаллы из энергоёмких соединений в нужной атомарной пропорции, с заданными уровнями энергии и чувствительности к механическим воздействиям.

Нами последовательно проводятся исследования различных сокристаллов ЭС (прогнозирование структуры, получение, РСА и термографические методы) в качестве потенциальных кандидатов для синтеза НА детонационным методом. В качестве коформеров изначально были выбраны безводородные ЭС с высоким уровнем энтальпии образования: [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*][1,2,3,4]-тетразин-4,6-ди-*N*-оксид (фуразанотетразин-диоксид, FTDO) и BTF, а также нитроарены (НА) и [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]циннолин 5-оксиды (FCO) и 1,5-диоксиды (FCDO), как соединения с умеренной энергетикой и высоким содержанием углерода.



Сокристалл FTDO–BTF состава (3:1) показал удивительные свойства: его плотность 1.865 г/см³ (298K) была выше среднеарифметической плотности исходных компонентов, а чувствительность к удару находилась на уровне наименее чувствительного компонента (BTF); расчётные скорость детонации 9.06 км/с, давление детонации 37.16 ГПа превосходили аналогичные значения BTF [3]. Однако, чувствительность к трению, хотя и была ощутимо меньше, чем у исходного FTDO, оставалась недопустимо высокой.

Были получены сокристаллы BTF–NA: с нитробензолом в соотношении (1:1), с 1,4-динитробензолом (3:1) и с 1,3-динитробензолом (1:1) [4] и изучены энергетические характеристики сокристалла с нитробензолом [5]. Оценка показала, что значительная часть полученных сокристаллов по характеристикам находится на уровне TNT.

Изучение характеристик новых классов энергоёмких соединений, а именно FCO, FCDO и их нитропроизводных, показало [6], что они имеют более высокие плотности, температуры плавления, энтальпии образования и более высокое содержание молекулярного углерода, чем их ароматические аналоги (НА). В связи с этим проведены исследования по прогнозированию структур и по получению сокристаллов BTF и FTDO с FCO, FCDO и их некоторыми нитропроизводными [7].

Экспериментально были получены сокристаллы BTF–7-нитро-FCDO (1:2) и FTDO–FCDO (1:2). Их характеристики, в сравнении с коформерами, представлены в таблице. Поскольку в сокристаллах доля наименее энергоёмких компонентов превышает долю более энергоёмких коформеров (FTDO или BTF), то сокристаллы заметно превосходят конвенциональные ЭС (TNB и RDX) по содержанию атомарного углерода, а по уровню давления и скорости детонации полученные сокристаллы существенно превышают TNT, что позволяет надеяться на их потенциальное применение в качестве перспективного материала в детонационном синтезе НА.

Таблица

Расчётные характеристики сокристаллов BTF–7-нитро-FCDO (1:2) и FTDO–FCDO (1:2) в сравнении с коформерами и другими ЭС

Материал	Содержание углерода, % масс.	Плотность, г/см ³	Скорость детонации, км/с	Давление детонации, ГПа
FCDO	47,07	1,70	6,43	17,72
7-нитро-FCDO	38,57	1,79	7,30	23,56
FTDO	15,39	1,84	9,25	38,48
BTF	28,59	1,90	8,52	33,27
FTDO–FCDO (1:2)	38,31	1,79	7,37	23,99
BTF–7-нитро-FCDO (1:2)	35,21	1,82	7,69	26,40
TNT	37,02	1,64	6,98	20,40
TNB	33,82	1,71	7,38	23,39
RDX	16,22	1,80	8,81	35,42

Структура полученных сокристаллов представлена на рисунке.

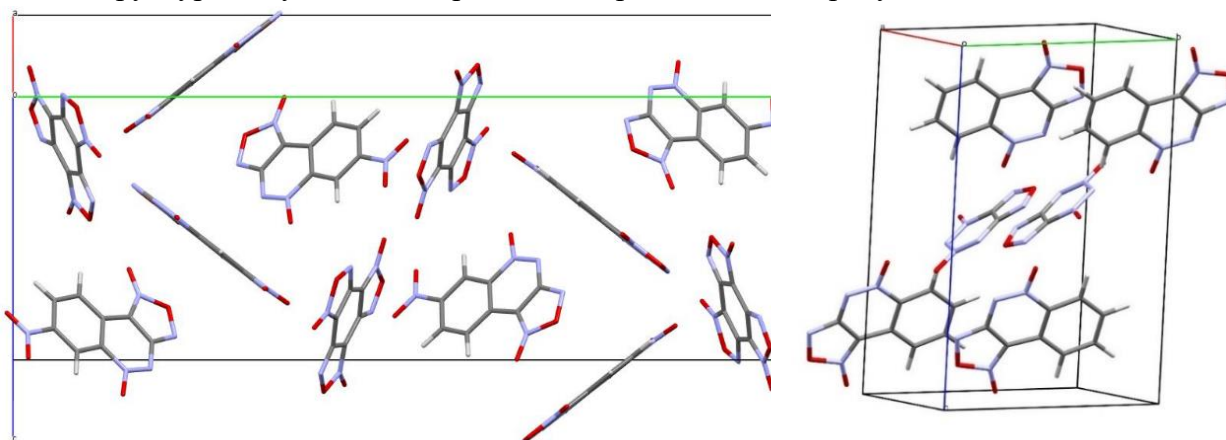


Рис. Структура сокристалла BTF–7-нитро-FCDO (1:2) (слева); структура сокристалла FTDO–FCDO (1:2) (справа)

Следует отметить, что даже малочувствительный, в сравнении с BTF и FTDO, 7-нитро-FCDO превосходит по всем характеристикам TNT, что позволяет надеяться на создание новых перспективных сокристаллов с использованием циннолиноксидов.

Выводы

1. Создание сокристаллических систем из ЭС является перспективным путём достижения желаемых характеристик новых энергоёмких материалов.
2. Впервые получены сокристаллы FTDO с [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]-циннолин-1,5-диоксидом (1:2) и BTF с 7-нитро[1,2,5]оксадиазоло-[3,4-с]циннолин-1,5-диоксидом (1:2) и изучена их структура.
3. Расчётные энергетические характеристики новых сокристаллов указывают на перспективность их применения в качестве материалов для синтеза наноалмазов детонационным методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 23-23-00506.

Список литературы

1. Барабошкин Н.М., Зеленов В.П., Хакимов Д.В., Дзябченко А.В., Пивина Т.С. Сокристаллы полиазотных соединений как основа перспективных энергоёмких материалов: методы прогнозирования кристаллической структуры, их экспериментальная верификация, оценка свойств // Известия АН. Серия химическая. – 2024. – № 73. С. 243–282. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 2024. – 73, No. 2. P. 243–282]. DOI: 10.1007/s11172-024-4137-6
2. Batsanov S.S., Osavchuk A.N., Naumov S.P., Efimov A.E., Mendis B.G., Apperley D.C., Batsanov A.S. Synthesis and Properties of Hydrogen-Free Detonation Diamond // Propellants, Explos., Pyrotech. – 2015. No 40. P. 39–45. DOI: 10.1002/prep.201400039.
3. Zelenov V.P., Baraboshkin N.M., Khakimov D.V., Muravyev N.V., Meerov D.B., Troyan I.A., Pivina T.S., Dzyabchenko A.V., Fedyanin I.V. Time for quartet: the stable 3:1 cocrystal formulation of FTDO and BTF – a high-energy-density material // CrystEngComm. – 2020. – No 22. – P. 4823–4832. DOI: 10.1039/d0ce00639d.
4. Baraboshkin N.M., Zelenov V.P., Minyaev M.E., Pivina T.S. Quest: structure and properties of BTF–nitrobenzenes cocrystals with different ratio of components // CrystEngComm – 2022. – No 24. – P. 235–250. DOI: 10.1039/D1CE00977J.
5. Барабошкин Н.М., Хакимов Д.В., Зеленов В.П., Смирнов А.С., Пивина Т.С. Прогнозирование кристаллического строения и оценка физико-химических характеристик сокристаллов бензотрифуроксана с нитробензолом // Горение и взрыв. – 2021. – № 14(4). – С. 104–111.
6. Baraboshkin N.M., Zelenov V.P., Fedyanin I.V. What are the prospects of [1,2,5]oxadiazolo[3,4-с]cinnoline 5-oxides, 1,5-dioxides and their nitro derivatives as high-energy-density materials? Synthesis, experimental and predicted crystal structures, and calculated explosive properties // CrystEngComm. – 2023. – T. 25. P. 6719–6739. DOI: 10.1039/D3CE00964E.
7. Baraboshkin N.M., Zelenov V.P., Fedyanin I.V., Samigullina A.I., Klenov M.S. Cocrystals of [1,2,5]oxadiazolo[3,4-с]cinnoline 5-oxides and 1,5-dioxides: step-by-step development of crystal engineering of energetic materials // CrystEngComm. – 2025. – No 27. – P. 386–399. DOI: 10.1039/d4ce01081g.

ТРИАЗОЛОФУРАЗАНЫ – ЦЕЛЬ И СРЕДСТВО

Воронин А.А., Балабанова С.П., Федянин И.В., Чураков А.М., Кленов М.С.

ФГ БУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

ФГ БУН Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН

Аннотация: В обзорной статье представлены результаты исследований химии [1,2,3] триазоло[4,5-с] [1,2,5] оксадиазола (триазолофуразана), проведенных в лаборатории химии нитросоединений ИОХ РАН.

Ключевые слова: 1,2,3-триазолы, фуразаны, корреляция «структура – свойство»

TRIAZOLOFURAZANES – TARGET AND REMEDY

Voronin A.A., Balabanova S.P., Fedyanin I.V., Churakov A.M., Klenov M.S.

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences

Abstract: The paper presents the results of studies on the [1,2,3]triazolo[4,5-c][1,2,5]oxadiazole (triazolofurazan) chemistry conducted at the Laboratory of Chemistry of Nitro Compounds (ZIOC RAS).

Keywords: 1,2,3-triazoles, furazanes, structure-property correlations

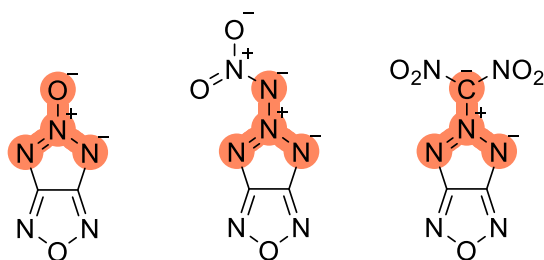
[1,2,3]Триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазол (триазолофуразан) представляет собой высокоэнтальпийную гетероциклическую 5+5 систему, состоящую из двух прочных энергоёмких ядер (1,2,3-триазола и фуразана) с большим количеством связей N–N и C–N, что делает её привлекательным каркасом для построения энергоёмких молекул. Несмотря на то, что ранее был получен ряд производных триазолофуразана, включая несколько энергоёмких представителей, данная система остаётся до настоящего времени малоизученной.

Доклад посвящён исследованиям химии триазолофуразанов, проведенных в лаборатории химии нитросоединений ИОХ РАН за последнее время. Центральная часть исследования – это синтез и изучение корреляций «структура-свойство» ионных производных триазолофуразана с *N*-оксидным, *N*-нитроимидным и *N*-динитрометиленным заместителями в 5-ом положении как показано на рис. 1. Для всех соединений были разработаны оригинальные методы получения, сочетающие эффективность и красоту органического синтеза.

Анионы, представленные на рис. 1, содержат изостерические Y-фрагменты, т.е. изоэлектронные фрагменты, обладающие сходной геометрией и похожим типом сопряжения (выделены цветом), что позволяет, используя экспериментальные данные, оценить влияние экзоциклических эксплозифорных групп (O^- , O_2N-N^- , $(O_2N)_2C^-$) на структуру триазолофуразанового каркаса, а также на свойства системы в целом, включая термическую стабильность, плотность, а также энергетические и специальные свойства.

Второе направление исследований – разработка методов синтеза и изучение свойств соединений, в которых сочетается 5-аминотриазолофуразан с энергонасыщенными гетероциклами, такими как фуразан, тетразол, динитроазитидин. (рис. 2). Фрагмент $N=N^+-N^-$, входящий в состав триазолофуразана (выделен цветом), является изостерическим аналогом

нитрогруппы, который близок по своей геометрии к нитрогруппе и имеет такую же устойчивую электронную оболочку.



$\text{Cat}^+ = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{N}_2\text{H}_5^+, \text{NH}_3\text{OH}^+$ и др.

Рис. 1. Триазолофуразан с *N*-оксидным, *N*-нитроимидным и *N*-динитрометилидным заместителями

Это даёт возможность сравнивать соединения, содержащие 5-замещенный триазолофуразовый фрагмент с известными энергоёмких нитросоединениями, в частности с нитраминами, и выявлять корреляции «структура – свойство».

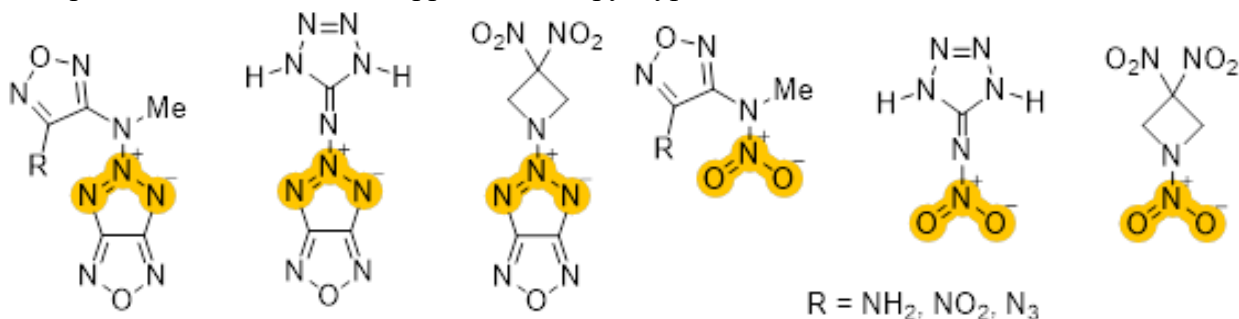


Рис. 2. 5-Аминотриазолофуразаны, связанные с энергоёмкими гетероциклами и соответствующие нитросоединения для сравнения

Третье направление исследований – это использование триазолофуразанов в качестве стартовых соединений для получения ранее малодоступных 4,5-диамино-1,2,3-триазолов и 4-амино-5-нитрозо-1,2,3-триазолов, которые являются важными полупродуктами в синтезе новых полиазотистых систем. Разработка этой стратегии включает не только поиск и оптимизацию условий преобразования триазолофуразанов в соответствующие диамино- и аминонитрозотриазолы, но создание универсальных и простых методов получения исходных триазолофуразанов из доступного 3,4-диамино-1,2,5-оксадиазола.

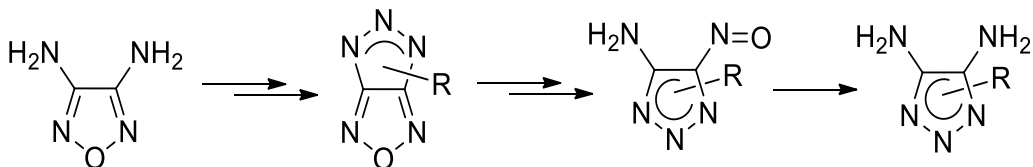


Рис. 3. Синтез 4-амино-5-нитрозо-1,2,3-триазолов и 4,5-диамино-1,2,3-триазолов из триазолофуразанов

На данный момент показано, что, с одной стороны, триазолофуразановое ядро является высокоэнергетическим скаффолдом, что позволяет использовать его для получения новых энергоёмких соединений. С другой стороны, триазолофуразаны представляют собой ценные соединения для получения ранее малодоступных 4-амино-5-нитрозо-1,2,3-триазолов и 4,5-диамино-1,2,3-триазолов.

НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ 4-ФЕНИЛПИРАЗОЛО[3,4-*d*][1,2,3]ТРИАЗОЛОВ В РЕАЦИЯХ КИСЛОТНОГО НИТРОВАНИЯ

*Хоранян Т.Е.,^a Корманов А.В.,^a Пивкина А.Н.,^b Супоницкий К.Ю.,^a Шкинева Т.К.,^a
Далингер И.Л.^a*

^aФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

^b ФГБУН ФИЦ химической физики имени Н.Н. Семенова РАН

Аннотация: Изучено нитрование аннелированной гетероциклической системы 6-*R*-4-фенилпиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола. Показано, что действие кислотных нитрующих систем приводит к раскрытию триазольного цикла с образованием ранее неизвестных 3-*R*-4-диазо-1-(ди)нитрофенилпиразол-5-нитриминов. Изучены некоторые химические и физико-химические свойства полученных соединений.

Ключевые слова: пиразол, РСА, термическая стабильность, энергетические свойства, чувствительность

UNUSUAL BEHAVIOR OF 6-PHENYLPYRAZOLO[3,4-*d*][1,2,3] TRIAZOLES IN ACID NITRATION

*Khoranyan T.E.,^a Kormanov A.V.,^a Pivkina A.N.,^b Suponitskiy K.Yu.,^a Shkineva T.K.,^a
Dalinger I.L.^a*

^aN.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences

^b A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences

Abstract: The nitration of the fused heterocyclic system of 6-*R*-4-phenylpyrazolo[3,4-*d*][1,2,3]triazoles was studied. It has been shown that the acid nitration leads to the triazole ring opening with the formation new 3-*R*-4-diazo-1-(di)nitrophenylpyrazole-5-nitrimines. Chemical and physicochemical properties of the prepared compounds are reported.

Keywords: pyrazole, X-ray diffraction analysis, thermal stability, energetic properties, sensitivities

Введение

Производные аннелированной гетероциклической системы пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (РТ) известны как биологически активные вещества, фотопроявители, люминофоры. Недавно показано, что ряд РТ, содержащих в своей структуре нитрогруппы представляют интерес в качестве энергоемких соединений. Однако химические свойства этой гетероциклической системы практически не изучены – в литературе описано только *N*-алкилирование и *N*-аминирование триазольного цикла.

Использование аннелированных полиазотистых гетероциклических систем в качестве базового каркаса для инсталляции эксплозофорных групп (NO₂, NHNO₂, N₃ и т.д.) является одной из основных современных тенденций в конструировании энергоемких соединений. Поэтому разработка новых методов получения нитропроизводных РТ является актуальной и практически важной задачей.

Результаты и обсуждение

В настоящей работе изучено нитрование ряда наиболее доступных производных РТ – соединений **1a-c**. Для этого нами был оптимизирован литературный метод синтеза

известного 6-метил-4-фенилпиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**1b**) и разработаны способы получения ранее не описанных структурно близких пиразолотриазола **1a** и пиразолотриазол-карбоновой кислоты **1c** (схема 1).

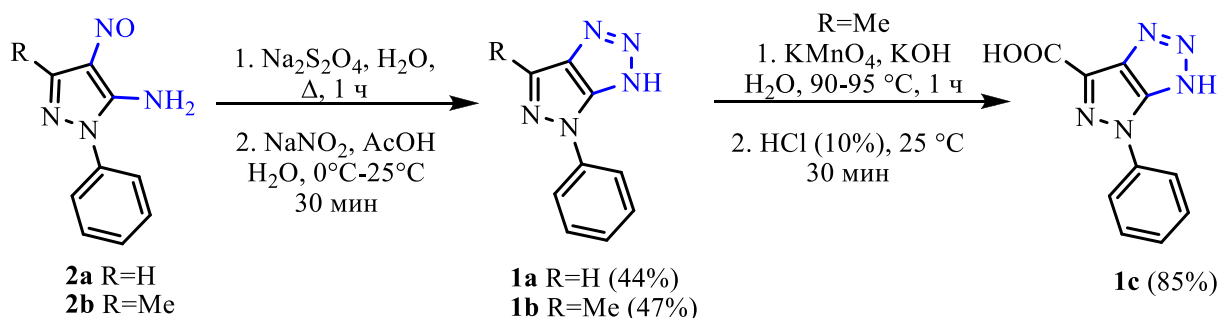


Схема 1

Известно, что основным методом введения нитрогруппы в ароматический цикл является кислотное нитрование HNO_3 или смесями на ее основе с неорганическими или органическими кислотами.

Нами найдено, что нитрование РТ дымящей HNO_3 или смесью дымящей HNO_3 и конц. H_2SO_4 наряду с прогнозируемым нитрованием N-фенильного кольца, неожиданно приводит к раскрытию 1,2,3-триазольного цикла с образованием ранее неизвестного типа соединений – 3-R-4-диазопиразол-5-нитриминов **3a-c**, **4** (схема 2).

Раскрытие 1,2,3-триазольного цикла, содержащего сильный электроноакцепторный заместитель в положении 1, хорошо известно и широко применяется в органическом синтезе. В этих случаях под действием нуклеофилов наблюдается кольчато-цепная таутомерия 1,2,3-триазол – диазоимин, причем последний в условиях реакции вступает в дальнейшие превращения. Однако такое раскрытие в моноциклических триазолах и бензотриазолах в условиях кислотного нитрования неизвестно.

По нашему мнению, в случае РТ действие нитрующего агента приводит к образованию N-нитропроизводного **A** (схема 2), которое из-за напряженной [5:5] гетероциклической системы РТ оказывается нестабильным и необратимо раскрывается с образованием диазонитриминов **3a-c**, **4**. Эти продукты в условиях реакции остаются стабильными и легко могут быть выделены.

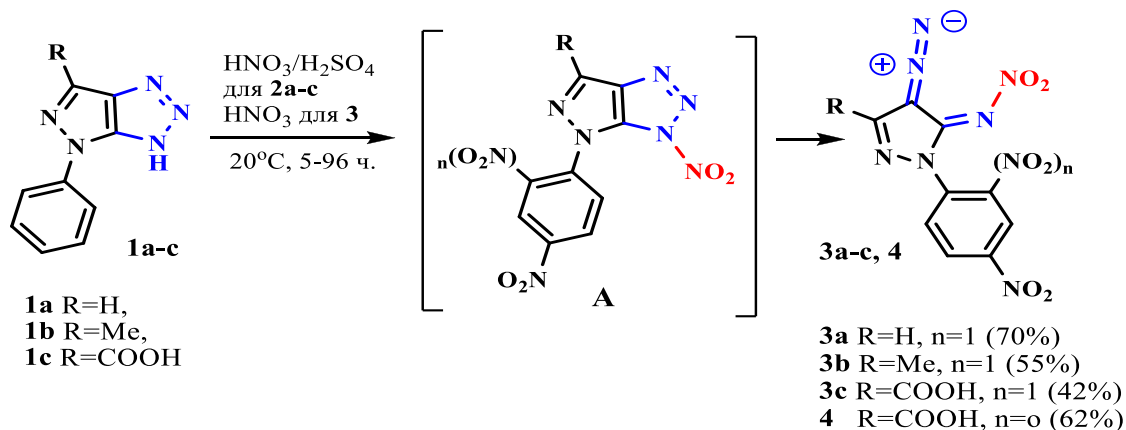


Схема 2

Строение диазонитриминов **3b,c** однозначно установлено методом РСА (рис. 1, 2). Обе молекулы имеют неплоскую геометрию. Торсионные углы, определяющие взаимную ориентацию колец, равны 62,3(2) и $-65,7(5)^\circ$ для **3b** и **3c** соответственно. В обеих молекулах заместители в пиразольном и бензольном кольцах почти копланарны соответствующим кольцам, за исключением нитрогруппы у атома C2. Распределение длин связей в диазонитриминном фрагменте характерно для структуры нитримина, в которой связи C9=N7 и N7–N8 почти равны, в то время как связь C8–C9 в пиразольном кольце лишь немного короче связи C7–C8, которая формально является обычной. Этот вывод может быть подкреплён сравнением с формой нитрамина ($C-N^{\ominus}-NO_2$), в которой связь C–N значительно длиннее, как, например, это наблюдается в солях нитраминофуразанила.

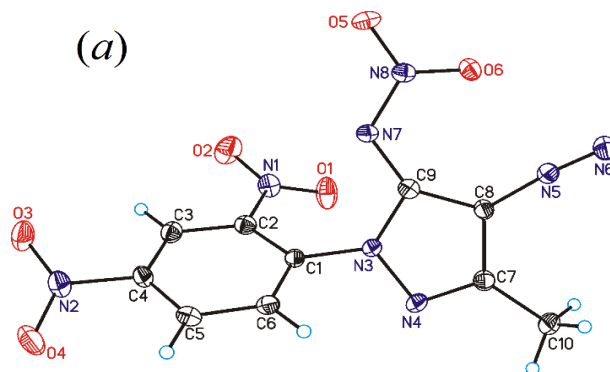


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **3b**, в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

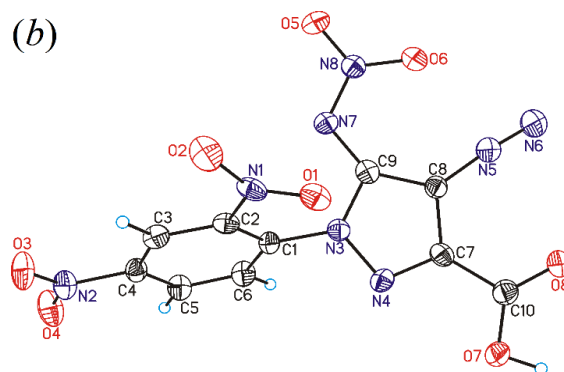


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **3c**, в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

На примере соединения **3b** нами показано, что в кислотных условиях диазонитримины исключительно стабильны. Так, его нагревание до 80 °С в 100% H_2SO_4 в присутствии HNO_3 приводит к окислению метильной группы пиразола до карбонильной (схема 3). Действие $Na_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 при нагревании приводит к окислению метильной группы пиразола до карбоксильной. В обоих случаях диазонитриминная структура сохранялась.

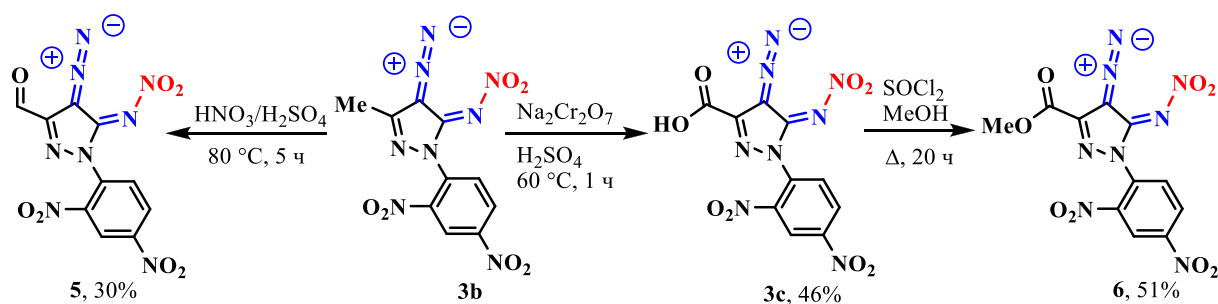


Схема 3

Полученные вещества медленно разлагаются под действием света, что характерно для диазосоединений. В то же время, их кипячение в спиртах не приводит к восстановлению диазогруппы. Удалось даже провести этерификацию кислоты **3c** кипячением в метаноле в присутствии $SOCl_2$ (схема 3). Однако попытки провести реакции с нуклеофилами по любому из реакционных центров приводили к осмолению.

Для всех синтезированных диазонитриминов изучена термическая стабильность методом ДСК–ТГ. Температура начала их разложения находится в интервале 158–213 °С.

Наибольшей термической стабильностью обладает соединение **3b** (см. табл.), которое плавится с разложением при температуре 213 °С и превосходит инициирующее взрывчатое вещество диазодинитрохинон (DDNP). Энтальпия образования в газовой фазе для соединений **3a**, **b** была рассчитана методом AIQM1. Переход к энтальпии образования конденсированной фазы осуществлялся с использованием модифицированного правила Трутона. Согласно расчету, полученные соединения в 1,5 раза превосходят по энтальпии образования их близкие аналоги – 3-нитро-4-диазопиразол-5-оны и в 2 раза DDNP.

Экспериментально определенная чувствительность к удару и трению для диазонитриминов **3a**, **b** составляет 3,5–5 Дж и 190–320 Н. На основании экспериментально определённой плотности и энтальпии образования с использованием программы PILEM рассчитаны их параметры энергетической эффективности (см. табл.). По совокупности энергетических параметров, термостабильности и чувствительности новый тип соединений – 3-R-4-диазопиразол-5-нитримины – близки к 3-нитро-4-диазопиразол-5-онам, а их энергетическая эффективность находится на уровне ТНТ.

Таблица

Свойства дизонитриминов по сравнению с DDNP и ТНТ

Соед.	T _m , °C [a]	T _d , °C [b]	d, г/см ³ [c]	Δ _f H, кДж/моль (кДж/г) ^[d]	D, км/с ^[e]	P, ГПа ^[f]	IS, Дж ^[g]	FS, Н ^[h]
3a	184	184	1,675*	577 (1,55)	7,4	27	3,6±0,6	190±30
3b	213	213	1,629	517 (1,79)	7,1	25	5±3	320±30
DDNP	159	159	1,72	125 (0,60)	7,3	26	1,8±1,4	11±3
ТНТ	80	275	1,65	–62 (–0,27)	6,9	23	30	>360

^a Температура плавления. ^b Температура начала разложения (скорость нагрева 5 К/мин.

^c Плотность, РСА (25 °С). *Плотность, газ-пикнометр (25 °С). ^d Расчетная энтальпия образования в конденсированной фазе. ^e Скорость детонации. ^f Давление детонации. ^g Чувствительность к удару (STANAG 4489). ^h Чувствительность к трению (STANAG 4487).

Заключение

Таким образом, нами впервые обнаружено раскрытие 1,2,3-триазольного цикла с образованием 3-R-4-диазо-1-(ди)нитрофенилпиразол-5-нитримин в результате кислотного нитрования 3-R-1-фенил-пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов. Изучены некоторые химические и физико-химические свойства полученных диазопиразолнитримин.

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Косарева Е.К.¹, Ананьев И.В.², Пивкина А.Н.¹, Далингер И.Л.³, Мееров Д.Б.¹, Муравьев Н.В.¹

¹ФГБУН ФИЦ химической физики имени Н.Н. Семенова РАН

²ФГБУН Институт **общей** и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН

³ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

Аннотация: Работа посвящена установлению взаимосвязи между локальным модулем упругости граней кристаллов 3,4-динитро-1Н-пиразол-1,5-диамина и величиной его чувствительности к удару. Установлено, что наличие в кристалле граней с низким модулем упругости приводит к снижению чувствительности вещества к механическим воздействиям, поскольку часть переданной при инициировании энергии расходуется на механическую деформацию поверхности.

Ключевые слова: энергетические материалы, чувствительность к удару, нитропиразолы, атомно-силовая микроскопия, наноиндентирование, модуль упругости

LOCAL MECHANICAL PROPERTIES OF ENERGETIC MATERIALS CRYSTALS BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

Kosareva E.K.¹, Ananyev I.V.², Pivkina A.N.¹, Dalinger I.L.³, Meerov D.B.¹, Muravyev N.V.¹

¹N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics of the RAS

²N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS

³N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS

Abstract: In this work local elasticity modulus of the crystal faces of 3,4-dinitro-1H-pyrazole-1,5-diamine is connected to impact sensitivity of the compound. It was found that the presence of faces with a low elasticity modulus leads to a decrease in the mechanical sensitivity, since part of the energy transferred to crystal during initiation is spent on mechanical deformation of the surface.

Keywords: energetic materials, impact sensitivity, nitropyrazoles, atomic force microscopy, nanoindentation, elastic modulus

Введение

Чувствительность к механическим воздействиям, то есть вероятность инициирования возгорания и взрыва вещества при воздействии ударом или трением – ключевой параметр, определяющий безопасность применения и обращения с энергонасыщенными соединениями (ЭНС). Чувствительность кристаллических ЭНС в значительной степени связана с размером и формой частиц, количеством дефектов на их поверхности и кристаллической структурой вещества. В то же время механические свойства кристаллов определяются теми же факторами. Таким образом, исследуя отклик отдельных частиц на механическое воздействие, можно получить новую информацию о процессах деформации, лежащих в основе чувствительности ЭНС к удару и трению. Однако опубликованные данные о связи между механическими свойствами частиц ЭНС и их чувствительностью к внешним воздействиям противоречивы. Так, сообщалось о снижении чувствительности

к удару с уменьшением модуля упругости для композитов с полимерным связующим на основе 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктана [1], тогда как в случае композита на основе пентаэритрита тетранитрата подобной зависимости не наблюдалось [2]. Также для ряда малочувствительных взрывчатых веществ сообщалось об уменьшении механической чувствительности при повышении модуля упругости, однако эта зависимость не сохраняется для чувствительных соединений [3]. Следовательно, природа взаимосвязи между модулем упругости кристаллических ЭНС и их чувствительностью к механическим воздействиям требует дополнительных исследований. Таким образом, целью данной работы являлось установление взаимосвязи между локальным модулем упругости, измеренным на различных гранях кристаллов перспективного ЭНС 3,4-динитро-1Н-пиразол-1,5-диамина (ДНПДА), и величиной чувствительности ДНПДА к удару. Полученные в работе результаты свидетельствуют о значительном вкладе пластичности граней в снижение чувствительности ЭНС к механическим воздействиям.

Экспериментальная часть

3,4-динитро-1Н-пиразол-1,5-диамин (1) синтезирован согласно процедуре [4] и кристаллизован из этилацетата (1-ЭА), дихлорэтана (1-ДХЭ), воды (1-Н₂O) и тетрагидрофурана (1-ТГФ). Определение параметров кристаллической ячейки и идентификация граней кристаллов ДНПДА проводились методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра Bruker D8 Quest, оснащенного детектором Photon III (Mo(K α)) и графитовым монохроматором. Структура поверхности граней ДНПДА определялась с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima в полуконтактном режиме сканирования с использованием зондов марки NSG01 (резонансная частота $F_{res} = 150$ кГц, константа жесткости $k = 5,1$ Н/м, радиус закругления $R_c = 10$ нм). Индентирование проводилось в режиме силовой спектроскопии с помощью зондов марки NSG20 ($F_{res} = 420$ кГц, $k = 48$ Н/м, $R_c = 10$ нм). Для каждой грани было получено не менее 20 силовых кривых, отражающих зависимость силы вдавливания АСМ-зонда в образец от глубины индентирования. Сила взаимодействия зонда с образцом выражается как

$$F = \frac{4}{3} \sqrt{R} E^* \Delta h^{3/2},$$

где F – сила вдавливания зонда в образец, R – радиус кривизны зонда, h – глубина погружения зонда в образец, E^* – эффективный модуль упругости системы зонд-образец. Поскольку $E_{зонд} \gg E_{образец}$, величину E^* можно считать оценкой модуля упругости образца. Чувствительность образцов ДНПДА к удару определялась с помощью стандартного метода, заключающегося в сбрасывании на образец стального груза определенной массы с заданной высоты. Величина чувствительности к удару вычислялась на основании серии из 25 опытов как энергия падающего груза, инициирующая реакцию в 50% случаев.

Результаты и обсуждение

В качестве объекта в данной работе мы выбрали 3,4-динитро-1Н-пиразол-1,5-диамина – соединение, которое характеризуется энергетическими характеристиками, близкими к циклотриметилентринитрамину, но при этом обладает большей термической стабильностью и меньшей чувствительностью. В результате кристаллизации из этилацетата, дихлорэтана, воды и тетрагидрофурана, ДНПДА формирует орторомбические кристаллы с основными гранями {001} и {010} и побочными гранями {011}. Поверхность кристалла

состоит из ступеней роста, образующих нисходящие террасы высотой несколько десятков нанометров на гранях {001} и {111} и «полосы» на гранях {010} и {011} (рис. 1).

Результаты измерения локального модуля упругости с помощью силовой спектроскопии свидетельствуют об анизотропии механических свойств кристаллов ДНПДА. Так, минимальная величина $E^* \leq 10$ МПа была измерена на гранях {001}, тогда как максимальная величина $E^* \geq 40$ МПа была получена на гранях {011} (см. таблицу). Наблюдаемое различие модулей упругости для разных граней может быть связано с кристаллической структурой ДНПДА, в частности, с доступными системами скольжения – кристаллографическими плоскостями и направлениями, в которых возможно перемещение одной части кристалла относительно другой без изменения строения обеих частей. Чем более ограничены системы скольжения, тем менее пластичной будет грань и тем выше будет величина ее модуля упругости. Следовательно, исследованные грани кристаллов ДНПДА можно расположить от наиболее к наименее пластичной как {001} → {010} → {111} → {011}.

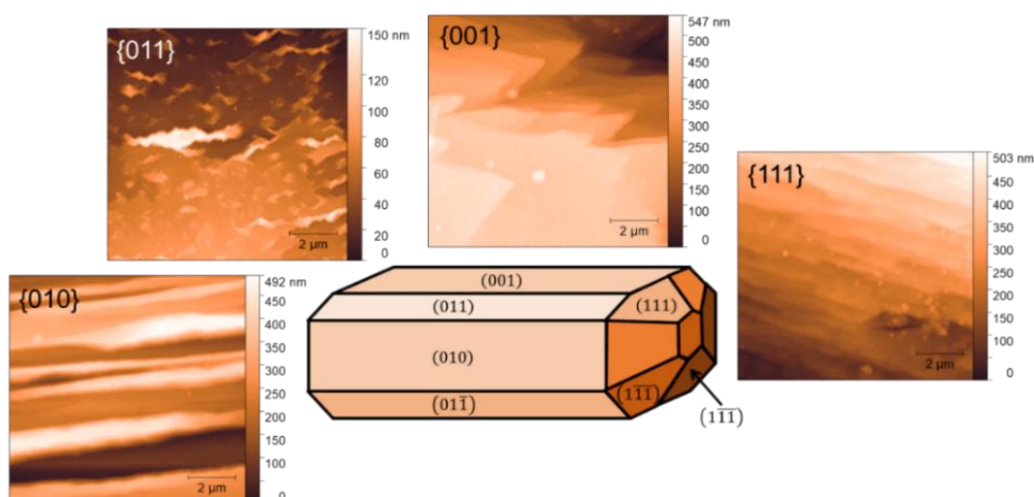


Рис. 1. Структура граней кристалла 3,4-динитро-1Н-пиразол-1,5-диамина

Таблица

Модуль упругости и чувствительность ДНПДА к удару

Образец	Исследуемые грани	E^* , Мпа	E_{50} , Дж
1-ЭА	{001}	$10,71 \pm 0,05$	31 ± 13
	{010}	14 ± 2	
1-ДХЭ	{010}	$16,5 \pm 0,5$	$3,6 \pm 0,7$
	{011}	$41,3 \pm 0,2$	
1-Н2О	{001}	$8,67 \pm 0,03$	$5,2 \pm 1,3$
1-ТГФ	{001}	$9,15 \pm 0,14$	33 ± 8
	{011}	52 ± 12	
	{111}	24 ± 6	

Согласно теории горячих точек, при инициировании кристаллических ЭНС разогрев и воспламенение происходят локально, на микроразмерных дефектах и неоднородностях поверхности частиц. Однако, если грань кристалла достаточно пластична, можно предположить, что часть переданной при инициировании энергии будет расходоваться на механическую деформацию поверхности, что приведет к снижению чувствительности

вещества. Это предположение подтверждается результатами определения чувствительности образцов ДНПДА к удару. Так, величина E_{50} , полученная для кристаллов **1-ЭА** и **1-ТГФ**, в которых грани $\{011\}$ сравнительно малы или не выражены, оказалась на порядок меньше, чем значение, определенное для **1-ДХЭ** и **1-Н2О**, размеры и количество граней $\{011\}$ в которых заметно выше (см. таблицу, рис. 2).

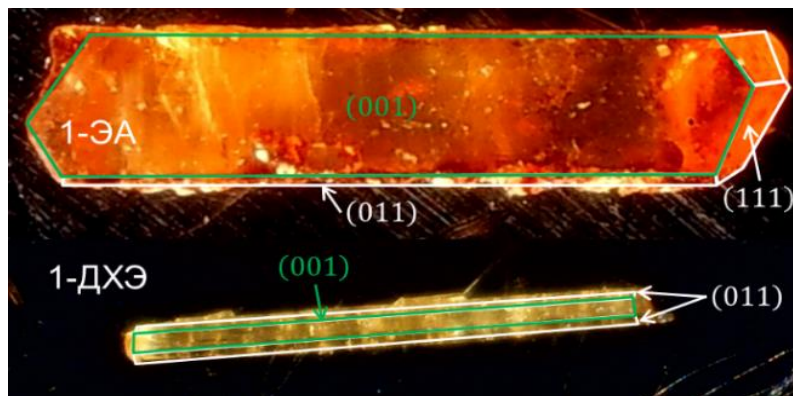


Рис. 2. Типичные кристаллы образцов **1-ЭА** и **1-ДХЭ**

Заключение

Таким образом, в работе с помощью атомно-силовой микроскопии измерены модули упругости граней кристаллов перспективного ЭНС 3,4-динитро-1Н-пиразол-1,5-диамина. Показано, что механические свойства ДНПДА анизотропны: модуль упругости минимален для граней $\{001\}$ и максимален для граней $\{011\}$. Установлено, что наличие в кристалле крупных пластичных граней с низким модулем упругости (например, $\{001\}$ и $\{010\}$) приводит к снижению чувствительности вещества к механическим воздействиям, поскольку при инициировании часть переданной кристаллу энергии расходуется на механическую деформацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-73-20217-П.

Список литературы

1. Wickham J.A., Beaudoin S.P., Son S.F. The Role of Adhesion and Binder Stiffness in the Impact Sensitivity of Cast Composite Energetic Materials // Journal of Applied Physics. – 2020. – V. 128 – No 21. Art. no. 214902.
2. Burch A.C., Kay L.M., Yeager J.D., Brown G.W., Tappan B.C., Cawkwell M.J., Manner V.W. The Effect of Hardness on Polymer-Bonded Pentaerythritol Tetranitrate (PETN) Explosive Impact Sensitivity // Journal of Applied Physics. – 2022. – V. 131 – No 1. Art. no. 015102.
3. Burch A.C., Grennan H.P., Bahr D.F., Yeager J.D., Tappan B.C.; Marrs F.W., Cawkwell M.J., Manner V.W. Investigating Correlations between Explosive Impact Sensitivity and Mechanical Properties Using Nanoindentation // AIP Conference Proceedings. – 2023. – V. 2844. – No 1. Art. no. 370001.
4. Yin P., Zhang J., He C., Parrish D.A., Shreeve J.M. Polynitro-Substituted Pyrazoles and Triazoles as Potential Energetic Materials and Oxidizers // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2. No 9. Art. no. 3200.

**ОПТИМИЗАЦИЯ СТАДИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ГЕКСАБЕНЗИЛГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА В ПРОИЗВОДСТВЕ CL-20**

Дмитриев М.М., Карпычев Ю.В., Коробова А.С., Доронкина Ю.С.

АО «ГосНИИ «Кристалл»

Аннотация: Проведены исследования по оптимизации стадии получения 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло [5.5.0.03,11.05,9] додекан (ГБИВ). Проведена оптимизация стадии синтеза ГБИВ с учётом оценки качества ГБИВ в последующих стадиях восстановительного дебензилирования.

Ключевые слова: гексабензилгексаазаизовюрцитан, оптимизация, ацетонитрил, глиоксаль, муравьиная кислота, бензиламин.

**OPTIMIZATION OF THE PRODUCTION STAGE OF
HEXABENZYLHEXAAZASOWURTZITANE IN THE CL-20
MANUFACTURING PROCESS**

*Dmitriev M.M., Karpychev Y.V. - candidate of chemical sciences, Korobova A.S., Doronkina Y.S.
JSC "GosNII "Kristall"*

Abstract: Researches have been conducted for optimizing the production stage of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo [5.5.0.03, 11.05,9] dodecane (HBIW). The HBIW synthesis stage has been optimized considering the qualitative assessment of HBIW in the further stages of reductive debenzylation.

Keywords: hexabenzylhexaazaisowurtzitane, optimization, acetonitrile, glyoxal, formic acid, benzyl amine.

Гексабензилгексаазаизовюрцитан является исходным веществом для синтеза перспективного высокоэффективного взрывчатого вещества CL-20. Основным фактором, сдерживающим применение CL-20, является его стоимость, что в основном обусловлено значительной стоимостью исходных и промежуточных веществ для его синтеза. Единственным промышленным методом получения ГБИВ в настоящее время является конденсация бензиламина (БА) с глиоксалем (Г). Реакция протекает в среде различных растворителей в присутствии минеральных и органических кислот, используемых в качестве катализаторов. [1]

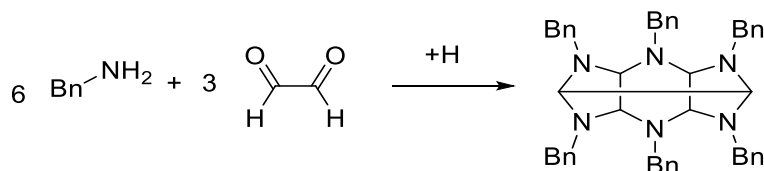


Рис. 1. Схема получения ГБИВ

Лучшие результаты были получены при использовании растворителя – ацетонитрила (АН) и катализатора – муравьиной кислоты (МК). При проведении синтеза в других полярных растворителях: метанол [2], этанол [3] и изопропиловый спирт [4] выход продукта снижается на 10–15%.

Оценка качества ГБИВ общепринятыми способами такими как высокоэффективная хроматография (ВЭЖХ) сильно затруднена, ввиду нестабильности данного вещества в условиях проведения анализа. Вследствие чего чистота определяется по таким показателям как температура плавления, ИК-спектрометрия. Однако, данные показатели не позволяют в должной степени оценить качество получаемого ГБИВ. В связи с этим, нами были проведены исследования по оптимизации стадии синтеза ГБИВ с учётом стадий синтеза тетраацетилдибензилгексаазаизо-вюрцитана (ТАДБИВ) и тетраацетилгексаазаизо-вюрцитана (ТАИВ).

Нами было проведено несколько серий опытов, в каждой из которой изучалась зависимость выхода и качества получаемого продукта от содержания воды в растворителе, мольного соотношения компонентов, температуры выдержки реакционной массы и времени дозирования глиоксаля. Результаты экспериментов представлены в таблице.

Таблица

Зависимость выхода и качества ГБИВ от условий проведения синтеза

№ опыта	Растворитель	М.д. Н ₂ O, %	Мольное соотношение, моль/моль		Время дозирования глиоксаля, ч	Температура выдержки р/массы, °С	Выход ГБИВ на БА, %	Температура плавления, °С
			БА/Г	БА/МК				
1	ИПС	0	2,1/1	11/1	2,5	5 ÷ 20	22,1	143,9 ÷ 148,4
2	ИПС	10	2,1/1	11/1	2,5	5 ÷ 22	38,5	149,2 ÷ 151,2
3	АН	0	2,4/1	13/1	2,5	25±1	55,0	151,2 ÷ 152,9
4	АН	10	2,4/1	13/1	2,5	20±1	63,3	150,5 ÷ 152,4
5	АН	10	2,3/1	13/1	2,5	20±1	66,2	151,2 ÷ 152,8
6	АН	10	2,1/1	13/1	2,5	20±1	73,8	150,7 ÷ 152,4
7	АН	10	2,1/1	11/1	2,5	20±1	73,8	150,0 ÷ 151,9
8	ИПС	10	2,4/1	13/1	2,5	5±1	37,7	144,6 ÷ 150,6
9	ИПС	10	2,4/1	13/1	2,5	12±1	41,5	146,4 ÷ 150,7
10	ИПС	10	2,4/1	13/1	2,5	15±1	44,7	146,3 ÷ 151,1
11	ИПС	10	2,4/1	13/1	2,5	20±1	50,0	139,9 ÷ 144,6
12	АН	10	2,4/1	13/1	2,5	15±1	59,6	149,7 ÷ 151,9
13	АН	10	2,4/1	13/1	2,5	20±1	63,2	149,7 ÷ 151,2
14	АН	10	2,4/1	13/1	2,5	25±1	66,2	150,5 ÷ 152,4
15	ИПС	10	2,4/1	13/1	3,0	15±2	46,5	140,0 ÷ 146,7
16	ИПС	10	2,4/1	13/1	2,0	15±2	44,8	146,9 ÷ 151,4
17	ИПС	10	2,4/1	13/1	1,5	15±1	44,3	141,7 ÷ 146,7
18	АН	10	2,4/1	13/1	2,5	25±1	66,2	150,5 ÷ 152,4
19	АН	10	2,4/1	13/1	6,0	25±1	65,3	150,4 ÷ 152,1

При проведении опыта 1 использовали в качестве среды для синтеза безводный изопропиловый спирт. Опыт 2 проводили в идентичных условиях, но в водном изопропиловом спирте с влажностью 10%.

Также нами были проведены аналогичные опыты в среде водного и безводного ацетонитрила.

По результатам опытов 1–4 можно сделать вывод об необходимости добавления воды в растворитель на стадии синтеза ГБИВ.

При уменьшении мольного соотношения БА к Г выход получаемого ГБИВ возрастает, не влияя на температуру его плавления (опыт 4–7). Однако, такой ГБИВ хуже себя проявляет на стадии восстановительного дебензилирования. Следуя из вышесказанного, оптимальными мольными соотношениями являются: БА/Г – 2,4/1, БА/МК – 13/1. При таком мольном соотношении выход ТАДБИВ, ТАИВ по ГБИВ возрастает на ~ 10%.

Из результатов опытов 8–14 следует, что оптимальная температура выдержки реакционной массы в среде изопропилового спирта составляет 15 °С, а в среде ацетонитрила – 20 °С с учётом результатов, полученных на стадиях синтеза ТАДБИВ и ТАИВ.

Оптимальное время дозирования глиоксаля составляет 2,5 часа (опыт 15–19), при более быстрой дозировке наблюдается резкое снижение качества ГБИВ.

С целью удешевления производства ГБИВ проводились опыты с зацикловкой маточного ацетонитрила, как заранее обводнённого, так и безводного. В опыте с зацикловкой безводного ацетонитрила выход ГБИВ увеличился на 2,8%, а в опыте с заранее обводнённым ацетонитрилом выход ГБИВ снизился на 2,6%. Это говорит о том, что зацикловка маточного ацетонитрила возможна, но с каждым последующим циклом маточный раствор будет дополнительно обводняться и выход продукта будет постепенно снижаться.

Заключение

1. Проведена оптимизация стадии получения ГБИВ, позволяющая получить продукт высокого качества с хорошими показателями на стадии восстановительного дебензилирования ГБИВ и ТАДБИВ.

2. Проведена зацикловка маточного ацетонитрила, которая может быть использована для удешевления производства ГБИВ. Однако, для точного определения количества зацикловки маточного раствора требуются дополнительные исследования.

Список литературы

1. Nielsen A.T. Polyazapolycyclics by Condensation of Aldehydes with Amines. Formation of 2,4,6,8,10,12-Hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo [5.5.0.05,9.03,11] dodecanes from Glyoxal and Benzylamines / A.T. Nielsen, R.A. Nissan and D.J. Vanderah // J. Org. Chem. – 1990. – No 55. – P. 1459–1466.

2. Crampton M.R. Studies of the synthesis, protonation and decomposition of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.05,9.03,11] dodecane (HBIW) / M.R. Crampton, J. Hamid, R. Millar, G. Ferguson // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1993. – No 5. – P. 923–929.

3. Ou Y. Comparison of acetonitrile process with ethanol process for synthesis of hexabenzyl-hexaazaisowurtzitane / Y. Ou, Y. Xu, L. Liu, et al // Jiang-tao Hanneng Cailliao, 7. – 1999. – No 4. – P. 152–155.

4. Batsanov A. Condensation products from the reactions of glyoxal with 2-substituted benzylamines. The formation and crystal structures of 2,2'-bi(1,2,3,4-tetrahydroquinazoline), and 2,4,6,8,10,12-hexakis(2-methylbenzyl)-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane / A. Batsanov, J.C. Cole, M.R. Crampton, J. Hamid, A.K. Howard, R. Millar // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1994. – No 5. – P. 421–424.

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СТАДИЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО
ДЕБЕНЗИЛИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА CL-20**

Краснов А.И.^а, Ильин В.П.^а, Видяева Т.И.^б

^аАО «ГосНИИ «Кристалл»

^бФКП «Завод имени Я.М. Свердлова»

Аннотация: В статье представлена информация по перспективным направлениям использования отработанных катализаторов стадий восстановительного дебензилирования технологического процесса синтеза CL-20. Показана экономическая целесообразность повторного использования отработанных катализаторов перед их отправкой на аффинаж. Показаны преимущества применения бис-(нитрофуразонил)фуразана, получаемого с использованием отработанных катализаторов, для компоновки мощных взрывчатых составов.

Ключевые слова: катализаторы, CL-20, универсальная технологическая схема, бис-(нитрофуразонил)фуразан, мощные взрывчатые составы

**PROMISING APPLICATION TRENDS FOR SPENT CATALYSTS OF THE
REDUCTIVE DEBENZYLATION STAGES IN THE TECHNOLOGICAL PROCESS
FOR SYNTHESIS OF CL-20**

A.I. Krasnov^а, V.P. Ilyin^а, T.I. Vidiaeva^б

^а JSC "GosNII "Kristall"

^б FKP "Plant named after Y.M. Sverdlov"

Abstract: The article provides information on promising application trends for spent catalysts of the reductive debenylation stages in the technological process for synthesis of CL-20. The economic viability of spent catalysts re-using prior to sending them for refining is estimated. The advantages of using bis-(nitrofurazanyl)furazane based on spent catalysts in order to formulate powerful explosive compositions are shown.

Keywords: catalysts, CL-20, universal process flow, bis-(nitrofurazanyl)furazane, powerful explosive compositions.

На сегодняшний день практический интерес в ближайшей перспективе в качестве основного индивидуального взрывчатого вещества, альтернативного октогену, для компоновки современных мощных взрывчатых составов и твёрдотопливных композиций с улучшенными энергетическими характеристиками представляет только 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан (ГНИВ, CL-20). Данный вывод сделан на основе анализа имеющихся практических знаний по энергетическим характеристикам синтезированных и изученных за последние десятилетия высокобризантных взрывчатых веществ, сопоставления сведений об их чувствительности к внешним воздействиям и совместимости с традиционными компонентами взрывчатых составов, конструкционными и технологическими материалами [1].

В тоже время активному внедрению CL-20 препятствует его высокая стоимость, в несколько десятков раз превышающая стоимость октогена. Высокая стоимость CL-20 обусловлена сложной многостадийной технологией его синтеза и высокими сырьевыми затратами. В промышленности реализован способ получения CL-20, состоящий из стадий конденсации глиоксаля с бензиламином с получением гексабензилгексаазаизовюрцитана (ГБИБ), двухстадийного заместительного дебензилирования ГБИБ способом каталитической гидрогенизации, и впоследствии нитрования полученных производных с последующей перекристаллизацией ГНИВ для доведения до требований нормативной документации. При этом каталитическое восстановительное дебензилирование ГБИБ и промежуточного 2,6,8,12-тетраацил-4,10-добензил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (ТАДБИВ) – это стадии, в главной степени определяющие эффективность и экономичность всего производства CL-20 [2].

В настоящее время для проведения восстановительного дебензилирования ГБИБ и ТАДБИВ в условиях опытного и опытно-промышленного производства чаще всего используется катализатор на основе палладия, нанесенного на углеродные подложки различных типов. В работах ряда исследователей показано, что подобный катализатор, несмотря на высокое содержание палладия (6–10%) используется крайне ограниченное число технологических циклов, после чего теряет свою активность для восстановительного дебензилирования и должен быть направлен на аффинаж [3, 4]. Эти данные подтверждаются результатами эксплуатации опытного-промышленных производств CL-20. В связи с этим актуальным направлением исследований является проверка возможности использования отработанных катализаторов восстановительного дебензилирования в процессах гидрогенизации (с меньшими требованиями по активности катализатора) для получения востребованных химических продуктов и отправкой катализаторов на аффинаж только после использования в указанных процессах. Кроме того, учитывая, что аппаратное оформление периодических процессов жидкофазного гидрирования достаточно универсально, актуальным вопросом является оценка возможности организации малотоннажных производств востребованных продуктов органического синтеза и специальной химии с использованием мощностей и инфраструктуры производств CL-20 с целью повышения их экономической эффективности.

Ранее нами была показана возможность применений отработанных катализаторов восстановительного дебензилирования для получения ароматических аминов и гидрогенизации соединений фуроксанового ряда с целью последующего получения соответствующих фуразанов. Показано, что отработанный катализатор 7% Pd, нанесенный на древесный уголь ОУ-А, прошедший один цикл восстановительного дебензилирования ГБИБ и два цикла восстановительного дебензилирования ТАДБИВ перед отправкой на аффинаж может быть использован в процессах гидрирования с получением 1,4-фенилендиамина - мономера, применяемого для изготовления арамидных волокон, и диоксим 1,2-бис-(4-аминофуразан-3-ил)-этан-1,2 диона (5) (АФГ) – промежуточного продукта при получении бис-(нитрофуразонил)фуразана (НТФ), который в свою очередь является перспективным плавким компонентом для изготовления мощных взрывчатых составов. В том числе рекомендованы технологические параметры процесса гидрирования п-нитроанилина и бисаминофуразанилфуроксана на отработанных катализаторах. [2].

Для проверки рекомендованных параметров нами была разработана и реализована на практике универсальная технологическая схема гидрирования и восстановительного дебензилирования. По разработанной схеме была организована работа опытного участка с одновременной наработкой 2,6,8,12-тетраацетил-4,10-дигидро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (ТАИВ) и АФГ. По результатам работы опытного участка показано, что в случае одновременного производства ТАИВ и АФГ на универсальной технологической схеме себестоимость производства ТАИВ падает на 5,8% за счёт снижения удельной доли заработной платы и накладных расходов даже с учётом незначительно возросших потерь палладия при использовании отработанного катализатора в новом процессе перед его отправкой на аффинаж. В тоже время себестоимость производства АФГ на отработанном катализаторе восстановительного дебензилирования снижается больше чем на 30%, относительно использования свежего катализатора.

Для мощных взрывчатых составов ПДТ и ПДТ-С с использованием НТФ нами экспериментально были определены их энергетические и детонационные характеристики, а также рассчитаны бронепробитие в 50 мм макете с конической кумулятивной медной облицовкой, радиальное метание по скорости разлёта медной цилиндрической оболочки диаметром 20 мм (методика Т-20) на максимальном радиусе её расширения. С целью более точной оценки бронепробивной способности заряда из мощных взрывчатых составов ПДТ и ПДТ-С с использованием НТФ нами проведено моделирование работы штатного кумулятивного узла с медной конической облицовкой, используемой в серийном изделии. В результате приведённых расчётов показано, что применение взрывчатых составов с использованием НТФ обеспечивает требуемое значение бронепробития на уровне лучших разработанных и внедрённых мощных взрывчатых композиций при существенно возросших показателях технологичности, безопасности использования и переработки.

Список литературы

1. Ильин В.П. Мощные бризантные взрывчатые вещества... / В.П. Ильин, А.А. Меркин, Ю.М. Михайлов // Боеприпасы и спецхимия. – 2020. – № 1. – С. 71–77.
2. Краснов А.И. Использование отработанных катализаторов /А.И. Краснов, Ю.С. Доронкина, В.А. Кашаев, А.А. Меркин, Р.З. Гильманов // Боеприпасы и спецхимия. – 2023. – № 2. – С. 97–103.
3. Малыхин В.В., Разработка методов дебензилирования гексабензилгексаазаизовюрцитана / В.В. Малыхин, А.И. Калашников, С.В. Сысолятин, Г.В. Сакович // Боеприпасы и спецхимия. – 2010. – № 2. – С. 114–118.
4. Меркин А.А. Оптимизация технологических процессов восстановительного дебензилирования ... / А.А. Меркин, Т.И. Видяева, А.И. Краснов // Боеприпасы, XXI век. – 2017. – Специальный выпуск. – С. 276–280.

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ 2-МЕТИЛ-4,6-ПИРИМИДИНДИОНА

Голубкова Ю.М., Карпычева Ю.С., Кондюков И.З., Карпычев Ю.В.

АО «ГосНИИ «Кристалл»

Аннотация: Исследованы альтернативные способы получения 2-метил-4,6-пириимидиндиона (МДОП) конденсацией малонового эфира с ацетамидом и малондиамида с этилацетатом в присутствии щелочных агентов. Проверены литературные методы синтеза МДОП по данным способам. Определены оптимальные параметры проведения реакций.

Ключевые слова: 2-метил-4,6-пириимидиндион, 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, конденсация, ацетамид, этилацетат

STUDY OF ALTERNATIVE TECHNIQUES FOR THE PRODUCTION OF 2-METHYL-4,6-PYRIMIDINEDIONE

Golubkova Y.M., Karpycheva Y.S., Kondyukov Iv.Z., Karpychev Y.V.

JSC "GosNII "Kristall"

Abstract: Alternative techniques for the production of 2-methyl-4,6-pyrimidinedione using condensation of malonic ester with acetamide and malondiamide with ethyl acetate in the presence of alkaline agents have been studied. The authors have tested literature methods of 2-methyl-4,6-pyrimidinedione synthesis according to these techniques. Optimal reaction parameters have been determined.

Keywords: 2-methyl-4,6-pyrimidinedione, 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene, condensation, acetamide, ethyl acetate.

2-метил-4,6-пириимидиндион (4,6-дигидрокси-2-метилпириимидин, метилдиокси-пириимидин, МДОП) используется для получения высокоэнергетического вещества 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7, апрол) и лекарственных субстанций [1].

Известен способ получения МДОП, обеспечивающий по разным источникам выход от 70% [2] до 88% [3] с чистотой более 95%, заключающийся во взаимодействии ацетамидина гидрохлорида с малоновым эфиром и метилатом натрия в среде метанола, с последующей нейтрализацией образовавшейся соли уксусной кислотой (рис. 1).

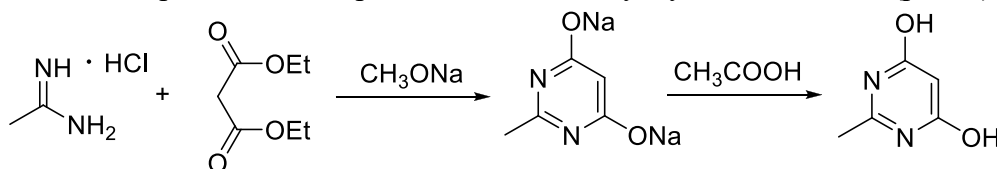


Рис.1. Реакция конденсации ацетамидина гидрохлорида и малонового эфира

Данный метод имеет ряд недостатков:

- использование токсичного в обращении и гидролитически нестабильного ацетамидина гидрохлорида;
- высокая стоимость товарного ацетамидина гидрохлорида;
- выделение в процессе реакции хлороводорода, который обладает высокой коррозионной активностью.

Согласно литературным данным известны еще 2 способа получения МДОП [4,5]:

1. Конденсация малонового эфира и ацетамида в присутствии метилата натрия в среде изопропилового спирта (рис. 2).

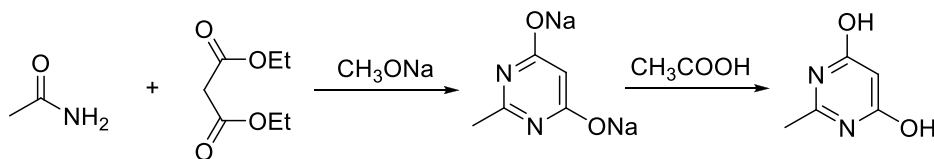


Рис 2. Реакция конденсации малонового эфира с ацетамидом

2. Конденсация малондиамида с этилацетатом в присутствии метилата натрия в среде изопропилового спирта (рис. 3).

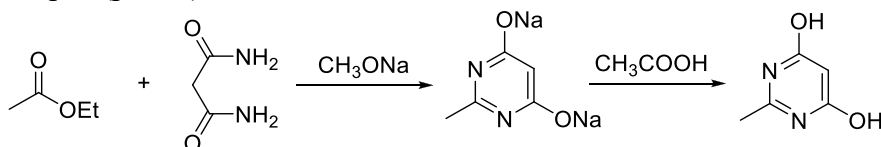


Рис 3. Реакция конденсации малондиамида с этилацетатом

Данные способы представляют практический интерес ввиду малой токсичности и доступности исходных компонентов. Дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния параметров процесса, таких как среда, соотношение реагентов, время реакции и т. д. на выход и качество получаемого МДОП по вышеприведенным способам.

Реакцию конденсации малонового эфира и ацетамида проводили при кипении смеси в среде изопропилового спирта в присутствии в качестве щелочных агентов 30%-ного раствора метилата натрия в метаноле, сухого метилата натрия, изопропилата натрия с последующим растворением осадка в воде и подкислением ледяной уксусной кислотой. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследований по конденсации малонового эфира (МЭ) и ацетамида (АА)

Растворитель	Реагенты		Время реакции	Температура	МДОП		Щелочной агент
	Мол. соотн. МЭ:АА	Мол. соотн. МЭ:AlkNa			Выход, %	Содерж. основного вещества, %	
Метанол	1:4	1:4	4	68	0	—	30%-ный р-р метилата Na в метаноле
ИПС	1:4	1:4	4	80	44,8	88	30%-ный р-р метилата Na в метаноле
ИПС	1:3	1:4	4	82	57,8	95	Метилат Na
ИПС	1:3	1:4	5,5	86	58,9	96	Изопропилат Na
ИПС	1:2	1:4	5,5	86	44,0	96	Изопропилат Na
ИПС	1:3	1:3	5,5	84	58,9	более 99	Изопропилат Na
ИПС	1:3	1:2,5	4	84	54,0	99	Изопропилат Na

Наибольший выход и качество продукта было достигнуто при использовании изопропилата натрия в качестве щелочного агента в среде изопропилового спирта. В результате исследования определено оптимальное молярное соотношение реагентов (опыт 6). При исследовании кинетики реакции образования 2-метил-4,6-дигидроксипиримидина установлено, что оптимальное время проведения реакции составляет 4 часа. Несмотря на то, что при увеличении времени выдержки наблюдается дальнейший рост концентрации промежуточной соли, значительного влияния на выход и качество конечного МДОП это не оказывает.

Результаты исследований по конденсации малондиамида (МДА) и этилацетата (ЭА)

Реагенты		Время реакции, ч	Температура реакции, °С	Выход МДОП, %	Содерж. основного вещества, %	Щелочной агент
Мол. соотн. МДА:ЭА	Мол. соотн. МДА:AlkNa					
1:2	1:3	2	72	33,3	88	30%-ный р-р метилата Na в метаноле
1:2	1:3	2	82	44,0	97	Изопропилат Na
1:3	1:3	2	82	45,4	99	Изопропилат Na
1:4	1:3	2	82	72,3	95	Изопропилат Na
1:5	1:3	2	82	75,4	96	Изопропилат Na

Дальнейшие исследования были направлены на изучение метода получения МДОП из малондиамида и этилацетата в присутствии алкоголята натрия в среде изопропилового спирта [5]. Исследовано влияние таких параметров, как щелочной агент и мольное соотношение реагентов, на выход и качество конечного МДОП. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Наибольший выход и чистота конечного продукта был достигнут при использовании в качестве щелочного агента изопропилата натрия. В ходе исследования определено оптимальное мольное соотношение малондиамид: этилацетат: изопропилат натрия – 1:5:3.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что перспективным для дальнейшей проработки является способ получения МДОП конденсацией малондиамида с этилацетатом в среде изопропилового спирта с использованием в качестве щелочного агента – изопропилата натрия. Данный способ позволяет исключить использование токсичного в обращении и гидролитически нестабильного ацетамидина гидрохлорида, а также является более простым в аппаратном оформлении за счет отсутствия выделения в процессе реакции хлороводорода, требующего использования специального оборудования. Несмотря на то, что выход МДОП по данному способу ниже, чем из ацетамидина гидрохлорида [3] он может оказаться более экономически выгодным за счет более доступных исходных реагентов.

Список литературы

1. Zhou Sh., Xu D., Wang Zh., Zhu Zh., Zha Zh., Fan Y., Su H. An Efficient and Convenient Synthesis of 4,6-Dichloro-2-methyl-5-nitropyrimidine // Asian Journal of Chemistry. – 2004. – Vol. 26. – No. 12. – P. 3559–3561.
2. Czeskis B.A. Synthesis of triple [14C]-labeled moxonidine // J Label Compd Radiopharm. – 2004. – Vol. 47. – P. 699–704.
3. Хисамутдинов Г.Х., Кондюков И.З., Кашаев В.А., Кожуховская Е.Г., Гущина Ю. А., Печенев Ю.Г., Ильин В.П. Разработка опытно-промышленной технологии получения 2-метил-4,6-диоксипиримидина и поиск альтернативных путей его синтеза // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – №12. – С. 126–128.
4. Способ получения 2-метилпиримидин-4,6-(3н,5н)-диона: пат. 2503665 Рос. Федерация. № 2012118179/04; заявл. 03.05.2012; опубл. 10.01.2014, Бюл. № 1. – 5 с.
5. Способ получения 2-метилпиримидин-4,6-(3н,5н)-диона: пат. 2503666 Рос. Федерация. № 2012126468/04; заявл. 25.06.2012; опубл. 10.01.2014, Бюл. № 1. – 5 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КУСКОВ ЗАДАННОЙ ФОРМЫ ИЗ РАСПЛАВА ЭНМ

Мадьякин В.Ф., Праздникова, Т.Н., Тормышев Р.А.

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Аннотация: В статье дан анализ существующих технологий изготовления кусков из расплава ЭНМ. Приведена схема модульной установки наполнения изделий методом кусковой заливки. Представлены исследования процесса получения гранул (кусков) заданной формы из расплава ЭНМ, для точной автоматизированной дозировки и засыпки их в изделие.

Ключевые слова: расплав, энергонасыщенный материал, куски, гранулы

STUDY OF THE PROCESS OF OBTAINING PIECES OF A GIVEN SHAPE FROM THE MELT OF ENM

Madyakin V.F., Prazdnikova, T.N., Tormyshev R.A.

Kazan National Research Technological University

Abstract: The article provides an analysis of existing technologies for manufacturing pieces from the ESM melt. A diagram of a modular installation for filling products using the lump pouring method is given. Research is presented on the process of obtaining granules (pieces) of a given shape from the ESM melt for precise automated dosing and filling them into the product.

Keywords: melt, energy-saturated material, pieces, granules

В настоящее время при наполнении изделий, содержащих энергонасыщенные материалы (ЭНМ) уделяется внимание промышленной безопасности. В связи с этим многие операции длительное время, которые осуществлялись вручную требуют автоматизации технологических потоков и выведение людей из опасных зон. Наиболее актуальным на данном этапе является наполнение изделий крупного калибра методом кусковой заливки. При создании современных модульных заливочных комплексов остро встал вопрос с использованием кусков (гранул) ЭНМ правильной формы, так как затруднено автоматизированное дозирование кусков в изделие.

Под кусками подразумевают твердые тела из ЭНМ определённой формы и размеров. Они выполняют роль внутренних холодильников для отбора теплоты кристаллизации расплава. Доля вводимых в объём заряда кусков ЭНМ зависит от их конфигурации, размеров и порядка загрузки. Количество кусков может колебаться от 45 до 60%.

К литым кускам предъявляются определённые требования. Куски должны иметь мелкокристаллическую структуру или игольчатую структуру в виде вытянутых тонких кристаллов, сечение которых во много раз меньше их длины. Допускаются усадочные раковины до 3 мм.

Размеры кусков зависят от корпуса изделия и рецептуры ЭНМ заряда. Формы кусков влияет на их упаковку в корпусе изделия и, соответственно, на их долю в готовом заряде. Применение кусков одинаковых размеров и форм способствует их равномерной упаковке в корпусе и получению однородной и более качественной структуры заряда.

Для кусковой заливки применяют литые куски. Известны несколько способов изготовления литых кусков: роторный; послойной; порционной; непрерывной; накатки шариков.

Многие из предложенных способов по ряду причин не нашли промышленного применения.

Коллективом авторов разработан автоматизированный заливочный комплекс наполнения изделий методом кусковой заливки (рис. 1).

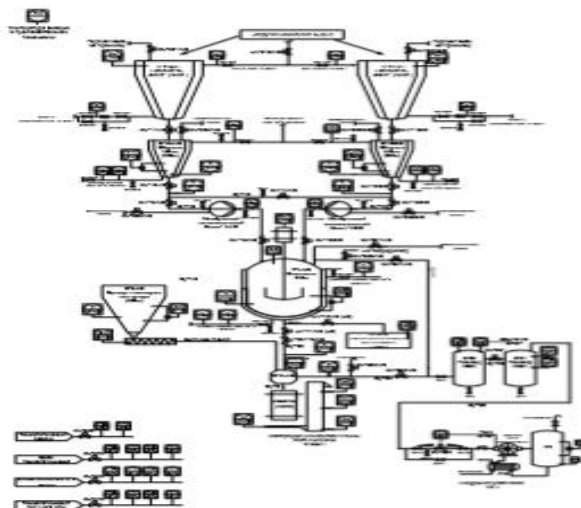


Рис. 1. Модульная установка наполнения изделий методом кусковой заливки

Принятый ручной способ приготовления кусков дроблением отлитых плит ЭНМ применяется до настоящего времени (Рис. 2а).

Возникла необходимость исследования процесса получения гранул (кусков) заданной формы из расплава ЭНМ, для точной автоматизированной дозировки и засыпки их в изделие.

На первом этапе работ была поставлена задача отработать технологию получения кусков из имитатора ЭНМ. На основании анализа литературы и известных решений по рассматриваемым вопросам производили выбор объектов исследований – имитатора ЭНМ, в качестве которого выступает церезин-75 (Рис. 2б). Полученные полусферы из имитирующего состава были хорошего качества, однако для полной картины кристаллизации необходимо на следующем этапе отработать заливку гранул из расплава ЭНМ.



а



б

Рис. 2. Формы кусков(гранул). а) Классические куски ЭНМ; б) Полусферы из церезина

На втором этапе работы была поставлена задача отработать технологию получения гранул из ЭНМ в заливочные формы: алюминия, полипропилена и силикона.

Расплав заливали в форму из полипропилена и алюминия (рис. 3).



а



б

Рис. 3. Гранулы, залитые в полипропиленовые и алюминиевые формы. а) Гранулы ЭНМ; б) Внутренняя структура гранул

Полученные гранулы были плотной упаковки, в целом однородной структуры, в некоторых наблюдалась усадочная раковина на поверхности. Разрез гранул показал, наличие небольшой внутренней усадочной раковины, размером менее 3 мм, что является допустимым. Структура в целом мелкокристаллическая.

Вторая заливочная форма была силиконовая (рис. 4).



а



б

Рис. 4 Гранулы в силиконовой форме. а) Гранулы ЭНМ; б) Внутренняя структура гранул

Гранулы, полученные в силиконовой форме, имели ярко выраженную усадку вблизи поверхности.

Выборочно у полученных гранул была определена плотность гидростатическим методом. Результаты представлены в таблице. После получения гранул была произведена кусковая заливка изделий и также определена их плотность.

Таблица

Плотность гранул и изделий из ЭНМ

Материал формы	Плотность гранул ЭНМ, г/см ³				Плотность средняя, г/см ³
	1	2	3	4	
Алюминий	1,556	1,549	1,561	1,558	1,566
Полипропилен	1,560	1,560	1,598	1,585	1,575
Силикон	1,400	1,377	1,352	1,348	1,369
Изделие	1,595	1,664	1,583	1,566	1,602

Анализ плотностей гранул показал, что изделия, полученные в силиконовых формах, имеют низкую плотность, несмотря на однородность структуры, наблюдаются глубокие осевые усадочные раковины и рыхлость.



Рис. 5. Изделие из ЭНМ, изготовленное методом кусковой заливки, с использованием гранул

В результате выполненной работы можно сделать следующее заключение, что полученные гранулы, залитые в алюминиевые и полипропиленовые формы, дают хороший результат по плотностям, по требованию отрасли должно быть не менее 1,55 г/см³. Гранулы удобны для засыпания в изделия, наличие в них небольшой сосредоточенной усадочной раковины не оказывает существенного влияния на качество изделия в целом.

УДК 678.7

СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ

(1-N-АЛКИЛНИТРАМИНО)МЕТОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ОКСЕТАНОВ

Мухаметшин Т.И.^[a], Виноградов Д.Б.^[b], Булатов П.В.^[b], Петров Е.Ю.^[b], Гриневич Т.В.^[c],
Мухаметова Г.М.^[c]

^aФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

^bФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

^cФГБУН ФИЦ химической физики имени Н.Н. Семенова РАН

Аннотация: С использованием N-хлорметил-N-алкилнитраминол был синтезирован ряд функционализированных (1-N-алкилнитрамино)метоксизамещенных производных оксетана. Структуры соединений были доказаны с помощью ¹H, ¹³C и ИК-спектроскопии, а также элементного анализа C, H и N. На основе отдельных представителей был синтезирован и описан ряд олигомеров.

Ключевые слова: N-алкилнитрамины, оксетаны, метриол, азиды, этерификация, полимеризация

SYNTHESIS OF OLIGOMERS

(1-N-ALKYLNITRAMINO)METHOXYSUBSTITUTED OXETANES

Mukhametshin T.I.^[a], Vinogradov D.B.^[b], Bulatov P.V.^[b], Petrov E.Y.^[b], Grinevich T.V.^[c],
Mukhametova G.M.^[c]

Abstract: A number of functionalized (1-N-alkylnitramino)methoxy-substituted oxetane derivatives have been synthesized using N-chloromethyl-N-alkylnitramines. The compounds were characterized using ¹H, ¹³C and IR spectroscopy as well as elemental analysis of C, H, and N. Based on individual representatives, a number of oligomers were synthesized and described to initially evaluate their potential.

Keywords: N-alkylnitramines, oxetanes, metriol, azides, etherification, cyclization, polymerisation.

Введение

Полимеры с низкой вязкостью нашли своё применение в различных областях промышленности. В настоящее время повышается интерес к разработке способов получения олигомеров оксетанов, которые содержат различные функциональные группы. Это обусловлено возможностью их использования в синтезе термоэластопластов. В этом ключе наибольший интерес представляют полимеры и олигомеры, которые либо содержат значимое количество активного кислорода, либо обладают положительной энтальпией образования: 3-нитроксиметил-3-метилоксетан (НИММО), 3-азидометил-3-метилоксетан (АММО), 3,3-бис-(азидометил)оксетан (БАМО) [1]. Кислородсодержащие малые циклы довольно легко образуют сложные полиэфиры благодаря напряженной структуре молекулы.

В рамках данной работы были отмечены преимущества различных сложных полиэфиров, содержащих нитраминные группы [2]. К ним относятся оптимальная вязкость, высокие химическая и термическая стабильности, низкая токсичность. В ходе ряда исследований было показано, что экспериментальные образцы обладали высокими физико-механическими свойствами, более высокой термостойкостью (температура разложения составляет 245 °C) и температурой стеклования менее минус 20°C [3].

Синтез (1-N-алкилнитрамино)метоксизамещенных оксетанов и их олигомеров открывает новые возможности для расширения знаний о ранее неизвестных функционально замещённых мономеров и полимерах. Таким образом, это может помочь решить ряд проблем, связанных с вопросами кристалличности и низкими температурами стеклования оксетановых полимеров, таких как поли-БАМО, сополимеры БАМО-АММО, поли-БНМО и других.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{14}N были записаны в DMSO- d_6 и CDCl_3 на спектрометре Bruker AVANCE AM300. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Bruker-Alpha (таблетки KBr). Фазовые переходы сополимеров анализировали с помощью прибора MettlerToledo DSC 823e со скоростью нагрева 10°C/мин в диапазоне от -70 до +350°C. Молекулярную массу полимера определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе «Стаер-М».

Практическая часть

В соответствии с разработанным методом синтеза функционально замещенных 2-нитро-4-оксаалканов, 2-нитраза-4-окса-5-(хлорметил)гексанилацетат 2a был получен с высокими выходами в результате взаимодействия 1-хлор-2-нитразапропана 1 с 1-хлор-2-гидроксипропилацетатом в кипящем дихлорэтано. 3-(N-метилнитрамино)метоксиоксетан 3a был получен из ацетата ГММО с выходом – 45 % (рис. 1).

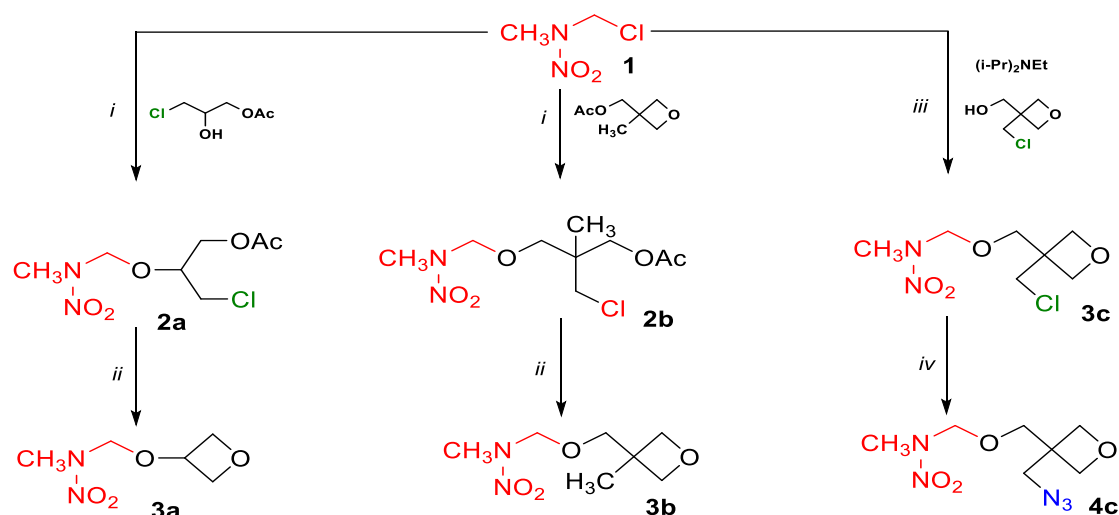


Рис. 1. Схема синтеза исходных компонентов.

Реагенты и условия: i, Дихлорэтан, кипячение с обр. холодильником, 21 ч; ii, NaOH, H₂O, кипячение с обр. холодильником, 3 ч (для 3a), Bu₄NBr, 5 ч (для 3b); iii, толуол, (i-Pr)₂NEt, кипячение с обр. холодильником, 2 ч; iv, NaN₃/Bu₄NBr/H₂O, кипячение с обр. холодильником, 17 ч

Серия была расширена азидными производными: 3-(N-метилнитрамино)-метокси-3-азидометил оксетан (4c), выход – 80%.

Обсуждение результатов

Для подтверждения доступности олигомеров на основе (1-N-алкилнитрамино)метоксизамещенных оксетанов и оценки их потенциала были выбраны легко перегоняемые представители (3a, 3b). Схема синтеза олигомеров представлена на рис. 2.

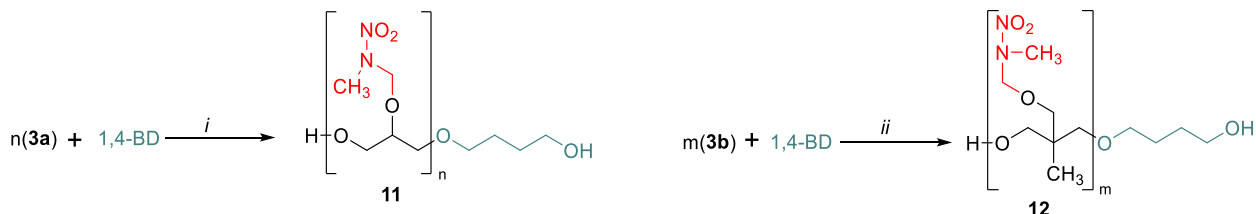


Рис. 2. Схема синтеза олигомеров. Реагенты и условия: i, Дихлорметан, BF₃OEt₂, 27,9 °C, n = 11, перемешивание; ii, DCM, BF₃OEt₂, 27,5 °C, m = 9, перемешивание

Таблица 1

Идентификация структуры (1-N-алкилнитрамино) метоксизамещенных олигомеров

Индекс соединения	Результаты ИК и ЯМР спектроскопии
11	ИК, ν, см ⁻¹ : 1026 (C-O-C), 1093 (C-O-C), 1299 (NNO ₂), 1465 (CH ₃), 1532 (NNO ₂ asym.), 3454 (OH); ¹ H NMR: 1,54; 3,30–3,40; 3,44; 3,81; 3,90; 4,12; 4,79; 4,88; 5,15; 5,18; 5,28; 5,31; ¹³ C NMR: δ 25,68; 25,82; 37,32; 37,62; 66,02; 67,52; 70,94; 71,14; 72,80; 73,83; 77,31; 79,82; 80,17; 80,47. ¹⁴ N NMR -28,15
12	ИК, ν, см ⁻¹ : 1039 (C-O-C), 1103 (C-O-C), 1299 (NNO ₂), 1460 (CH ₃), 1537 (NNO ₂ asym.), 3476 (OH); ¹ H NMR: 0,80; 0,86; 1,53; 3,00–3,40; 3,44; 3,67; 3,71; 3,79; 4,55; 4,64; 4,77; 5,15; ¹³ C NMR: 16,93; 17,31; 17,81; 34,94; 40,82; 67,35; 72,20; 73,52; 80,52; ¹⁴ N NMR: -28,25.

Подтверждение структуры полученных олигомеров дано в табл. 1.

Исследование олигомеров методом геляпроникающей хроматографии показало, что олигомеры имеют широкое молекулярно-массовое распределение. Наряду с линейными

олигомерами с молекулярной массой (M_p) около 2570 (11) и 3371 (12), в обоих случаях также имеется значительное количество циклических тетрамеров. Предполагаемый механизм полимеризации является цвиттерионным.

Характеристики этих олигомеров представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства (1-N-алкилнитрамино)метоксизамещенных олигомеров

Индекс соединения	M_n (теор.), г/моль	M_n , Da	M_w , Da	M_p , Da	M_z/M_w	$[\eta]$, дл/г	d_{20}^{20} , г/см ³	$T_{ст.}$, °C	[N], %	ΔH_f (расч.), кДж·моль ⁻¹
11	1873,7	427	3377	2570	3,46	0,075	1,1195	-48,3	16,45	-37,5
12	1801,9	4553	11698	3371	2,11	0,082	1,1264	-41,4	13,99	46,7

Температура стеклования олигомеров находится на уровне ниже минус 40 °C. Значения $T_{ст.}$ для олигомера 11 составляли минус 48,3 °C и 41,4 °C для олигомера 12, соответственно. Это открывает хорошие перспективы для их использования и переработки.

Заключение

Таким образом, были разработаны удобные методы синтеза широкого спектра новых производных 1-N-алкилнитраминометоксизамещенного оксетанов. Установлено, что соединения обладают высокой термической стабильностью, что подтверждено методами ТГА и ДСК-анализа.

На основе отдельных представителей (1-N-алкилнитрамино)-метоксизамещенных оксетанов была показана доступность этих соединений для синтеза олигоэфиров. Доказана аморфная структура и высокая термическая стабильность олигомеров. Низкие температуры стеклования и присутствие большего количества кислорода как в полимерных цепях, так и в боковых группах олигомеров делают их перспективными для последующего применения.

Список литературы

1. Lysien K., Stolarczyk A., Jarosz T. Energetic Polyoxetanes as High-Performance Binders for Energetic Composites: A Critical Review // *Polymers*. – 2022. – No 14. – P. 4651.
2. Energetic Polymers and Process for Preparation Thereof. Патент WO 1993013051A1 / E.F. Rothgery [и др.], опубли. 1993.
3. Hwang K., Mun H., Jung J.Y., Cho H.L., Kim S.J., Min B.S., Jeon H.B., Kim W. Nitramine-Group-Containing Energetic Prepolymer: Synthesis, and Its Properties as a Binder for Propellant // *Polymers*. – 2019. – No 11. – P. 1966.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МОДУЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЭНМ

Мадыкин В.Ф., Праздникова, Т.Н., Садыкова Д.И.

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Аннотация: В статье представлена возможность производить переработку ЭНМ на модульных унифицированных комплексах. Приведен универсальный базовый модуль переработки ЭНМ, полной заводской готовности. Разработана установка технологического сопровождения, необходимая для отработки режимов переработки ЭНМ.

Ключевые слова: модуль, технологическое сопровождение, переработка, энергонасыщенных материал

PROSPECTIVE MODULAR COMPLEXES FOR PROCESSING ESM

Madyakin V.F., Prazdnikova, T.N., Sadykova D.I.

Kazan National Research Technological University

Abstract: The article presents the possibility of ESM processing on modular unified complexes. A universal basic module for ESM processing is presented, completely ready for operation in factory conditions. A technological support unit is developed, necessary for working out the ESM processing modes.

Keywords: module, technological support, processing, energy-saturated material

В УПК КНИТУ учитывая необходимость перехода от экстенсивного ведения промышленного производства на интенсивное, был спроектирован универсальный базовый модуль переработки ЭНМ, позволяющий проводить широкий спектр технологических операций с полностью автоматизированным управлением технологическими процессами и возможностью использования как в оборонной, так и в гражданской промышленности.

Модули выпускаются в полной заводской готовности с универсальными соединительными системами, позволяющими осуществлять быструю сборку систем жизнеобеспечения установки.

Модуль может работать автономно, а можно собирать из них технологические линии и производства. Модуль обладает полностью автоматизированной информативной системой управления, обеспечивающей быстрый переход работы модуля на новую технологию и с новым технологическим инструментом (рис. 1).

Система управления модуля позволяет объединять модули в единую систему управления технологическим процессом, способную не только анализировать, контролировать и управлять выполнением технологического процесса, но и вести учет потребности в сырье и материалах, с оформлением заявки на склады, при необходимости вызвать ремонтные службы, интегрироваться с автоматизированными системами общим управлением производства, передавать данные в экономические службы и бухгалтерию.

При разработке и модернизации тех. модулей непрерывно и максимально используются все новые инновационные технологии в разработке конструкционных материалов, приборостроении и автоматизации тех. процессов.



Рис. 1. Универсальный базовый модуль переработки ЭНМ, полной заводской готовности

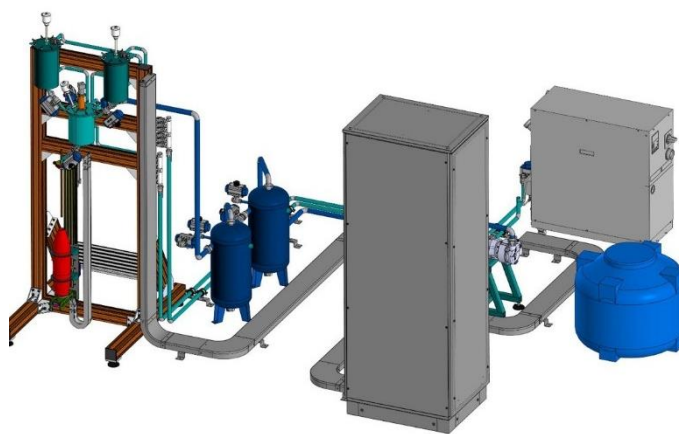


Рис. 2. Установка технологического сопровождения

Параллельно с изготовлением оборонным варианта модуля, ведется разработка аналогичного модуля, предназначенного для гражданской продукции. Максимальная унификация оборудования приборов и системы управления малотоннажного модуля для военной и гражданской промышленности позволит монтировать универсальные производства. Универсальный модуль оснащен системой перемещения на пневмоподушках.

Разработанный Универсальный базовый модуль (УБМ) был спроектирован для осуществления процесса сушки ЭНМ, получаемых по водно-эмульсионной технологии. УМБ обеспечивает уменьшение времени сушки в пять раз, по сравнению с существующей технологией и снижает опасность ведения технологического процесса. Сушка кристаллического ЭНМ с влажности 10,0% до 0,1% осуществлялась в 2,5 раза быстрее, при более низкой температуре.

Для внедрения универсальных базовых модулей переработки ЭНМ в производство необходима отработка технологических процессов, с этой целью была разработана установка технологического сопровождения. В настоящее время самым востребованным методом наполнения изделий является заливка. В связи с этим был разработан технологический модуль для наполнения изделий методом заливки (рис. 2).

Установка технологического сопровождения состоит из следующих блоков: управления, нагрева, вакуумирования, подачи теплоносителя, смешения, транспортировки изделия, заливки.

В рубашку плавителя и смесителя подается теплоноситель. В плавитель загружают ЭНМ, расплав самотеком сливается в смеситель. Корпуса изделий транспортируются на позицию заливки, подстыковываясь к заливочной головке, вакуумируются и осуществляется наполнение корпуса.

Итогом завершения работы является, разработка и изготовление установки технологического сопровождения. В настоящее время установка готовится к вводу в эксплуатацию.

РЕАКЦИИ НА ОСНОВЕ 2,6-ДИХЛОР-3-НИТРОПИРИДИНА*Ситдикова А.Ш., Сибгатуллина Д.Р., Гильманов Р.З., Ахтямова З.Г.*

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Аннотация: В данной статье рассмотрены реакции 2,6-дихлор-3-нитропиридина с нуклеофилами. Установлена неоднозначность процесса азидирования: реакцию не удаётся остановить на монозамещении атома галогена, даже в случае использования одного моля азид натрия.

Ключевые слова: 2,6-дихлор-3-нитропиридин, монозамещение, реакция азидирования, нитрование

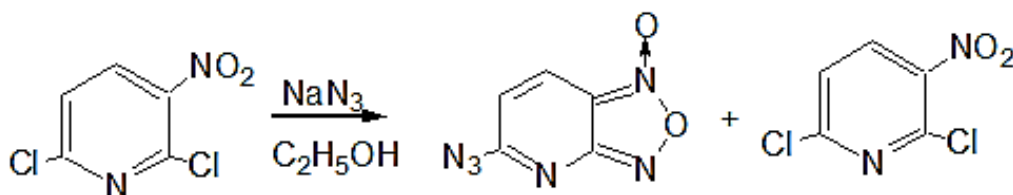
REACTIONS BASED ON 2,6-DICHLORO-3-NITROPYRIDINE*Sitdikova A.Sh., Sibgatullina D.R., Gilmanov R.Z., Akhtyamova Z.G.*

Kazan National Research Technological University

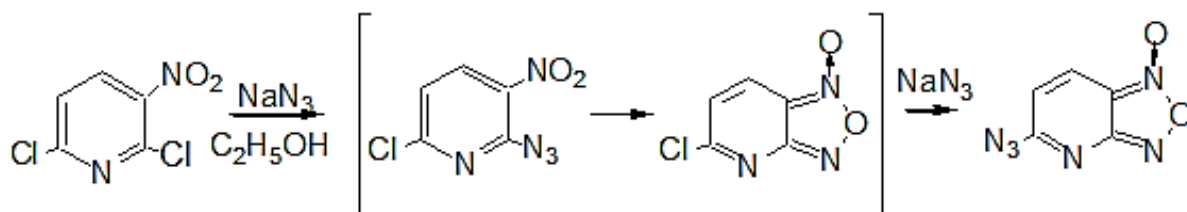
Abstract: This article examines reactions of 2,6-dichloro-3-nitropyridine with nucleophiles. The ambiguity of the azidation process is established: the reaction cannot be stopped at the monosubstitution of the halogen atom, even when using one mole of sodium azide.

Keywords: 2,6-dichloro-3-nitropyridine, monosubstitution, azidation reaction, nitration

Реакция 2,6-дихлор-3-нитропиридина с нуклеофилами проходит по двум атомам галогена [1]. Эти данные требовали дальнейшего изучения процесса. Анализ продуктов реакции и тонкослойная хроматография, показывают наличие двух веществ – исходного 2,6-дихлор-3-нитропиридина (R_f 0,83) и продукта реакции (R_f 0,6 – хлороформ). Элементный анализ последнего продукта соответствует 6-азидо-[2,3-с]-пиридофуроксану. ИК-спектр подтверждает наличие фуроксанового фрагмента и отсутствие нитрогруппы. Это же соединение образуется при действии двух молей азид натрия на моль 3-нитро-2,6-дихлорпиридина:



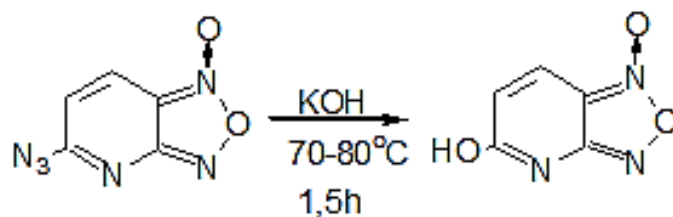
Такую большую активность хлора шестого положения, на наш взгляд, можно объяснить следующим: после замены хлора второго положения на азидо-группу, параллельно, происходит образование фуроксанового цикла и атом хлора в [2,3-с]-фуроксано-6-хлорпиридине становится подвижнее, чем хлор, 6-го положения 3-нитро-2,6-дихлорпиридина. Это подтверждается присутствием в реакционной массе исходного 2,6-дихлор-3-нитропиридина. Всю последовательность превращений можно представить следующей схемой:



Выход продукта азидирования двумя молями азидата натрия составил 79%. Установлено, что 6-азидо-[2,3-с]-пиридофуроксан неустойчив к длительному хранению на воздухе, что проявляется в изменении со временем, его температуры плавления. Начальная температура плавления соединения равна 78–79 °С. После 48 часов, значение температуры плавления 6-азидо-[2,3-с]-пиридофуроксана становится равной 135–137 °С. Элементный анализ подтверждает соответствие искомой структуре.

В ИК-спектре 6-азидо-[2,3-с]-пиридофуроксана, с $T_{\text{пл}}$ 78–79 °С, присутствует азидная группа в линейной форме, которая соответствует области поглощения 2140 см^{-1} . Продукт с $T_{\text{пл}}$ 135–137 °С представляет [1,2-d]-тетразоло-[2,3-с]-пиридофуроксан. В его ИК-спектре отсутствует полоса поглощения азидной группы, а проявляется полоса поглощения в области 1636 см^{-1} , которая принадлежит тетразольному кольцу молекулы пиридофуроксана.

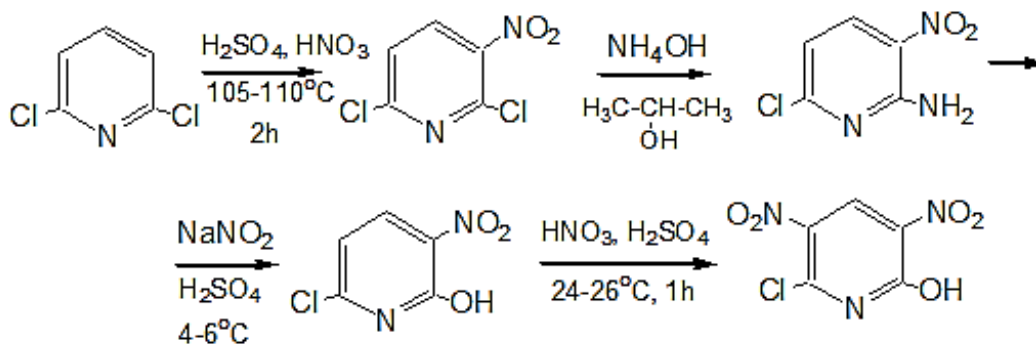
Были изучены химические свойства 6-азидо-[2,3-с]-пиридофуроксана. При обработке 6-азидо-[2,3-с]-пиридофуроксана водной щелочью, удалось заместить азидогруппу на гидроксил и получить 6-гидрокси-[2,3-с]-пиридофуроксан.



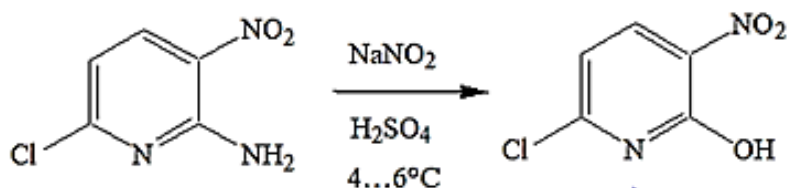
6-Азидо-[2,3-с]-пиридофуроксан суспензировали в воде и приливали водный раствор гидроксида калия. Полученную соль выдерживали при температуре 70–80 °С один час. Массу охлаждали, подкисляли соляной кислотой и выделяли 6-гидрокси-[2,3-с]-пиридофуроксан. Полученный продукт представляет собой кристаллическое вещество коричневого цвета с $T_{\text{пл}}$ 123–125 °С. Выход составил 40%.

Далее нами было изучено нитрование 6-гидрокси-[2,3-с]-пиридофуроксана. Для нитрования использовались серно-азотная смесь и крепкая азотная кислота. Нитрование проводили при температуре 20–50 °С. Ни в одном случае, выделить продукт нитрования не удалось. По-видимому, гидросинитрофуроксан, обладает значительной реакционной способностью и лабилен в этих средах.

Для синтеза в дальнейшем продукта нитрования 6-гидрокси-[2,3-с]-пиридофуроксана была намечена следующая схема превращений:



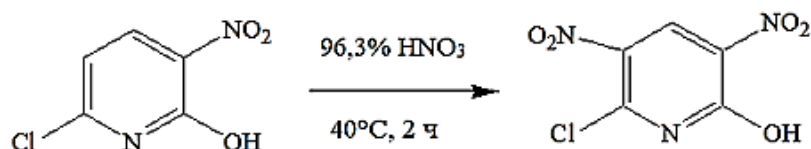
Диазотированием 2-амино-3-нитро-6-хлорпиридина в среде серной кислоты был получен 2-гидрокси-3-нитро-6-хлорпиридин, структура которого доказана элементным анализом и ИК спектром.



Чистота доказана методом ТСХ (элюент гексан:хлороформ в соотношении 2:4, $R_f = 0,44$). 2-Гидрокси-3-нитро-6-хлорпиридин имеет $T_{пл}$ 175–176 °С (с разл.)

В ИК-спектре 2-гидрокси-3-нитро-6-хлорпиридина присутствует полоса поглощения в области 3443 см^{-1} , которая соответствует ОН-группе; полосы 1338 ; 1564 см^{-1} – нитрогруппе; полоса 761 см^{-1} – атому хлора.

Нитрование 2-гидрокси-3-нитро-6-хлорпиридина 96%-ой азотной кислотой при температуре 40 °С в течение 2 часов, приводит к получению 2-гидрокси-3,5-динитро-6-хлорпиридина с выходом 42%.



2-Гидрокси-3,5-динитро-6-хлорпиридин представляет собой желтое кристаллическое вещество, плавящееся при температуре 66-67 °С. Азидирование субстрата и циклизация в фуроксан изучается.

Список литературы

1. Гильманов Р.З., Хайрутдинов Ф.Г., Снигирева О.А., Никитин В.Г., Ситдикова А.Ш. Синтез и изучение свойств пиридофуроксанов // Вестник Казанского технологического университета / Казань: Изд-во КНИТУ, 2020. – Т. 23, №6. – С. 7–9.

ЦИКЛОПРОПАНСОДЕРЖАЩИЕ НИТРОЭФИРЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Сайгин Д.И., Кучуров И.В., Жарков М.Н., Муравьев Н.В., Пивкина А.Н., Злотин С.Г.

ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

ФГЮУН ФИЦ химической физики имени Н.Н. Семенова РАН

Аннотация: В работе рассматривается получение и исследуются свойства новых нитроэфиров, содержащих циклопропановый фрагмент. Обозначена перспектива использования полученных соединений в качестве энергоемких компонентов и лекарственных препаратов.

Ключевые слова: нитроэфиры, нитрование, производные циклопропана, энергоемкие соединения

CYCLOPROPANE-BASED NITROESTERS: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Saigin D.I., Kuchurov I.V., Zharkov M.N., Muravyev N.V., Pivkina A.N., Zlotin S.G.

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS

N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics of the RAS

Abstract: In the course of study novel nitro esters containing a cyclopropane fragment have been synthesized and their properties have been characterized. The potential applications of these compounds as high-energy components and pharmaceuticals are highlighted.

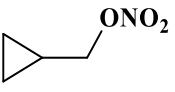
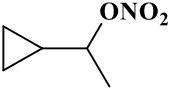
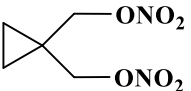
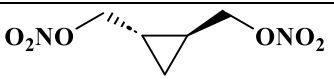
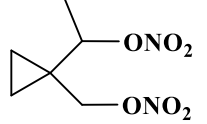
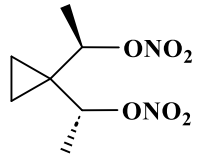
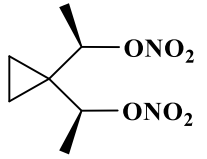
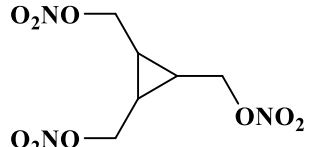
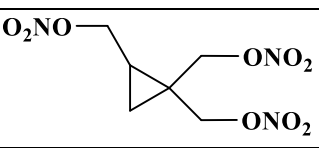
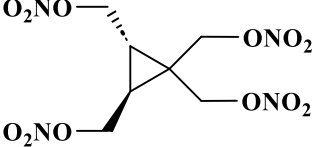
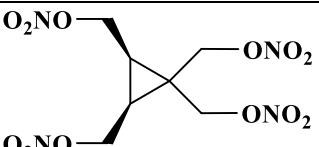
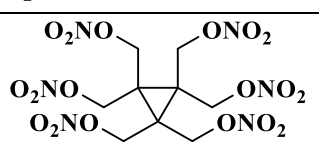
Keywords: nitro esters, nitration, cyclopropane derivatives, energetic compounds

Введение

В последние годы активно развивается концепция создания гибридных молекулярных структур, содержащих несколько различных функциональных групп или фрагментов. При грамотном подборе фрагментов можно добиться не только комбинирования характеристик, но также усиления положительных и нивелирования нежелательных свойств конечного материала. Одной из функциональных групп, обладающих ценными свойствами для конечных материалов, является нитроэфирная группа (ONO_2). Так, органические нитроэфиры, являются важным классом органических соединений, представители которого используются в качестве ключевых компонентов энергоёмких материалов оборонного и коммерческого назначения [1]. Другой важной областью применения нитроэфиров является медицина. Так, уже почти 140 лет нитроглицерин [2] и другие нитраты, такие как пентаэритриттетранитрат и динитрат изосорбида успешно применяются в терапии сердечно-сосудистых заболеваний, в том числе стенокардии, инфаркта миокарда, острой сердечной недостаточности [3].

Другими соединениями, имеющими схожие области применения, являются циклопропан и его производные. Циклопропановый фрагмент входит в состав многих лекарственных препаратов [4], в том числе для лечения раковых, респираторных и сердечно-сосудистых заболеваний, расстройств нервной системы, эндокринных и метаболических расстройств, кожных заболеваний. Так же циклопропан является основой высоко-энергетического углеводородного синтетического топлива «синтин», применяющегося в ракетной технике.

Энергетические характеристики некоторых образцов

Соединение		Выход, %	ρ , г/см ³	ΔH_f , кДж/моль	T_m , °C	T_{dec} , °C	IS, Дж	FS, Н	D, км/с
	2a	87	1,13	-73	-	195	<1	-	5,6
	2b	85	1,09	-111	-	88	-	-	5,3
	2c	64	1,36	-178	18	188	<1	-	6,6
	2d	55	1,37	-176	-	196	<1	-	6,6
	2e	67	1,31	-164	-12	194	<1	-	6,7
	2f	73	-	-211	17	125	1,5	-	6,3
	2g	67	1,27	-245	-	123	6	-	6,1
	2h	65	1,40	-320	47	118	75	160	6,4
	2i	65	1,58	-348	38	184	20	160	7,4
	2j	58	1,54	-360	74	184	23	160	7,3
	2k	70	1,63	-466	78	190	7	60	7,7
	2l	66	1,66	-461	72	188	2	100	7,8
	2m	80	1,68	-677	172	159	3	80	8,0

Таким образом, целью данной работы является получение и исследование свойств новых нитроэфиров, содержащих циклопропановый фрагмент, которые могут быть использованы как энергоемкие компоненты и лекарственные препараты.

Обсуждение результатов

Синтез целевых нитроэфиров включал несколько стадий. Вначале получали сложные эфиры кислот с циклопропановым фрагментом, которые затем в присутствии LiAlH_4 восстанавливали до соответствующих спиртов. Последние вводили в реакции нитрования в присутствии N_2O_5 в качестве нитрующего агента в среде сжиженного 1,1,1,2-тетрафторэтана (ТФЭ) (рис. 1).

Структура полученных нитроэфиров подтверждена методами спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{14}N , HRMS (ESI), а также РСА. Для полученных продуктов были определены экспериментальные значения плотности, энтальпии образования, температуры плавления, температуры разложения, чувствительности к удару и трению, импульса детонации.

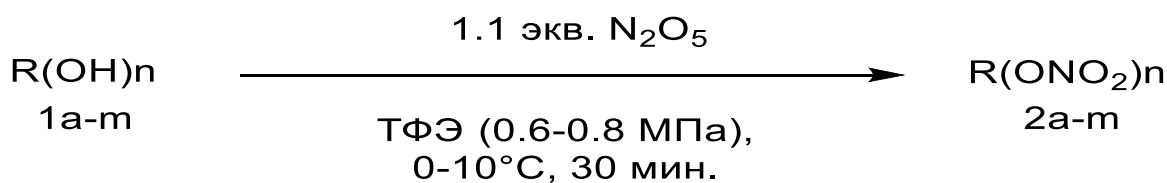


Рис. 1. Нитрование спиртов в среде сжиженного ТФЭ

Выводы

Был получен ряд нитроэфиров, содержащих циклопропановый фрагмент. Показано, что при значениях плотности и импульса детонации, близких к значениям нитроглицерина и пентаэритриттетранитрата, некоторые из исследуемых соединений обладают более высокой температурой разложения и меньшими значениями чувствительности к удару и трению.

Список литературы

1. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ: учебное пособие / Е.Ю. Орлова. – Л.: Химия, 1981. – С. 263–294.
2. Жуков Б.П. Энергетические конденсированные системы. – М.: Общество с ограниченной ответственностью Изд-во «Янус-К», 2000.
3. Murrell W. Nitro-glycerine as a remedy for angina pectoris. // The Lancet. – 1879. – No 113. – P. 225–227.
4. Аляутдин Р.Н. Современные лекарства – М.: Общество с ограниченной ответственностью Изд-во АСТ, 2017. – С. 21–67.

**УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АЛКИЛНИТРАМИНОВ**

Шереметев А.Б.

Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

Аннотация: Представлен обзор последних разработок по конструированию и использованию функционализированных алкилнитраминаов.

Ключевые слова: нитраминаы, функционализация, реакционная способность

**ADVANCES IN THE SYNTHESIS AND USE OF FUNCTIONALIZED ALKYL
NITRAMINES**

Sheremetev A.B.

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS

Abstract: An overview of the latest developments in the design and use of functionalized alkyl nitramines is presented.

Keywords: nitramines, functionalization, reactivity

Нитраминогруппа является ключевой эксплозофорной группой, входящей в структуру наиболее важных энергоемких соединений. Больших успехов удалось достичь в исследованиях циклических и каркасных нитраминаов, которые обычно получают нитролизом соответствующих циклических аминов. В то же время, химия линейных алифатических нитраминаов изучена гораздо хуже. Это обусловлено нехваткой эффективных синтетических методов для создания этих соединений, а также отсутствие доступных функционализированных нитраминаов, которые могли бы использоваться как строительные блоки для конструирования целевых соединений.

Для устранения этого недостатка нами была инициирована работа по разработке практических и потенциально масштабируемых общих подходов для получения линейных функционализированных нитраминаов.

В докладе дан обзор исследований коллектива Лаборатории энергонасыщенных мономеров и полимеров ИОХ РАН (№ 20) по разработке методов синтеза функциональных нитраминаов и их использованию, в первую очередь, для получения высокомолекулярных соединений.

СЖИЖЕННЫЕ ГАЗЫ КАК СРЕДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ

Кучуров И.В., Жарков М.Н., Фоменков И.В., Злотин С.Г.

ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

Аннотация: В докладе представлены результаты исследований в области синтеза и модификации высокоэнергетических материалов в среде сжиженных газов. Рассмотрены вопросы получения представителей основных классов нитросоединений в среде сжиженного диоксида углерода и 1,1,1,2-тетрафторэтана, а также микро- и наноразмерных форм энергоемких соединений и их композитов.

Ключевые слова: высокоэнергетические материалы, нитрование, сжиженные газы

COMPRESSED GASES AS A MEDIUM FOR ENERGETIC MATERIALS PRODUCTION

Kuchurov I.V., Zharkov M.N., Fomenkov I.V., Zlotin S.G.

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS

Abstract: The preparation of nitro compounds as well as micro- and nanosized forms of high-energy materials in compressed carbon dioxide and 1,1,1,2-tetrafluoroethane are considered.

Keywords: high-energy materials, nitration, compressed gases

Постоянно возрастающий уровень загрязнения окружающей среды приводит к усилению контроля над химическими производствами с целью уменьшения количества вредных выбросов и утилизации образующихся отходов. В значительной степени это относится к производствам высокоэнергетических материалов (ВЭМ), включающим стадии нитрования и другие «грязные» химические и технологические процессы. Одним из путей совершенствования процессов получения ВЭМ является использование альтернативных типов растворителей, которые, в отличие от большинства традиционных органических растворителей, не являются прямыми загрязнителями окружающей среды и не токсичны для человека. Среди альтернативных растворителей сжиженные газы, в том числе в сверхкритическом состоянии (сверхкритические флюиды, СКФ), привлекают к себе все большее внимание, поскольку обладают рядом важных для специальной химии свойств. Так, диоксид углерода, наиболее используемый на практике в качестве реакционной среды газ, не горюч, устойчив к действию сильных окислителей, к числу которых принадлежит большинство нитрующих агентов. Высокий коэффициент диффузии позволяет использовать его для нитрования плохо растворимых в нем соединений, в частности, полимеров. Наконец, благодаря высокой теплоемкости (C_p 130,3 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ при 20 °С и давлении 8,0 МПа, для дихлорметана C_p 102,3 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ 20 °С), превышающей теплоемкость органических растворителей, он способен эффективно отводить тепло из зоны экзотермической реакции и таким образом уменьшать взрывоопасность процессов. Низшие фторуглеродороды, в частности 1,1,1,2-тетрафторэтан (CF₃CH₂F, ТФЭ, R134a), как и диоксид углерода,

практически не токсичен. При этом он имеет меньшее давление насыщенного пара (0,57 МПа при 20 °С) и поэтому может быть переведен в жидкое и сверхкритическое агрегатное состояние при значительно меньших давлениях, чем диоксид углерода.

Нами предложены новые методы нитрования спиртов, аминов и их производных под действием N_2O_5 в среде сжиженного диоксида углерода и ТФЭ. Выходы продуктов не уступают, а в некоторых случаях превосходят, достигнутым традиционными методами.

Разработан простой и эффективный способ равномерного покрытия ВЭМ полимерными пленками, основанный на осаждении полимера из органического раствора на поверхность частиц с помощью сверхкритического диоксида углерода. Полученные композиты обладают более высокой сыпучестью и значительно более низкой чувствительностью к удару и трению при сохранении энергетических характеристик.

Методом SAS с использованием сверхкритического CO_2 в качестве анти-растворителя были получены наноразмерные частицы нитроцеллюлозы и различные композиты на ее основе, отличающиеся от известных материалов меньшей чувствительностью к трению и более высокой скоростью горения при сохранении термической стабильности. Полученные результаты можно использовать для создания новых составов на основе НЦ, характеризующихся лучшими энергетическими и эксплуатационными свойствами.

Разработан оригинальный способ получения микроразмерных частиц наиболее энергетически выгодной ϵ -модификации гексанитрогексаазаизовюрцитана, включающий применение ТФЭ в качестве анти-растворителя (метод GAS).

Разработанные методы синтеза и модификации высокоэнергетических материалов в среде сжиженных газов отличаются от известных меньшей взрыво- и пожароопасностью и значительно лучшими экологическими характеристиками, и могут быть применены для получения практически важных энергоемких составов.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ВОЗМОЖНОСТЬ СЕЛЕКТИВНОГО НИТРОВАНИЯ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ

Лукьянова А.А., Ворожейкин М.И., Бороздин И.А., Даровских А.В., Михайлов Ю.М.
ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

Аннотация: Исследовано влияние условий синтеза на процесс нитрования α -, β - и γ -циклодекстринов. Установлено, что при увеличении времени выдержки содержание азота в образующихся продуктах возрастает, а при одинаковых значениях модуля, температуры и времени процесса влияние концентрации применяемого водного раствора азотной кислоты носит практически линейный характер. Найдено, что с понижением температуры – процентное содержание азота снижается, что объясняется снижением скорости реакции нитрования.

Ключевые слова: циклодекстрин, нитрование, первичные гидроксильные группы

INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE POSSIBILITY OF SELECTIVE NITRATION OF CYCLODEXTRINS

Lukyanova A.A., Vorozheikin M.I., Borozdin I.A., Darovskikh A.V., Mikhailov Yu.M.
Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS

Abstract: The influence of synthesis conditions on the nitration process of α , β and γ cyclodextrins was studied. It was investigated that with an increase in the holding time, the nitrogen content in the formed products increases, and with the same values of the module, temperature and process time, the influence of the concentration of the used aqueous nitric acid solution is almost linear. It was found that with a decrease in temperature, the percentage of nitrogen decreases, which is explained by a decrease in the rate of the nitration reaction.

Keywords: cyclodextrin, nitration, primary hydroxyl groups

Циклодекстрины (ЦД) представляют собой регулярно построенные циклические олигосахариды, в которых 6, 7 или 8 остатков D-глюкопиранозы соединены α -1–4-гликозидными связями, α -, β - и γ -циклодекстрины соответственно [1]. Молекулы циклодекстринов содержат один набор первичных гидроксильных групп при C⁶ (на «узкой» стороне циклодекстринового каркаса) и два набора вторичных – при C² и C³ (на «широкой» стороне циклодекстринового каркаса).

Ранее в работах были подробно рассмотрены условия получения НЦД, с преимущественно высокой (до 100%) средней степенью замещения гидроксильных групп [2]. Вместе с тем, различия в реакционной способности первичных и вторичных гидроксильных групп позволяют проводить селективную модификацию ЦД, в частности осуществлять замещение только первичных гидроксильных групп [3].

Для установления возможности проведения селективного замещения первичных гидроксильных групп в молекулах ЦД на нитратные было исследовано влияние условий проведения процесса нитрования, а именно модуля нитрования, концентрации азотной кислоты, времени и температуры.

В ходе проведенных исследований найдено, что при увеличении времени выдержки и концентрации водного раствора азотной кислоты содержание азота в образующихся продуктах возрастает (рис. 2).

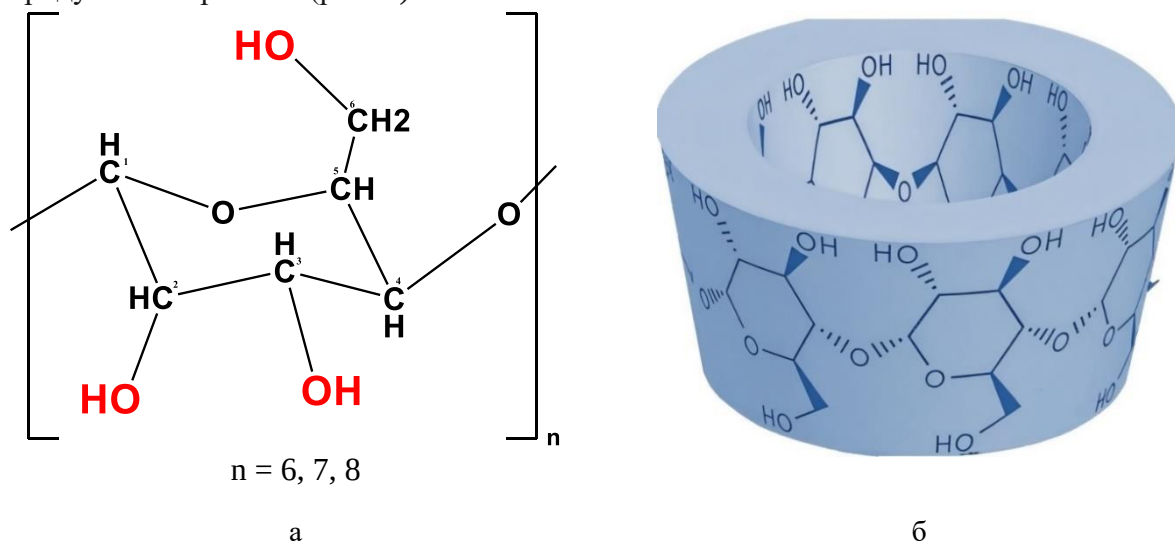
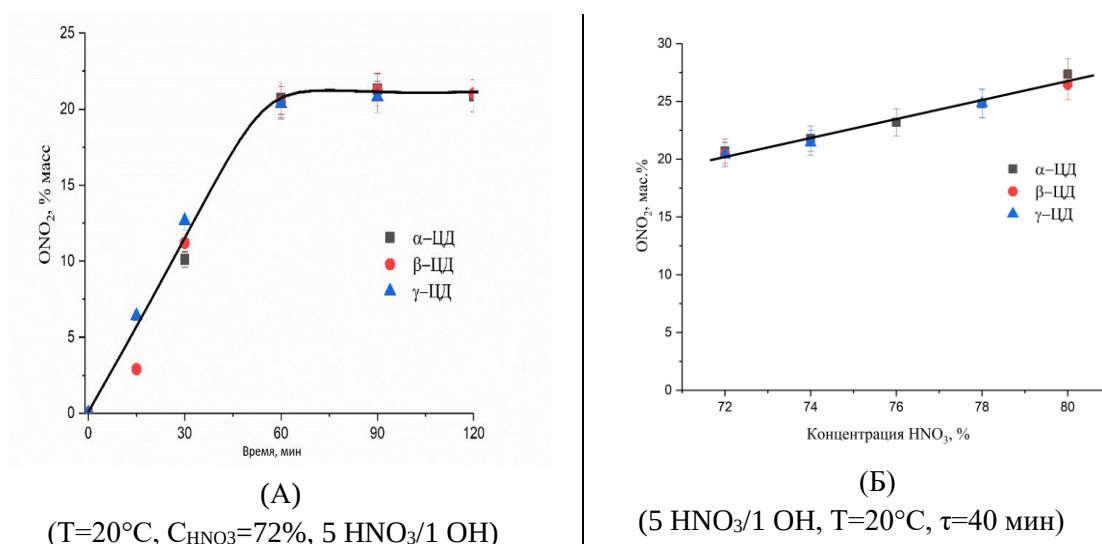


Рис. 1. Пространственная структура элементарного звена (А) и молекулы ЦД (Б)



(Т=20°C, C_{HNO_3} =72%, 5 HNO_3 /1 OH)

(5 HNO_3 /1 OH, Т=20°C, τ =40 мин)

Рис. 2. Зависимость массового содержания ONO_2 -групп в продуктах от времени (А) и концентрации азотной кислоты (Б)

Установлено, что при одинаковых значениях модуля, температуры и времени процесса влияние концентрации применяемого водного раствора азотной кислоты на процесс нитрования носит практически линейный характер.

Найдено также, что с понижением температуры – процентное содержание азота снижается, что объясняется снижением скорости реакции нитрования (рис. 3).

В процессе исследования установлено, что для всех трех типов ЦД при проведении процесса с участием 72% азотной кислоты с увеличением модуля нитрования до 7, процентное содержание азота в получаемых продуктах возрастает (рис. 4), однако при дальнейшем повышении модуля наблюдается снижение, которое, вероятно, объясняется ростом вклада кислотного гидролиза. Применение 80% раствора азотной кислоты позволяет получить соединения с содержанием азота 6,76%, которое соответствует замещению одной гидроксильной группы в каждом элементарном звене молекулы ЦД.

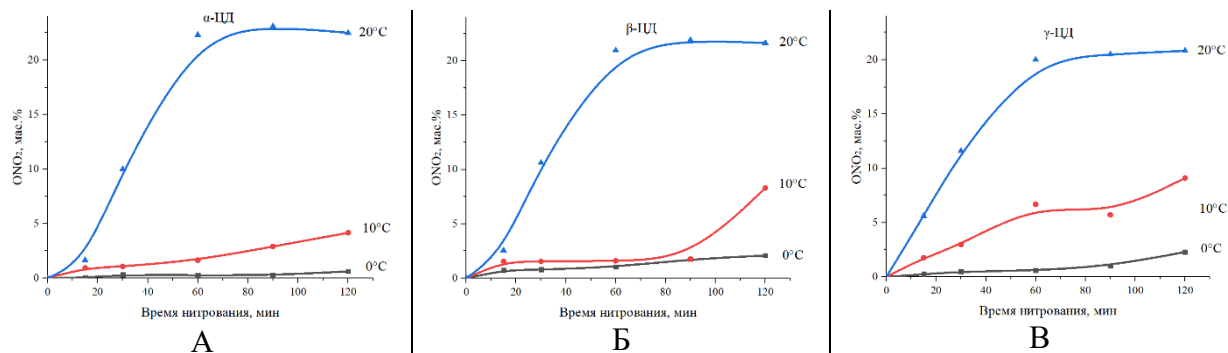


Рис. 3. Температурно-временная зависимость массового содержания ONO_2 -групп в продуктах для α -ЦД (А), β -ЦД (Б) и γ -ЦД (В)

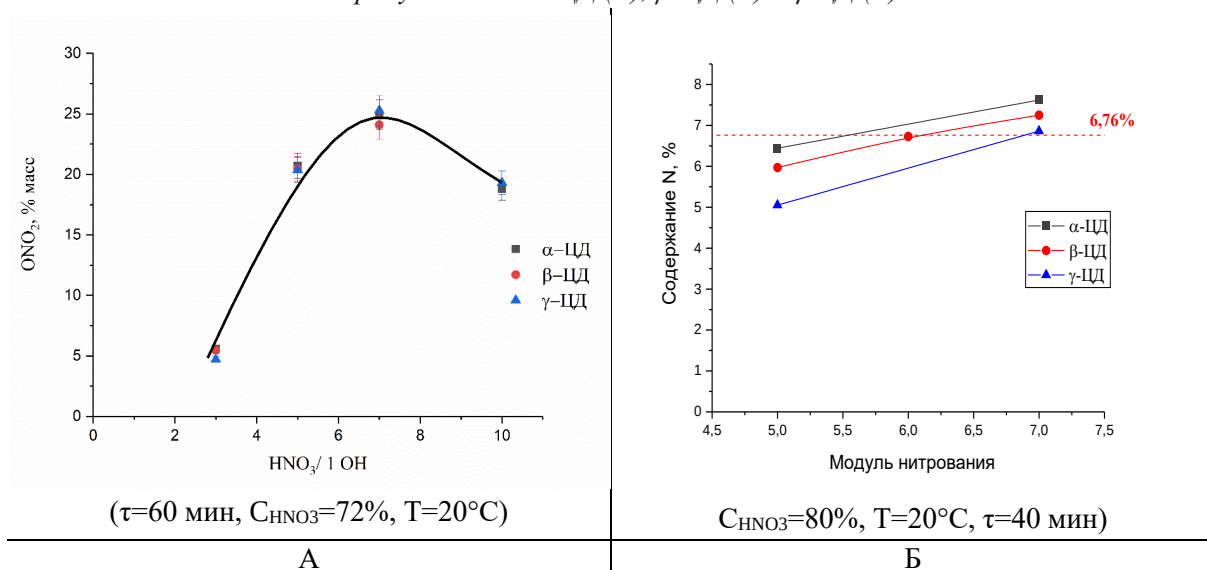


Рис. 4. Зависимость массового содержания ONO_2 -групп в полученных продуктах от соотношения HNO_3/OH для 72% (А) и 80% (Б) раствора азотной кислоты

Выводы

В результате проведенного исследования показано, что подбором условий нитрования можно тонко регулировать скорость процесса и получать продукты с содержанием азота, соответствующим замещению одной гидроксильной группы в каждом элементарном звене молекулы циклодекстрина.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН (<https://equipments.icp.ac.ru/ru/equipments/ckp/ackp>) в рамках выполнения гранта РНФ №24-13-00288.

Список литературы:

1. Martin Del Valle E.M. Cyclodextrins and their uses: a review // Process Biochemistry. – 2004. – Vol. 39. – P. 1033–1046.
2. Михайлов Ю.М., Романова Л.Б., Тарасов А.Е., Рахимова М.А., Даровских А.В., Барина Л.С. Исследование процесса получения нитратов циклодекстринов // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – № 7. – С. 1049–1054.
3. Khan A. R. et al. Methods for selective modifications of cyclodextrins // Chemical Reviews. – 1998. – Т. 98. – No 5. – P. 1977–1996.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ
ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ И НИТРОЦИКЛОДЕКСТРИНОВ
С ЭНЕРГОЁМКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Махов М.Д., Кучуров И.В., Жарков М.Н., Муравьев Н.В., Пивкина А.Н., Злотин С.Г.

ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

ФГБУН ФИЦ химической физики имени Н.Н. Семенова РАН

Аннотация: В представленной работе рассматривается получение комплексов включения циклодекстринов с различными энергоёмкими молекулами-гостями, в частности, TNAZ, CL-20 и различными производными фуросанов и фуразанов, а также получение и исследование свойств продуктов их нитрования.

Ключевые слова: циклодекстрины, комплексы включения, энергоёмкие молекулы

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CYCLODEXTRINS
NITROCYCLODEXTRINS INCLUSION COMPLEXES WITH
HIGH-ENERGY COMPOUNDS**

Makhov M.D., Kuchurov I.V., Zharkov M.N., Muravyov N.V., Pivkina A.N., Zlotin S.G.

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS

N.N. Semenov Scientific Research Center of Chemical Physics of the RAS

Abstract: The study explores the preparation of cyclodextrin inclusion complexes with various high-energy guest molecules, specifically TNAZ, CL-20, and derivatives of furazans and furoxans. Also, the properties of their nitrated products are investigated.

Keywords: cyclodextrins, inclusion complexes, energy-intensive molecules

Введение

В последние годы химия и материаловедение сделали большой шаг вперёд, став ещё более взаимосвязанными. Если химия прошлого века базировалась на изучении и развитии ковалентных связей, то в этом веке господствует химия более тонких – нековалентных взаимодействий, ведущих к созданию новых материалов с уникальными свойствами. За счёт комплексообразования свойства исходных соединений-гостей могут значительно изменяться, что обуславливает широкое практическое применение циклодекстринов в современной промышленности [1]. Растворимость малорастворимых молекул-гостей значительно увеличивается, летучие соединения при формировании комплекса оказываются устойчивыми к испарению, а чувствительные к свету, температуре, трению, удару и окислению приобретают устойчивость к разложению. Таблетированные продукты оказываются устойчивы к воздействию желудочного сока, ускоряется их адсорбция в кишечнике, а побочные эффекты от гостевой молекулы нивелируются. Кроме того, низкая токсичность обуславливает применение циклодекстринов в косметической, фармацевтической, пищевой промышленности, а также при разработке электронных технологий.

В химии высокоэнергетических соединений существует постоянный интерес и спрос на топлива и материалы с высокой энергетической эффективностью, но низкой чувствительностью к механическим воздействиям для более эффективного применения

в промышленности. Свойства циклодекстринов можно модифицировать введением различных функциональных групп. Так нитроциклодекстрины, по составу совпадающие с нитроцеллюлозой, получают нитрованием соответствующих циклодекстринов с помощью азотной кислоты или других нитрующих агентов. С увеличением степени замещения нитроциклодекстринов увеличивается их чувствительность к механическим воздействиям, а также наблюдается потеря кристалличности [9].

Таким образом, целью данной работы является получение и исследование комплексов включения циклодекстринов с различными энергоёмкими молекулами-гостями, в частности: TNAZ, CL-20, HMX, RDX и различными производными фуросанов и фуразанов, а также получение и исследование свойств продуктов их нитрования с помощью N_2O_5 в качестве нитрующего агента.

Обсуждение результатов

В ходе текущей работы были получены комплексы включения с 12 различными высокоэнергетическими гостевыми молекулами, структурные формулы которых приведены на рисунке.

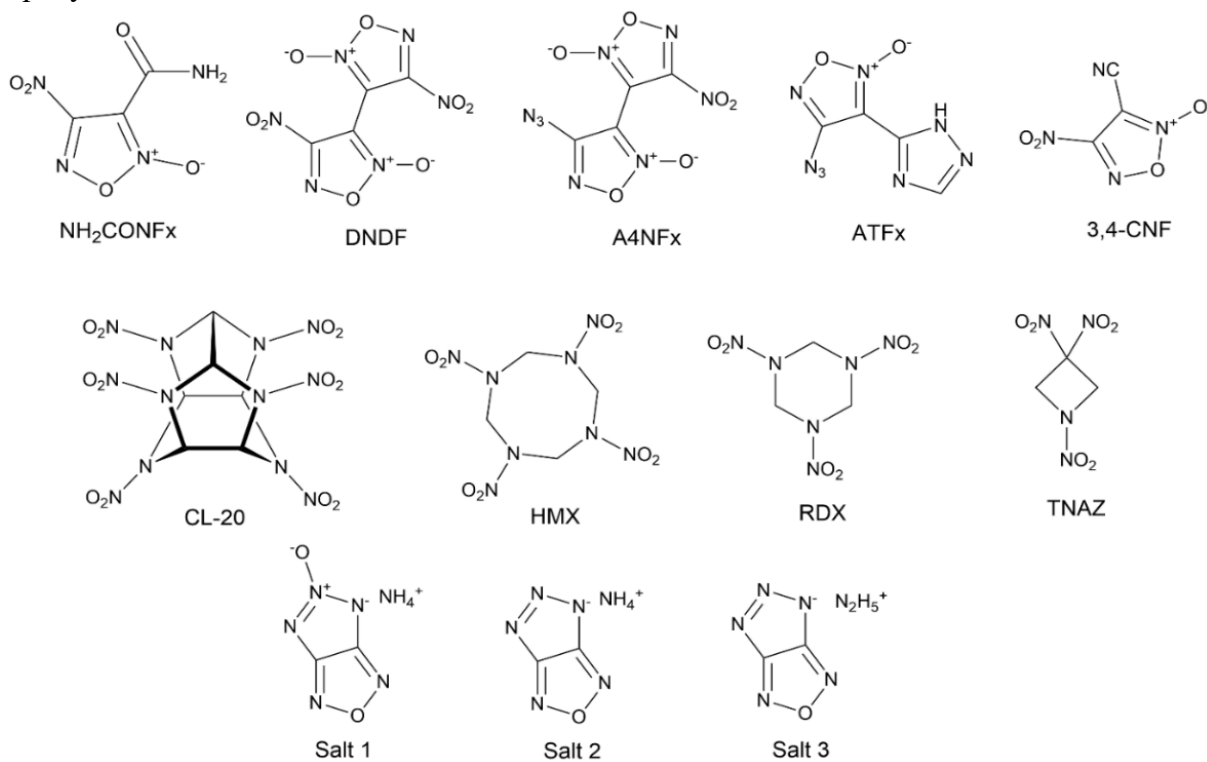


Рис. Молекулы, используемые в качестве гостевых соединений

Комплексообразование в полученных композитах было доказано методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и смешанного термического анализа (СТА). Степень замещения в комплексах определялась с помощью методов элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H и СТА. Показано, что в случае комплексов с TNAZ, ATFx, DNDF и солей (1–3) имеет место полное замещение, с остальными соединениями получены лишь продукты частичного замещения (50–80%), что может быть связано с образованием нестехиометричных молекулярных ансамблей циклодекстринов в растворе. По данным спектроскопии ЯМР ^1H также было показано, что при нитровании содержание гостевой молекулы в комплексе не нарушается.

Из данных термоанализа видно, что продукты нитрования полученных комплексов не совпадают по термической стабильности с гостевыми молекулами (см. табл.).

Разложение для всех полученных композитов протекает в одну ступень и начинается при температурах, совпадающих с началом разложения незамещённых нитроциклодекстринов (NCD). Чувствительность полученных композитов также определяется нитроциклодекстрином. Таким образом, достигается термическая и механическая стабилизация молекул-гостей, находящихся внутри полости.

Таблица

Свойства некоторых нитрованных комплексов включения

	Начало разложения, °С	Чувствительность к удару, Дж	Чувствительность к трению, Н
DNBF	135	$3,8 \pm 0,5$	26 ± 5
DNBF/ β -NCD	185	$3,1 \pm 0,5$	140 ± 70
β -NCD	188	8 ± 2	> 360 (30%)
Соль 1	156	$2,3 \pm 0,5$	100 ± 20
Соль 1/ α -NCD	188	$4,4 \pm 0,8$	230 ± 40
α -NCD	178	2 ± 1	140 ± 30

Выводы

Был получен ряд комплексов включения молекул энергоёмких молекул в циклодекстрины, а также их нитрованные производные. Показано, что при комплексообразовании и последующем нитровании полученного комплекса чувствительность полученного композита к термическим и механическим воздействиям совпадает с со значениями для незамещённого нитроциклодекстрина.

Список литературы

1. Racz C.P. et al. Structure of the inclusion complex of β -cyclodextrin with lipoic acid from laboratory powder diffraction data // Structural Science. – 2012. – Vol. 68. – No 2. – P. 164–170.
2. Михайлов Ю.М. и др. Взрывчатые свойства нитратов циклодекстринов // Физика горения и взрыва. – 2022. – Т. 58. – №. 3. – С. 133–140.
3. Lindner K., Saenger W. Crystal and Molecular Structure of Cyclohepta-Amylose Dodecahydrate // Carbohydrate Research. – 1982. – No 99(2). – P. 103–115.
4. Nielsen A.T., Chafin, A.P., Christian S.L.; Moore D.W., Nadler M.P., Nissan R.A., Vanderah D.J., Gilardi R.D., George C.F., Flippen-Anderson J.L. Synthesis of Polyazapolycyclic Caged Polynitramines // Tetrahedron 1998. – No 54(39). – P. 11793–11812.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПРОДУКТА CL-20 ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

Апонякина С. Н., Брагина Ю. Г., Лапина Ю. Т.

АО «Федеральный Научно-Производственный Центр «Алтай»

Аннотация: Под действием ультразвуковых источников излучения определено увеличение растворимости продукта CL-20 в водно-спиртовых растворах. Разработаны методики получения кристаллов CL-20 с улучшенной морфологией.

Ключевые слова: 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло-[5,5,0,0^{3,11}0^{5,9}]додекан, гексанитрогексаазаизовюрцитан; CL-20

THE SOLUBILITY STUDY OF CL-20 PRODUCT UNDER THE INFLUENCE OF ULTRASONIC EMISSION SOURCES

Aponyakina S. N., Bragina Y. G., Lapina Y. T.

Joint Stock Company "Federal Research and Production Center "Altai"

Abstract: The solubility of CL-20 product in aqueous alcohol solutions was determined to increase under the influence of ultrasonic emission sources. Methods for obtaining CL-20 crystals with improved morphology have been developed.

Keywords: 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-Hexaazatetracyclo[5,5,0,0^{3,11}0^{5,9}] Dodecane, hexanitrohexaazaisowurtzitane, CL-20

В настоящее время разработка способов получения высокоэнергетических продуктов со сферической формой кристаллов – важная прикладная задача. Округлая форма кристаллов предпочтительна из-за снижения чувствительности продукта к механическим воздействиям и увеличения коэффициента наполняемости топливной композиции [1, 2].

Частицы продукта CL-20, полученные в результате массовой кристаллизации [1], как правило, не идеальны – имеет вытянутую, острую форму и выраженную сростковую дефектность (рис. 1а). Актуальность настоящей работы заключается в разработке метода получения продукта CL-20 с улучшенной морфологией.

Растворимость твердого тела в жидкости требует определенной затраты энергии, как известно, ультразвук применяют для интенсификации этого процесса [3]. Растворимость и динамика растворения кристаллических продуктов определяется не только природой растворителя и температурой, но и степенью дисперсности, а также дефектностью структуры кристаллов (мелкодисперсные и дефектные кристаллы растворяются быстрее). CL-20 является гидрофобным веществом (в водных средах он плохо смачивается и почти не растворяется) [4].

Для изучения влияния ультразвукового воздействия на растворимость CL-20 в среде водного этанола (44%) проводились эксперименты с использованием двух принципиально различных источников ультразвука:

-УЗ ванны мощностью 25 кВт с внешним источником излучения;

-УЗ излучатель мощностью 60 кВт с погружным индентором.

При применении ультразвуковой ванны, в этаноле и водном этаноле, изменения растворимости CL-20 не фиксировалось (табл. 1).

Результаты исследования растворимости CL-20

(концентрация CL-20 10–15%, температура 20–25 °С, время УЗ-обработки 1 ч)

Растворитель	Растворимость CL-20, г/100г растворителя		
	литературные данные [4]	в процессе УЗ воздействия	
		в УЗ ванне	УЗ излучателем
Этиловый спирт	0,63÷0,87	0,51	1,20
Водно этанольный раствор 44%	0,27	0,06	0,90
Дистиллированная вода	<0,005÷0,0095	0,06	0,63

Ультразвуковые волны действовали на кристаллы CL-20 не агрессивно, за счет невысокой мощности ванны (25 кГц), кроме того, часть энергии терялась при прохождении УЗ волны через стенку стакана. Несмотря на это, растворимость CL-20 в воде заметно увеличивалась по сравнению с литературными данными (табл.). По-видимому, ультразвуковое воздействие приводило к улучшению смачиваемости CL-20, что влияло на увеличение растворимости в водной среде.

При использовании ультразвукового излучателя, процесс вели при погружении пьезоэлемента непосредственно в стакан с перемешиваемой суспензией продукта. Следовательно, ультразвуковая волна мощностью 60 кГц воздействовала на суспензию без внешних помех. При этом процесс сопровождался самопроизвольным повышением температуры суспензии до 50–55 °С, свидетельствующем об процессе ультразвуковой кавитации [3]. Таким образом, на долю кристаллов выделялось большое количество направленной энергии, которая расходовалась на разрушение агломератов и сrostок, что приводило к увеличению доли мелкофракционного продукта, появлению дополнительной поверхности для контакта растворителя и частиц и соответственно значительному росту растворимости (табл.).

Вне зависимости от вида применяемого источника УЗ излучения габитус полученных кристаллов заметно улучшался [5] (рис. 1).

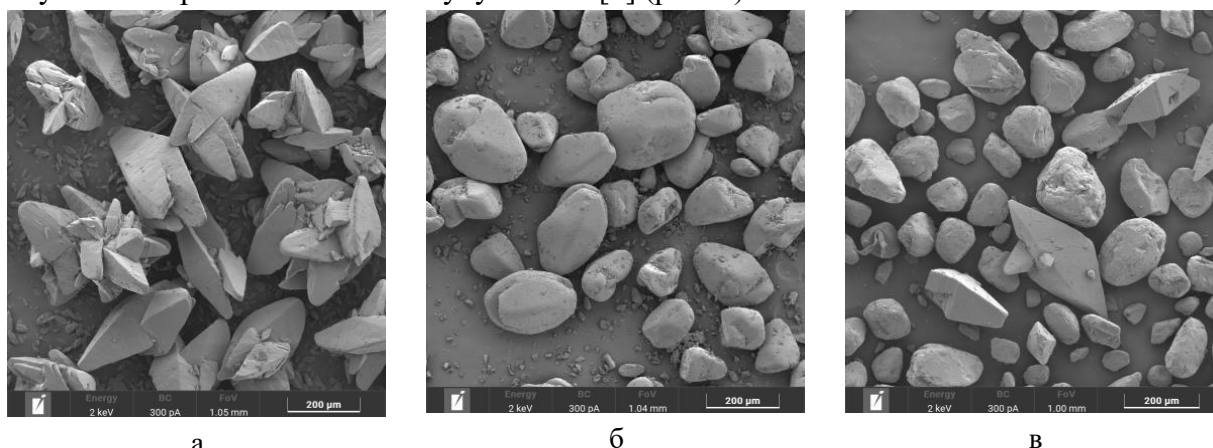


Рис. 1. Фотографии продукта CL-20: а - исходный образец; б - образец полученный после обработки в УЗ ванне; в - образец полученный после обработки УЗ излучателем

Обработанные кристаллы обладали прекрасной морфологией (рис. 1б, 1в) – изометричной формой частиц с отсутствием сrostковой дефектности, ровной поверхностью и сглаженными вершинами, и ребрами. Ультразвуковая обработка приводила к уменьшению кристаллов, при этом сохранялось достаточно узкое распределение частиц по размеру (рис. 2).

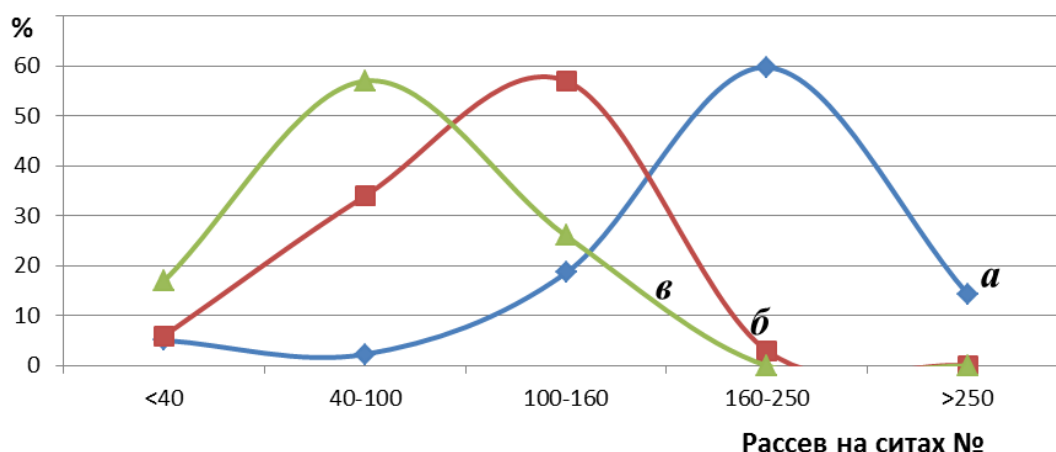


Рис. 2. Гранулометрический состав образцов CL-20: а - исходный образец; б - образец полученный после обработки в УЗ ванне; в - образец полученный после обработки УЗ излучателем

Растворимость CL-20, обработанного ультразвуком, в нитроглицерине уменьшилась на 16% по сравнению с исходным продуктом, что является благоприятным технологическим результатом, свидетельствующем о высоком качестве поверхности полученных кристаллов.

Чувствительность CL-20, обработанного ультразвуком, к удару и трению не снизилась, что позволяет использовать его взрывчатых композициях без снижения уровня безопасности.

Выводы

1. Установлено, что повышение мощности УЗ источника излучения приводит к росту растворимости CL-20 в водно-спиртовых средах.
2. Разработан метод ультразвуковой обработки кристаллов CL-20, позволяющий получать продукт со сфероидной формой кристалла, отсутствием дефектности и узким распределением частиц по размеру.

Список литературы

1. Лапина Ю.Т., Апонякина С.Н., Золотухина И.И., Теплов Г.В. Кристаллографическое оформление продукта CL-20 // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 49. – №2. – С. 69–78.
2. Васильева А.А., Душенков С.А., Котомин А.А., Дашко Д.В. Получение и некоторые свойства сфероидального CL-20 // Известия СГТИ. – 2013. – Вып. 21(47). – С. 33–38.
3. Сиротюк М. Г. Акустическая кавитация. – М.: Наука, 2008. – 271 с.
4. Holtz E., Ornellas D., Foltz M.F., Clarkson J.E. The Solubility of ϵ - CL-20 in Selected Materials // J. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1994. – No 19. – P. 206–212.
5. Пат. 2574970 Россия. Способ сфероидизации кристаллов циклических нитраминов / Теплов Г.В., Лапина Ю.Т., Апонякина С.Н. и др. (Россия 13.102.2018). 13 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОГЕНОЛИЗА В СИНТЕЗЕ CL-20

П.В. Злочевская, В.Н. Беляев

АО «Федеральный Научно-Производственный Центр «Алтай»

Аннотация: В синтезе продукта CL-20 двухстадийный гидрогенолиз 2,4,6,8,10,12-гексабензилгексаазаизовюрцитана (ГБ) проходит с использованием палладиевого катализатора Pd/C, который подвержен быстрой дезактивации. Одним из основных инструментов оптимизации – варьирование свойств углеродного носителя (размер гранул, пористость, прочность, хрупкость, влагоемкость, удельная поверхность и т.д.).

Ключевые слова: CL-20, палладиевый катализатор; гидродебензилирование

STUDY OF THE INFLUENCE OF SURFACE CHARACTERISTICS OF THE SUPPORT ON THE ACTIVITY OF THE HYDROGENOLYSIS CATALYST IN THE SYNTHESIS OF CL-20

P.V. Zlochevskaya, V.N. Belyaev

Joint Stock Company "Federal Research and Production Center "Altai"

Abstract: In the synthesis of the product CL-20, the two-stage hydrogenolysis of 2,4,6,8,10,12-hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HB) is carried out using a palladium catalyst Pd/C, which is subject to rapid deactivation. One of the main optimization tools is varying the properties of the carbon support (granule size, porosity, strength, brittleness, moisture capacity, specific surface area, etc.).

Keywords: CL-20, palladium catalyst; hydrodebenzylation

В процессе синтеза высокоэнергетического вещества, именуемого как гексанитразазовюрцитан (CL-20), используется катализатор гидрогенолиза, представленный палладием, нанесенным на углеродный носитель [1]:

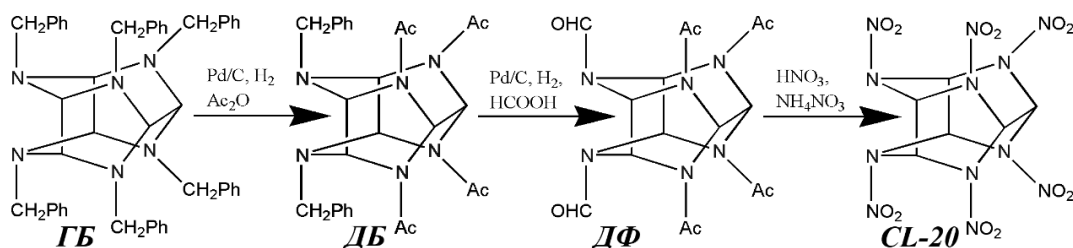


Рис. 1. Схема синтеза CL-20

Существенной сложностью при синтезе CL-20 выступает стремительная дезактивация палладиевого катализатора. Это ограничивает возможность его применения в нескольких циклах без проведения регенерации.

Ключевыми методами повышения эффективности катализаторов на основе углеродных носителей может стать изменение структурных параметров палладия. Не менее важно влияние характеристик углеродного носителя, определяющих специфику взаимодействия адсорбатов и активных компонентов с его поверхностью [2]. Кроме того, распределение частиц носителя по размеру напрямую коррелирует с активностью

катализатора: уменьшение размера частиц влечет за собой увеличение удельной поверхности материала, что способствует повышению дисперсии и, как следствие, активности катализатора. Таким образом, для размера частиц носителя необходим сбалансированный подход, направленный на оптимизацию активности катализатора, сочетая его производительность и технологичность [3].

Исходный материал обладает слабой дисперсией. Размер частиц колеблется от 200 до 300 мкм. По этой причине проводится его подготовка. Она включает в себя измельчение до требуемого гранулометрического состава и последующую обработку для придания нужных поверхностных свойств.

В ходе исследований была проведена оценка характеристик углеродного носителя. Также анализировалось их влияние на активность палладиевого катализатора. Ключевые параметры экспериментальных образцов углеродного носителя и активность катализаторов на их основе представлены в таблице.

По представленным данным, максимальную активность проявляют образцы под номерами 3, 4 и 5. Они отличаются наибольшим размером пор и удельной поверхностью, варьирующейся в диапазоне от 300 до 350 м²/г. Необходимо обратить внимание на образец № 6, который демонстрирует более значительную удельную поверхность, однако его каталитическая активность ограничена малым размером пор. Образцы № 1 и 2 также уступают в каталитической способности.

Таблица

Текстурные характеристики образцов углеродного носителя и активность каталитических систем на их основе

№ п.	V _п	S _{уд} , м ² /г	V _{м/п} , см ³	S _{м/п} , м ² /г	Размер пор нм	D _{ср} , нм	A, мин ⁻¹
1	0,61	218,40	0,0289	63,630	2,870	111,4	0,297
2	0,68	270,00	0,2940	65,864	3,178	99,7	0,417
3	0,64	301,25	0,0152	38,024	4,021	85,5	0,510
4	0,56	330,67	0,0195	47,549	4,141	67,7	0,620
5	0,59	347,08	0,0635	134,746	3,858	68,0	0,520
6	0,48	372,40	0,0394	91,703	1,920	51,6	0,500

Выводы

1. Установлена минимальная площадь поверхности углеродного материала-носителя, требуемая для протекания целевой реакции гидрогенолиза с приемлемым выходом при синтезе CL-20.
2. Демонстрируется возможность регулирования свойств нанесенных каталитических систем Pd/C в зависимости от характеристик материала-носителя.

Список литературы

1. Сысолятин С.В. Методы синтеза и свойства гексанитрогексаазаизовюрцитана / С.В. Сысолятин, А.А. Лобанова, Ю.Т. Черникова, Г.В. Сакович // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 8. – С. 830–838.
2. Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001 – № 9. – С. 609–620.
3. Yin L. Carbon-Carbon Coupling Reactions Catalyzed by Heterogeneous Palladium Catalysts / L.Yin, J. Liebscher // Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 107. – № 1. – P. 133–173.

СОВРЕМЕННЫЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ТЕРМОХИМИИ И КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Киселев В.Г.,^{1,2,3} Муравьев Н.В.,³ Пивкина А.Н.³

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН

²Новосибирский государственный университет

³ФИЦ Химической физики имени Н.Н. Семенова

Аннотация: В работе обсуждается применение современных количественных квантовохимических расчетов в комбинации с термоаналитическим экспериментом для определения термохимии энергетических материалов и механизма первичных реакций термолитиза в конденсированной фазе.

Ключевые слова: высокоточные квантовохимические расчеты, термический анализ, термохимия, кинетика термолитиза

MODERN PREDICTIVE QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS FOR THERMOCHEMISTRY AND DECOMPOSITION KINETICS OF ENERGETIC MATERIALS

Kiselev V.G.^{1,2,3}, Muravyev N.V.³, Pivkina A.N.³

¹Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS

²Novosibirsk State University

³N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics

Abstract: Here we report on the advantages in the theoretical thermochemistry and kinetics of energetic materials with the use of modern predictive quantum chemical calculations. The gas-phase computational values were complemented with the experimental thermoanalytical measurements of sublimation enthalpies.

Keywords: high-precision quantum chemical calculations, thermal analysis, thermochemistry, thermolysis kinetics

Высокоточные расчеты энергий связи и активационных барьеров первичных реакций разложения играют важную роль для надежных прогнозов термической стабильности и параметров детонации энергетических материалов (ЭМ). В то же время, ввиду большой вычислительной сложности, высокоуровневые количественные *ab initio* расчеты были недоступны для большого количества важных ЭМ даже «среднего» размера молекул, включая, например, CL-20. Широко распространенные расчеты методами теории функционала плотности (DFT) не позволяют достичь универсальной «химической точности» (~1 ккал/моль) и, в конечном счете, дать надежные механистические данные о путях разложения важных ЭМ.

В настоящей работе мы представляем новые теоретические данные для термохимии и кинетики ЭМ, полученных с использованием новых локальных модификаций методов связанных кластеров (DLPNO-CCSD(T)). Это делает возможным высокоточные расчеты циклических и каркасных энергетических нитро- и нитраминных ЭМ, например, CL-20

и октанитрокубана (ONC). Для данных соединений полученные значения энергий связи по крайней мере на 10 ккал/моль точнее, чем известные в литературе до сих пор. Мы также подробно изучили газофазную термохимию новых высокоэнергетических полинитропроизводных 5/6/5 гетероциклических каркасов, состоящих из конденсированного тетразина и двух триазольных/пиразольных циклов. С этой целью мы предложили и протестировали новую «bottom-up» методологию. Первоначально для небольших молекул использовались высокоточные многоуровневые процедуры W2-F12 и/или W1-F12 в сочетании с приближением энергии атомизации. В свою очередь, для частиц среднего размера (до 24 неводородных атомов) эти значения были дополнены энтальпиями изодесмических реакций, рассчитанными с помощью локального метода DLPNO-CCSD(T)/aVQZ. Как правило, DLPNO-CCSD(T) позволяет за разумное время выполнять рутинные расчеты методом связанных кластеров с базисными наборами QZ-качества для молекул ЭМ, состоящих из ~30–40 неводородных атомов. В более общей формулировке, данный подход предлагает новый уровень точности вычислительной термохимии и кинетики для важных ЭМ. Надежные термохимические значения, полученные в рамках локальных модификаций метода связанных кластеров (DLPNO-CCSD(T)), позволяют в рамках регулярного подхода получать более надежные значения термохимических параметров по сравнению со стандартно используемыми процедурами DFT.

Кроме того, предложена новая методика определения энтальпии образования энергетических соединений в стандартном (твердом) состоянии, состоящая в комбинации газофазной энтальпии образования, полученной из высокоточного квантовохимического расчета многоуровневыми процедурами (W2-F12 или W1-F12) и энтальпии сублимации, определяемой из термогравиметрического эксперимента. Данная методика позволяет заменить сложный и затратный калориметрический эксперимент более простым в комбинации с теоретическими расчетами.

СЕКЦИЯ 2

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.8.002

ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПОРОГА ЛАЗЕРНОГО ЗАЖИГАНИЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Илюшин М.А., Путис С.М.

ФГУП Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог»

Аннотация: Показана эффективность порошка nanoалюминия и углеродных наноматериалов как добавок, снижающих порог инициирования лазерным излучением энергонасыщенных материалов.

Ключевые слова: лазерное инициирование, nanoалюминий, углеродные наноматериалы, энергонасыщенные материалы

APPLICATION OF SOME NANOMATERIALS TO REDUCE THE LASER IGNITION THRESHOLD OF ENERGETIC MATERIALS

Ilyushin M.A., Putis S.M.

Federal State Unitary Enterprise «Special Design and Technology Bureau «Technolog»

Abstract: The effectiveness of nanoaluminium powder and carbon nanomaterials as additives reducing the threshold of initiation by laser radiation of energetic materials is shown.

Keywords: laser initiation, nanoaluminum, carbon nanomaterials, energetic materials

Введение

Электрический метод взрывания зарядов энергетических материалов (ЭМ) стал основным в XX веке благодаря своей универсальности, быстрдействию и надежности. Несмотря на свои преимущества, этот метод обладает рядом недостатков, к которым относят чувствительность электродетонаторов к зарядам статического электричества, блуждающим токам и действию электромагнитных полей. Альтернативной электрическому методу является оптическое (лазерное) инициирование зарядов ЭМ. Этот метод является перспективным при проведении взрывных работ, отличающимся повышенной безопасностью и экологичностью.

В настоящее время в системах лазерного зажигания и инициирования ЭМ используются твердотельные и (или) полупроводниковые лазеры. Как правило, твердотельные лазеры работают в импульсном режиме (свободной генерации или с модуляцией добротности). В случае работы лазера в режиме модулированного импульса может находиться в диапазоне от 10^{-12} до 10^{-6} с и мощностью добротности длительность от единиц МВт до сотен МВт. При работе лазера в режиме свободной генерации длительность импульса составляет до нескольких мс при мощности импульса от единиц кВт до сотен кВт. Полупроводниковые лазеры, как правило, работают в режиме непрерывной генерации, имеют небольшую величину плотности потока энергии в луче – от долей Вт до сотен Вт. Действие излучения лазерных диодов на ЭМ аналогично внешнему термическому воздействию.

Под действием лазерного излучения в веществе развиваются неравновесные термохимические процессы. Излучение может обеспечить скорость локальных изменений

температуры в веществе до 10^{10} К/с при этом градиент температуры может достигать 10^7 К/см [1].

1. Инициирование вторичных энергетических материалов

В настоящее время перед исследователями стоит задача полного исключения из состава светодетонаторов первичных ЭМ, являющихся источником основных рисков. Лазером большой мощности можно провести инициирование вторичных ЭМ обладающих низкой плотностью. Например, минимально необходимая мощность лазерного импульса для инициирования высокодисперсного тетранитратапентаэритрита (PETN) плотностью $0,9 \text{ г/см}^3$ составляет более 2 МВт [2]. Поэтому актуальным является поиск лигирующих добавок, снижающих порог зажигания вторичных ЭМ с сохранением быстродействия полученных композитов. Действие таких добавок основано на увеличении поглощения лазерного излучения прозрачной матрицей ЭМ. Наиболее очевидным решением проблемы могут являться непрозрачные частицы способные нагреваться под действием лазерного излучения и зажигать прилегающий слой ЭМ. В качестве таких добавок были предложены нано- и микро-дисперсные частицы металлов, наноуглеродные материалы и ряд других. Особое внимание исследователей в качестве эффективной светопоглощающей добавки к оптически прозрачным вторичным ЭМ привлёк нанодисперсный алюминий (нано-Al). Например, добавка 0,1 % нано-Al к PETN при инициировании лазерным импульсом ($\lambda = 1,06 \text{ мкм}$, время импульса 12 нс) привела к снижению порога зажигания с 90 Дж/см^2 (для чистого PETN) до $1,15 \text{ Дж/см}^2$ для состава. При инициировании заряда того же состава лазерным импульсом ($\lambda = 532 \text{ нм}$, время импульса 14 нс) порог зажигания заряда составил $0,33 \text{ Дж/см}^2$. При инициировании в тех же условиях заряда циклотриметилентринитрамина (RDX) содержащего 0,2 % нано-Al порог зажигания не превышал 1 Дж/см^2 .

Следует отметить, что инициирование ЭМ импульсным твердотельным лазером приводит к изменению начальных стадий механизма разложения ЭМ. На примере тетранитротетраэтилоксана (НМХ) было показано, что под действием мощного когерентного импульсного излучения разложение НМХ начинается не с гомолитического расщепления связи N-NO₂, как обычно, а с элиминирования HONO и диссоциации связи C-N цикла.

На основе вторичных ЭМ были разработаны и запатентованы оптические капсуля-детонаторы (КД) (см. рис. 1).

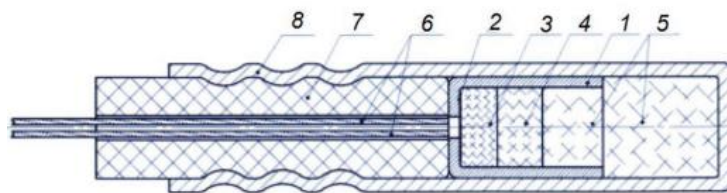


Рис. 1. Схема оптического КД на основе вторичного ЭМ (PETN):

- 1 – колпачок; 2 – кружок-отверстие; 3 – заряд лигированного PETN; 4 – заряд PETN;
5 – заряд вторичного ЭМ; 6 – световод; 7 – полимерная втулка; 8 – гильза

Для данного типа КД предложены светочувствительные составы на основе PETN, содержащие нано-Al или иные светопоглощающие добавки.

2. Наноразмерные формы углерода как сенситизаторы при лазерном зажигании металлокомплексов

Среди координационных соединений, используемых на практике, следует в первую очередь назвать перхлорат тетрааммин-цис-бис-(5-нитро-2Н-тетразolato- N^2)кобальта (III) (BNCP). Благодаря пониженной чувствительности по сравнению с обычными первичными ЭМ к механическим внешним воздействиям и зарядам статического электричества BNCP нашёл применение в системах пироавтоматики ракетных комплексов в США. Импульсным лазером с мощностью не менее 2 МВт возможно инициирование BNCP низкой плотности [3]. Явления, происходящие с зарядом низкоплотного BNCP при лазерном инициировании, хорошо описываются моделью оптического пробоя. Недостатком BNCP, как светочувствительного ЭМ, является высокое значение порога инициирования при зажигании лазерами меньшей мощности. Например, BNCP не воспламенялся лучом достаточно мощного лазерного диода ($\lambda = 915$ нм, мощность 1,59 Вт). Снижение порога зажигания BNCP с сохранением уровня безопасности осуществляется при использовании в качестве легирующих добавок наноразмерных форм углерода.

Так, например, многостенные и одностенные углеродные нанотрубки в количестве 5% снижают порог зажигания BNCP лучом лазерного диода ($\lambda = 915$ нм, мощность 0,72 Вт) при 50% вероятности инициирования до 13,76 мДж и 14,5 мДж соответственно. Более эффективной сенситизирующей добавкой для BNCP оказалась ультрадисперсная сажа (турбостатная форма 2D наноглерода). Так, порог инициирования смеси 95% BNCP/5% сажи с вероятностью 50% лазерным диодом ($\lambda = 635$ нм, мощность 98,0 мВт) составил 0,57 мДж. Кроме того, перечисленные наноглеродные добавки повышали уровень безопасности в обращении с BNCP.

Аналог BNCP – комплекс перхлората пентааммин(5-нитро-2Н-тетразolato- N^2)кобальта (III) (NCP), который был предложен в России в качестве основного заряда для перфораторов нефтяных и газовых скважин. Эффективной сенситизирующей добавкой, снижающей порог инициирования NCP лучом лазерного диода, являются углеродные наночастицы фуллероидного типа – астралены, имеющие тороидальную форму размером от 15 до 100 нм. Результаты сравнительных испытаний по лазерному инициированию зарядов NCP и NCP с 0,5% астралена, лазерным диодом ($\lambda = 976$ нм, мощность 10 Вт) показали снижение порога плотности мощности лазерного излучения с $2,5 \cdot 10^6$ Вт/см² до $0,02 \cdot 10^6$ Вт/см², то есть более чем в 100 раз. Предполагается, что за счет поглощения квантов излучения лазерного диода наночастицами астралена образуются дополнительные «горячие точки».

Также эффективными сенситизирующими добавками, снижающими порог инициирования ЭМ лазерным излучением, являются графен и графеноподобные наноглеродные материалы, при этом ЭМ, содержащие данные добавки, становятся более безопасными [4]. Так, например, хороший результат при лазерном инициировании был получен с использованием малослойного (2–5 слоев) графена (FLG). При сравнительных испытаниях лазерным инициированием зарядов NCP и NCP с 3% FLG лазерным диодом ($\lambda = 976$ нм, мощностью 10 Вт, время излучения 2 мс) показали снижение энергии инициирования заряда с более 20 мДж до около 120 мкДж, то есть примерно в 170 раз. Предполагается, что высокое сенситизирующее действие FLG на NCP при лазерном инициировании, является результатом возникновения направленного потока электронов

в графеновых структурах под действием потока фотонов (явление фотовольтаики). Следовательно, поскольку FLG может выступать как источник электронов, то возможен эффект взрывчатого разложения смеси NCP / FLG по механизму электрического пробоя. Данные эксперименты подтвердили возможность использования NCP с легирующими наноуглеродными добавками в качестве заряда 3 в оптическом КД (рис. 1).

3. Гибридные соединения как сенсibilизаторы при лазерном зажигании

Новым перспективным направлением получения светочувствительных координационных соединений с пониженным порогом зажигания и повышенной безопасностью является использование в качестве допирующего агента наноуглеродного материала, химически связанного с полиазотистым лигандом. В качестве допирующих агентов могут служить листы многослойного оксида графена (GO). В качестве полиазотистого лиганда можно использовать карбогидразид (CHZ), который образует химическую связь с GO. CHZ образует комплексное соединение с перхлоратом Co (II) (комплекс $[\text{Co}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ или CHZ-CoP) которое является светочувствительным ЭМ. Использование GO-CHZ в качестве легирующего агента снизило порог воспламенения лазерным диодом ($\lambda = 980$ нм, энергия 100 мДж) комплекса CHZ-CoP с $\sim 10^5$ Вт/см² до $\sim 3,46 \cdot 10^3$ Вт/см² для гибридных кристаллов GO-CHZ-CoP, содержащих 3% легирующей добавки, кроме того уменьшилась чувствительность к удару комплекса с $\sim 1,0$ Дж до более, чем 10 Дж.

Заключение

При введении наноматериалов во вторичные ЭМ, такие как nano-Al и различные производные наноуглерода приводит к снижению порога лазерного инициирования ЭМ без увеличения их чувствительности к другим внешним воздействиям, а в некоторых случаях и снижению чувствительности. Использование оптических источников инициирования ЭМ позволит перейти от классических электродетонаторов, использующих первичные ЭМ, которые чувствительны к статическому электричеству и электронаводкам, к более безопасным оптическим КД на основе вторичных ЭМ.

Список литературы

1. Ahmad S.R., Cartwright M. Laser Ignition of Energetic Materials. Chichester, 1-st Ed. UK: Wiley, 2015. doi: 10.1002/9781118683521.
2. Илюшин М.А., Путис С.М., Мазур А.С., Душенюк С.А., Шугалей И.В. Лазерное инициирование энергонасыщенных материалов (краткий обзор) // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2022. – № 63(89). – С. 14–22. doi: 10.36807/1998-9849-2022-63-89-14-22.
3. Илюшин М.А., Путис С.М., Фадеев Д.В., Мазур А.С., Душенюк С.А., Шугалей И.В., Савенков Г.Г. Влияние аллотропных наноразмерных форм углерода на восприимчивость энергонасыщенных металлокомплексов к лазерному когерентному излучению (краткий обзор) // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2023. – № 66(92). – С. 52–61. doi: 10.36807/1998-9849-2023-66-92-52-61.
4. Илюшин М.А., Путис С.М., Шугалей И.В. Графен и его нанопроизводные как флегматизаторы энергонасыщенных материалов (краткий обзор) // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2024. – № 71(97). – С. 25–32. doi: 10.36807/1998-9849-2024-71-97-25-32.

ПРЕДЕЛЫ СОВМЕСТНО ДОСТИГАЕМЫХ УРОВНЕЙ МОЩНОСТИ И БЕЗОПАСНОСТИ, И ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СВОЙСТВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Смирнов А.С.^{1,2}, Деморецкий Д.А.²

¹ АО ГНИИ машиностроения имени В.В. Бахирева

² ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет

Аннотация: Рассмотрена взаимосвязь основных свойств ЭМ и принципиальные ограничения их уровней. Для иллюстрации взаимосвязи свойств представлена графическая интерпретация области существования ЭМ. В качестве направления совершенствования ЭМ предлагается повышение качества кристалла. Повышение однородности и снижение дефектности внутреннего строения кристаллических ЭМ должно приблизить характеристики их детонационной способности к характеристикам жидких ЭМ. По экспериментальным данным нитроглицерин имеет критическое давление инициирования детонации 12 ГПа, что в 6 раз больше уровня октогена.

Ключевые слова: индивидуальные ЭМ, критическое давление инициирования детонации, жидкие ЭМ

LIMITS OF REACHED LEVELS OF POWER AND SAFETY AND WAY FOR IMPROVEMENT OF EM PROPERTIES

A. Smirnov^{1,2}, D. Demoretskiy²

¹ JSC State Research Institute of Mechanical Engineering named after V.V. Bakhirev

² Samara State Technical University

Abstract: The interrelation of the EM main properties and basic restrictions of their levels is considered. For an illustration of interrelation of properties graphic interpretation of area of existence of EM is presented. As the direction of improvement of EM improvement of quality of a crystal is offered. Increase in uniformity and decrease in deficiency of an internal structure of crystal EM has to bring closer characteristics of their detonation ability to characteristics of liquid EM. On experimental data nitroglycerine has the critical pressure of initiation of a detonation of 12 GPA that in 6 times more HMX level.

Keywords: individual EM, critical pressure of initiation of detonation, liquid EM

Введение

С середины 60-тых годов прошлого века основным направлением поиска новых ЭМ являлись энергонасыщенные структуры, сбалансированные по содержанию окислителя и горючего с высокой плотностью ($> 1900 \text{ кг/м}^3$) и высокой теплотой взрыва ($> 5800 \text{ кДж/кг}$). Обобщение свойств большого числа ЭМ по энергонасыщенности и устойчивости к ударным воздействиям показало, что удовлетворение требований поиска при сохранении приемлемого уровня безопасности работ с «новыми мощными» представляется проблематичным [1]. В этой связи должны быть пересмотрены ориентиры по поиску перспективных ЭМ, а также уровень отработки технологии получения штатных и новых ЭМ в части требований к качеству кристалла. Впечатляющие результаты в этом направлении

были представлены рядом работ (например: [2,3]), и этот подход должен рассматриваться, как составляющая часть при получении перспективных ЭМ.

Постановка задачи исследования

Необходимо формирование новых направлений поиска перспективных ЭМ. Выработка таких направлений должна основываться на комплексном подходе к совместному достижению уровней энергонасыщенности и устойчивости к внешним воздействиям. Кроме того, для некоторых классов химических веществ должна рассматриваться принципиальная возможность улучшения показателей безопасности за счет повышения качества кристалла.

Обоснование совместно достигаемых уровней энергонасыщенности и безопасности

В работе [1] сообщалось, что возможно достижение плотности монокристалла $2,0 \div 2,3$ г/см³ и энтальпии образования $\sim 500 \div 1500$ ккал/кг. Это позволит достигнуть значений теплоты взрыва $\sim 1800 \div 1850$ ккал/кг, давления детонации $50 \div 60$ ГПа, и импульса метательного действия $\sim 115 \div 125\%$ (относительно октогена). Однако все вещества со столь высокими параметрами будут иметь неприемлемый уровень опасности: критическое давление инициирования детонации $0,1 \div 0,05$ ГПа и менее.

По результатам обширных исследований в работе [4] обосновано, что существование С,Н,Н,О- содержащих ЭМ ограничено некоторой областью. Эта область (область существования ЭМ – ОСЭМ) имеет пределы, определяемые соотношением характеристик энергонасыщенности и устойчивости к внешним воздействиям, достижимые уровни по работе [1] касаются всей области [4].

Границы ОСЭМ были представлены в работе [4] в виде диаграмм «плотность ÷ брутто-сумма» и «давление детонации ÷ критическое давление инициирования детонации». В настоящей работе (для иллюстрации взаимосвязи характеристик ЭМ) представлены границы ОСЭМ в осях « $\rho_{\text{МК}} - \Delta H_f^0$ » на диаграмме изолиний брутто-суммы (рис. 1).

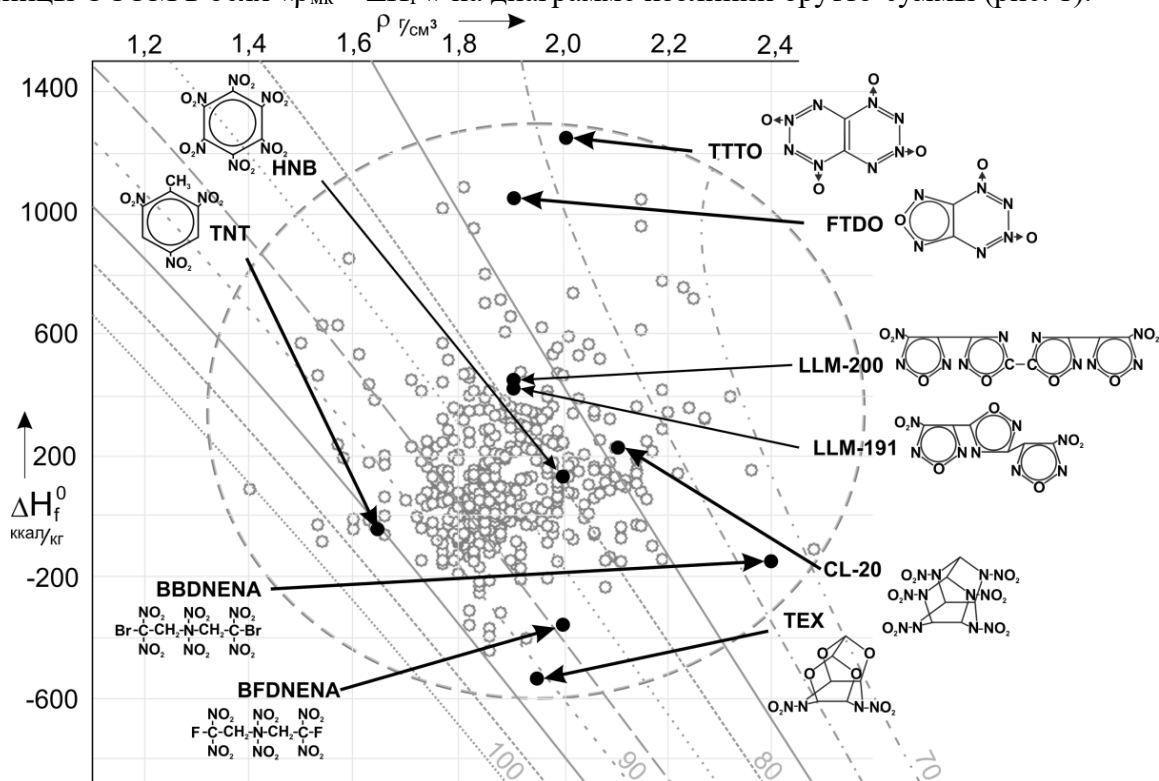


Рис. 1. Изолинии брутто-суммы (В) в осях: «плотность монокристалла ($\rho_{\text{МК}}$) ÷ энтальпия образования (ΔH_f^0)». Пунктиром обозначена ОСЭМ.

На графике указаны точки, отвечающие ЭМ, обсуждаемым в литературе, в том числе для некоторых ЭМ со свойствами вблизи границы ОСЭМ. Поясним, на трехмерном графике « $\rho_{\text{мк}} - \Delta H_f^0 - B$ » ОСЭМ. Как следует из рис. 1, ОСЭМ представляет собой некую объемную фигуру, которая делится «пополам» поверхностью, проходящей по изолиниям брутто-суммы.

Представленная диаграмма (рис. 1) построена на основе данных для 450 ЭМ различных химических классов. Положение границ ОСЭМ может быть уточнено с привлечением вновь получаемых данных. Можно отметить, что верхняя граница ОСЭМ ограничивается предельными значениями ΔH_f^0 , выше которых вещества химически и физически нестабильны. Нижняя граница обусловлена тем, что крайне низкие значения ΔH_f^0 соответствуют веществам с отсутствием способности к взрывчатому превращению. Справа и слева область ограничивается соотношениями возможного существования C,H,N,O-содержащих веществ, связанными со строением органических веществ (см. также [1]). Таким образом, все характеристики веществ находятся во взаимосвязи и изменение какого-либо одного свойства в ряду веществ всегда приводит к изменению других свойств. В работе [4] для наиболее употребимых взрывчатых характеристик представлены уравнения расчета по показателям химического состава и строения. Нахождение всех ЭМ внутри области с определенными границами определяет ограничения по достижимым уровням параметров действия взрыва.

В течение ряда лет гексоген и октоген являлись основой для сравнения новых ЭМ по комплексу свойств. Принимая во внимание изученность их свойств и промышленную базу по получению, они сохраняют практическое значение не только в настоящее время, но и на обозримое будущее. Особо следует отметить работы по технологии получения их в виде кристаллов с малым числом дефектов (например: [2,3]). Уменьшение дефектности кристалла приводит к снижению чувствительности к механическим и ударно-волновым воздействиям. В предельном случае снижение дефектности и повышение однородности кристаллических ЭМ должно повышать их устойчивость к ударным воздействиям до уровня жидких ЭМ. Подтверждением этого является то, что критическое давление инициирования детонации тротилового заряда, изготовленного методом литья, в 2 раза больше, чем у пресованного. Уровень этого параметра для жидких и кристаллических ЭМ близкого химического состава отличается почти на порядок. Так, например, жидкий ЭМ – нитроглицерин, имеет давление инициирования 12 ГПа. Расчетное значение критического давления инициирования для кристаллического ЭМ с химическим составом, соответствующим нитроглицерину, приводит к значению 1,1 ГПа.

Для верификации критического давления инициирования детонации жидких ЭМ получено интерполяционное уравнение его связи с характеристиками химического состава и строения (см. ур. 1):

$$P_{\text{кп}} = \rho^{1,309} \times B^{0,9288} \quad [\text{кбар}] \quad (1)$$

$$s_{\text{абс}} = \pm 5,5; \quad s = \pm 2,0\%; \quad \text{коэффициент корреляции} - 0,999; \quad n = 10$$

где ρ - плотность, B – брутто-сумма, равная количеству молей химических элементов в 1 кг,

Для разработки уравнения 1 использовались данные известных справочников (например, [5] и собственные экспериментальные данные.

Выводы

Рассмотрены совместно достижимые уровни энергонасыщенности и безопасности ЭМ. Эти уровни вытекают из взаимосвязи свойств ЭМ и подтверждаются общими закономерностями изменения взрывчатых характеристик в соответствие с химическим составом и строением ЭМ.

Для некоторых классов ЭМ имеется принципиальная возможность существенного повышения безопасности за счет совершенствования качества кристалла. Уровень критического давления инициирования жидких ЭМ является наглядной иллюстрацией влияния однородности внутренней структуры на показатели безопасности.

Таким образом, перспективным направлением совершенствования ЭМ является повышение качества кристалла. В этой связи большой интерес могут представлять также работы по получению со-кристаллов ЭМ.

Список литературы

1. Смирнов С.П., Смирнов А.С., Прогнозирование характеристик взрывчатых веществ // Журнал прикладной химии. – 2009. – Спецвыпуск к 100-летию С.С. Новикова. – С. 87–95.
2. Halvorsen T., Kristiansen J.D., Johansen O.H., Smith K.-T., Berg A., Gjersoe R., Christensen M., Nevstad G. RS-RDX and RS-HMX: Ageing and Shock Sensitivity // 36th International Annual Conference of ICT & 32nd International Pyrotechnics Seminar. 2005. Karlsruhe, Federal Republic of Germany. – 2005. – V. 36.
3. Whitley V.H. Optical Absorption Measurements of Defects in Crystalline RDX // 36th International Annual Conference of ICT & 32nd International Pyrotechnics Seminar. 2005. Karlsruhe, Federal Republic of Germany. – 2005. – P. 72.
4. Смирнов А.С., Смирнов С.П., Пивина Т.С., Лемперт Д.Б., Маслова Л.К. Комплексная оценка физико-химических свойств новых энергоемких материалов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2016. – № 10. – С. 2315–2332.
5. Small Scale Gap-Test (SSGT) Data Compilation: 1959-1972. NOLTR 73-132 (AD 773743) // Naval Ordnance Laboratory. J.N. Ayres, L.J. Montesi, R.J. Bauer. White oak, Silver Spring, Maryland, Naval Ordnance Laboratory. – 1973. – 230 p.

УДК 543.57; 620.261

ЭФФЕКТ ПЛАВЛЕНИЯ В ТЕРМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: УЧЕТ В КИНЕТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Муравьев Н.В.

ФГБУН ФИЦ химической физики имени Н.Н. Семенова РАН

Аннотация: В докладе пойдет речь о различных проявлениях процесса плавления при термическом анализе энергоемких и неэнергоемких органических соединений. Анализ широкого ряда соединений позволил выделить несколько характерных типов термического поведения: (1) ускорение реакции термического разложения после плавления [1], (2) кинетический сдвиг наблюдаемого пика плавления с последующим экзотермическим термораспадом [2], (3) независимость скорости термораспада от того, происходит реакция

в области до температуры плавления нативного соединения, или после [3]. Для всех случаев в работе предложены необходимые модификации аппарата формально-кинетического моделирования с использованием как неизотермических, так и изотермических данных. Результаты также обсуждаются с позиций известного в литературе тормозящего эффекта кристаллической решетки [4]. Совместное плавление соединений в условиях термического анализа может быть также использовано и для поиска молекулярных комплексов (сокристаллов, солей и пр.). Данный подход, применяемый для поиска сокристаллов лекарственных соединений, адаптирован для использования в области энергоемких соединений. Найден ряд новых энергонасыщенных сокристаллов, их структура подтверждена рентгеноструктурным анализом [5].

Ключевые слова: термический анализ, энергетические материалы, кинетические параметры, калориметрия

MELTING PHENOMENON IN THERMAL ANALYSIS OF ORGANIC COMPOUNDS: ITS TYPES, INTRODUCTION IN KINETIC MODELS, AND UTILIZATION IN DESIGN OF NOVEL MATERIALS

Muravyev N.V.

N.N. Semenov Scientific Research Center of Chemical Physics of the RAS

Abstract: Various manifestations of melting in thermal analysis of organic species are highlighted: (1) situations when the reaction rate shows considerable increase at melting [1], (2) the kinetic shift of the melting endotherm [2], (3) independence of the reaction rate on the melting temperature (reaction rate reveals no increase at melting) [3]. The results are discussed with focus on previously suggested retardation effect of the crystal lattice [4]. Lastly, the utilization of the co-melting of several compounds in the course of thermal analysis experiment is considered. This approach, previously applied for pharmaceutical compound, is adapted by the authors to energetic materials. Several new energetic cocrystals are found and reported [5].

Keywords: thermal analysis, energetic materials, kinetic parameters, calorimetry

Список литературы:

1. Muravyev N.V., Pronkin D.K., Klenov M.S., Voronin A.A., Dalinger I.L., Monogarov K.A. Thermal stability of emerging N6-type energetic materials: kinetic modeling of simultaneous thermal analysis data to explain sensitivity trends // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2023. – Vol. 25. – P. 3666–3680.
2. Pronkin D.K., Melnikov I.N., Meerov D.B., Lesnikov V.K., Sukhorukov A.Yu., Muravyev N.V. Thermal Stability of Several Organic Hydroxylamine Derivatives and a Broader Look at Explosive Hazard Identification // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2025. – Vol. 64. – P. 1139–115.
3. Muravyev N.V., Gorn M.V., Melnikov I.N., Monogarov K.A., Korsunskii B.L., Dalinger I.L., Pivkina A.N., Kiselev V.G. Autocatalytic decomposition of energetic materials: interplay of theory and thermal analysis in the study of 5-amino-3,4-dinitropyrazole thermolysis // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2022. – Vol. 24. – P. 16325–16342.
4. Burov Yu.M., Nazin G.M., Manelis G.B. Retardation of monomolecular reactions in the solid phase // *Russ. Chem. Bull.* – 1999. – Vol. 48. – P. 1250–1254.
5. Muravyev N.V., Fershtat L.L., Dalinger I.L., Suponitsky K.Yu., Ananyev I.V., Melnikov I.N. Rational Screening of Cocrystals using Thermal Analysis: Benchmarking on Energetic Materials // *Crystal Growth & Design*. – 2022. – Vol. 22. – P. 7349–7362.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ НИТПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛА НА ИХ ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАСПАДЕ

Синдицкий В.П., Смирнов С.П., Смирнова А.Д., Юдин Н.В.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: Квантово-химические расчеты геометрии 3,4-DNP и TNP методом функционала электронной плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP в базисе 6-311G++ показали, что размеры самых длинных связей C-NO₂ имеют близкие значения, что хорошо согласуется с практически одинаковыми начальными скоростями разложения этих веществ. В тоже время термодинамическая и кинетическая стабильность образующихся радикалов оказалось различной, что приводит к их различному поведению при термоллизе.

Ключевые слова: 3,4-динитропиразол, 3,4,5-тринитро-1Н-пиразол, квантово-химический расчет

INFLUENCE OF THE PYRAZOLE DERIVATIVES STRUCTURE ON THEIR THERMAL DECOMPOSITION BEHAVIOR

Sinditskii V.P., Smirnov S.P., Smirnova A.D., Yudin N.V.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: Квантово-химические расчеты геометрии 3,4-DNP и TNP методом функционала электронной плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP в базисе 6-311G++ показали, что размеры самых длинных связей C-NO₂ имеют близкие значения, что хорошо согласуется с практически одинаковыми начальными скоростями разложения этих веществ. At the same time, the thermodynamic and kinetic stability of the resulting radicals were found to be different, leading to their different behaviour during thermolysis.

Keywords: 3,4-dinitropyrazole, 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole, quantum-chemical calculation

Нитропиразолы относятся к хорошо известному классу химических веществ, но в последние десятилетия эти соединения стали предметом пристального внимания. Так, 3,4-динитропиразол (3,4-DNP) рассматривается в качестве замены тротила в технологии снаряжения литьем. Он имеет низкую температуру плавления 84,8 °С, плотность, превышающую плотность ТНТ – 1,81 против 1,65 г/см³ и положительную энтальпию образования $H_f^0 = 120,1$ кДж моль⁻¹ (28,7 ккал моль⁻¹) [1]. Скорость и давление детонации для этого ВВ (8,24 км с⁻¹ и 28,8 ГПа соответственно) значительно превосходит аналогичные параметры ТНТ. Сполна нитрованный 3,4,5-тринитро-1Н-пиразол (TNP) [2–4] имеет высокую плотность 1,867 г см⁻³, обладает близкой к октогену расчетной скоростью детонации (D 9,25 км с⁻¹, P 38,6 ГПа) [4], при этом чувствительность к удару для TNP сравнительно низкая, на уровне тротила, а к трению — на уровне октогена.

Проведенные на кафедре ХТОСА исследования термической стабильности этих соединений [5,6] показали значительную разницу в их поведении при термической обработке. Исследование распада в неизотермических условиях методом ДСК показало (Рис. 1–2), что все три вещества плавятся перед разложением и разлагаются в несколько стадий. Во всех случаях потеря массы к концу опыта достигает 96–99%.

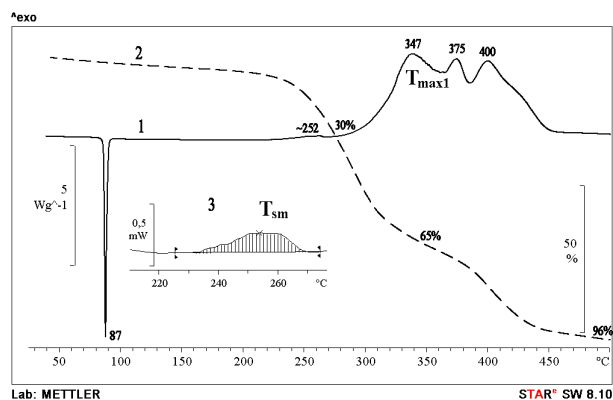


Рис. 1. Кривые ДСК (1) и ТГ (2) 3,4-DNP при скорости нагрева 10 °С/мин и увеличенный фрагмент кривой ДСК (3)

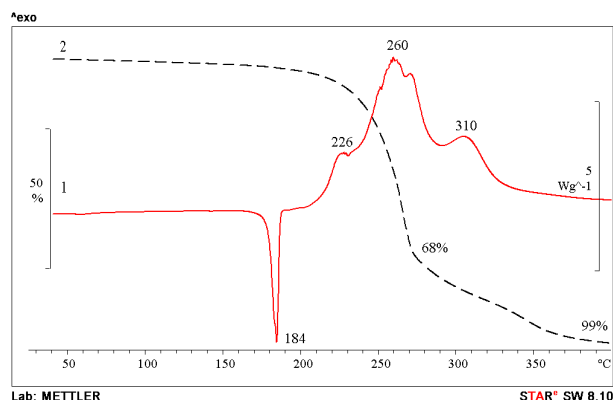


Рис. 2. Кривые ДСК (1) и ТГ (2) TNP при скорости нагрева 10 °С/мин

Согласно данным ДСК наиболее термостойким соединением является 3,4-DNP: в зависимости от скорости нагрева экзотермический пик лежит в интервале 330–350 °С, что выше, чем у широко применяемого октогена. Введение еще одной, третьей нитрогруппы в молекулу пиразола, снижает термическую стабильность – первый пик разложения TNP лежит в интервале 202–248 °С, а если опыт проводить в закрытых колпачках, то он вовсе становится основным.

Эксперименты по разложению нитропиразолов в изотермических условиях проводились в тонкостенных стеклянных манометрах Бурдона при соотношении массы навески к объему реакционного сосуда, $m/V \approx 0,001$. Разложение 3,4-DNP протекает по первому порядку, в реакционном сосуде присутствуют бурые газы, что говорит о том, что распад протекает с отрывом нитрогруппы. Поразительно, но константы скорости, полученные при помощи манометрии, оказались в ~ 70 раз быстрее, чем константы скорости, полученными методом ДСК. Такое различие объясняется низким тепловым эффектом разложения 3,4-DNP в области ~ 250 °С, что приводит к ошибочному определению скорости распада, поскольку значительный тепловой эффект наблюдается только температурах свыше 300 °С (рис. 1). В то же время отщепление первой нитрогруппы происходит в области ~ 250 °С, а вот тепловой эффект свыше 300 °С обусловлен уже окончательным разрушением продуктов разложения 3,4-DNP. Оказалось, что отщепление NO_2 группы и образование радикала нитропиразола не приводит к их взаимодействию. Вместо этого радикал нитропиразола атакует либо исходную молекулу 3,4-DNP, либо продукт ее конденсации. Это подтверждается методом ВЭЖХ-МС: в продуктах распада 3,4-DNP наблюдается наличие олигомеров, которые содержат два и более нитропиразольных фрагментов, связанных в цепочку (Рис. 3). Именно распад этих олигомерных структур наблюдается в области температур свыше 300 °С.

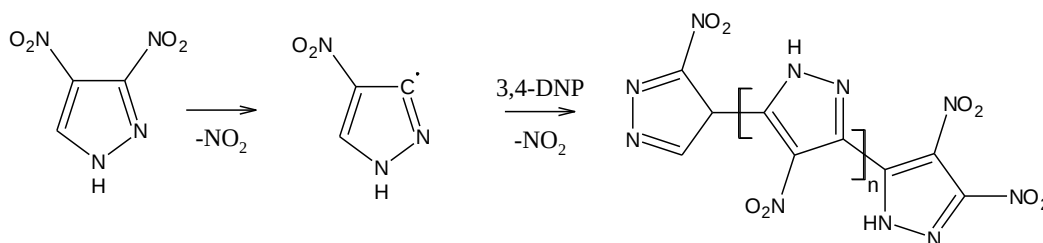
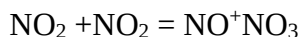


Рис. 3. Механизм распада 3,4-DNP

Удивительно, но механизм распада молекул, содержащих три нитрогруппы, отличается от механизма разложения 3,4-DNP. В реакционном сосуде манометра отсутствуют бурные газы, разложение TNP и его метильного производного MTNP в изотермических условиях происходит с выраженным автокаталитическим эффектом. Примечательно, что константы скорости начальной стадии разложения MTNP в пределах погрешности измерения совпадают с константами скорости разложения TNP. Следовательно, разложение TNP через изомеризацию нитрогруппы не оказывает существенного влияния на общий процесс разложения. Более того, было обнаружено, что начальные скорости разложения TNP и MTNP совпадают с константами скорости разложения 3,4-DNP, что указывает на одинаковую природу начальной стадии. Как уже отмечалось, разложение 3,4-динитропиразола начинается с потери нитрогруппы. Учитывая незначительную концентрацию NO₂ в газовой фазе при разложении TNP и MTNP в манометрах Бурдона, можно предположить, что в расплаве протекает следующая реакция с образованием нитрата нитрозония:



Одноэлектронный перенос от тринитропиразола к иону нитрозония приводит к образованию NO и катион-радикала **1**, который, выбрасывая NO₂⁺, превращается в радикал **2**. Можно предположить, что радикал 3,5-динитропиразола **2** менее реакционноспособен, чем радикалы мононитропиразола, и он подвержен окислению NO₂ с образованием соединения **3**.

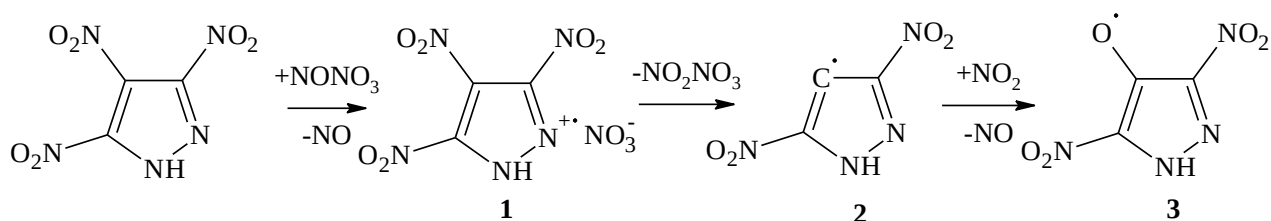


Рис. 4. Механизм катализа TNP

Хотя формально это превращение может быть представлено как результат нитро-нитритной перегруппировки, предложенный механизм автокатализа подтверждается спектром MS² аниона TNP (CID, 30 эВ), который указывает на последовательное отделение групп NO₂: 100% m/z 110 [M-H-NO₂]⁻, 40% m/z 156 [M-H-2·NO₂]⁻, при этом интенсивность иона с m/z 172 [M-H-NO]⁻ составляет всего 8%. Таким образом, прямая нитро-нитритная перегруппировка не является основным путем превращения.

Чтобы разобраться в причинах различного поведения при распаде схожих по строению молекул были произведены расчёты с помощью квантово-химического метода. Расчет проводился с помощью программы Gaussian PC GAMESS на уровне B3LYP/6-311G++. Расчет геометрии 3,4-DNP и TNP показывает, что размеры самых длинных связей C-NO₂, в 3 положении для 3,4-DNP и в 4 положении для TNP, имеют близкие значения (1,4523 и 1,4557Å, соответственно), что хорошо согласуется с практически одинаковыми начальными скоростями разложения этих веществ [6]. А вот образующиеся после разрыва связи C-NO₂ радикалы имеют сильно различные свойства: заряд на атоме C3 (0,145)

в радикале мононитропиразола значительно больше, чем заряд на радикальном центре C4 (0,089) в динитропиразоле. Это указывает на более высокую термодинамическую стабильность радикала динитропиразола. Кроме того, в последнем случае наличие объёмных нитрогрупп около реакционного центра повышает и кинетическую стабильность радикала. В результате этот радикал оказывается способен к взаимодействию с оксидом азота с образованием окси радикала. А вот более реакционноспособный радикал мононитропиразола атакует соседние молекулы 3,4-DNP с образованием олигомерных структур.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-00010).

Список литературы

1. Lebedev V.P., Matyushin Y.N., Inozemtcev Y.O., Dalinger I.L., Shevelev S.A., Fomenkov I.V. Thermochemical and explosive properties of nitropyrazoles // in 29th Inter. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, 1998. – P. 180.1–180.13.
2. Herve G. Dinitropyrazole derivatives, their preparation, and energetic compositions comprising them, Pat. US 20090186931, 2009.
3. Далингер И.Л., Попова Г.П., Вацадзе И. А., Шкинева Т.К., Шевелев С. А. Синтез 3,4,5-тринитропиразола // Известия РАН. Серия химическая. – 2009. – Т. 10. – P. 2120.
4. Herve G., Roussel C., Graindorge H. Selective preparation of 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole: A stable all-carbon-nitrated arene // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 2010. – Vol. 49. – P. 3177-3181.
5. Sinditskii V.P., Smirnov S.P., Egorshv V.Y. et al. Thermal decomposition peculiarities and combustion behavior of nitropyrazoles // Thermochim. Acta. – 2017. – Vol. 651. – P. 83–99.
6. Sinditskii V.P., Smirnov S.P., Smirnova A.D., Yudin N.V., Ye K.O, Hoang T.H., Dalinger I.L. Trinitropyrazole derivatives: the features of thermal decomposition, combustion behaviors and mechanism // FirePhysChem. – 2025. – в печати.

**ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГОРЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ
БАЛЛИСТИТНЫХ ТОПЛИВ С ОДИНАКОВОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ГОРЕНИЯ
НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ**

Аверьянов А. А., Денисюк А. П., Шепелев Ю. Г.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: Исследовано влияние катализатора на термическое разложение модельных образцов баллиститного топлива с одинаковой температурой горения. Показано, что образец на основе динитрата диэтиленгликоля имеет более высокую термическую стабильность по сравнению с образцом на основе нитроглицерина как без катализатора, так и в его присутствии.

Ключевые слова: динитрат диэтиленгликоля, нитроглицерин, термический распад, температура горения

**INFLUENCE OF COMBUSTION CATALYSTS ON THERMAL DECOMPOSITION OF
DOUBLE BASE PROPELLANTS WITH THE SAME COMBUSTION TEMPERATURE
BASED ON DIFFERENT PLASTICISERS**

Aver'yanov A. A., Denisyuk A. P., Shepelev Yu. G.

D.I. Mendelev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The influence of the catalyst on the thermal decomposition of model double base propellant samples with the same combustion temperature has been investigated. It is shown that the sample based on diethylene glycol dinitrate has a higher thermal stability compared to the sample based on nitroglycerin both without catalyst and in its presence.

Keywords: dinitrate diethylene glycol, nitroglycerin, thermal decomposition, combustion temperature.

В [1] показано, что 3% фталата меди-свинца оказывает различное влияние на скорость горения баллиститных топлив с одинаковой расчетной температурой горения, но содержащих различные пластификаторы. Например, для образца на ДНДЭГ скорость горения при 4 МПа увеличивается в 1,8 раз, а для образца на смешанном пластификаторе в 2,2 раза. При этом участки с практически нулевой зависимостью скорости горения от давления находятся в различном его интервале.

В практическом и научном плане важно знать, какое влияние оказывает этот катализатор на термическое разложение этих образцов. Поэтому целью данной работы является изучение этого вопроса.

Исследования проводили на тех же модельных образцах, содержащих по 49% НЦ, 49% пластификатора, 1% дифениламина и 1% индустриального масла. Образец №1 содержал единственный пластификатор – ДНДЭГ, а образец №2 – смешанной пластификатор: 35% НГЦ, 8,1% динитротолуола, 5,9% дибутилфталата. Температура горения образцов при $p = 4$ МПа составляет 2217 К. Катализатор вводили сверх 100%.

Термический распад образцов проводился в измерительно-вычислительном комплексе «Вулкан-2000» в вакууме при температурах 120, 135 и 150 °С. Масса образцов

составила 50 мг, отношение массы навески к объёму реакционного сосуда равно $18,5 \cdot 10^{-4}$ г/см³.

Характер распада образцов представлен на рис. 1.

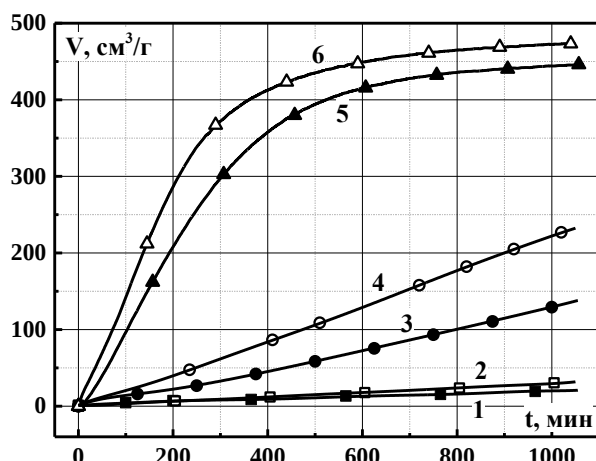


Рис. 1. Влияние температуры на термическое разложение образцов:

1 – на ДНДЭГ при 120 °C; 2 – на НГЦ при 120 °C;
3 – на ДНДЭГ при 135 °C; 4 – на НГЦ при 135 °C;
5 – на ДНДЭГ при 150 °C; 6 – на НГЦ при 150 °C

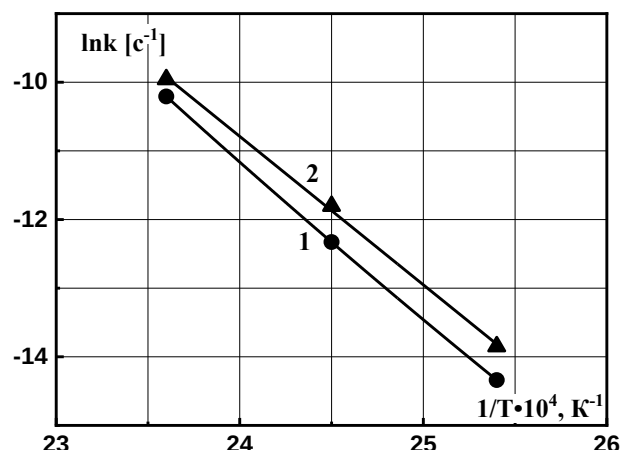


Рис. 2. Зависимость константы скорости разложения от температуры образца на основе: 1 – ДНДЭГ; 2 – НГЦ

Из рис. 1 видно, что при полном распаде образцов выделилось почти одинаковое количество газов: с образца с НГЦ выделилось 503 см³/г газа, а при распаде образца с ДНДЭГ – 489 см³/г. Образец на НГЦ имеет более высокую скорость газовыделения, чем образец на ДНДЭГ (табл. 1).

По полученным данным были построены зависимости константы скорости термического распада от температуры (рис. 2).

Таблица 1

Влияние времени распада образцов без катализатора на объём выделившихся газов

t, мин	V, см³/г и величина K^* при T, °C								
	120			135			150		
	ДНДЭГ	НГЦ	Z^*	ДНДЭГ	НГЦ	Z^*	ДНДЭГ	НГЦ	Z^*
500	12,1	15,2	1,26	58,4	106,1	1,82	394,2	435,2	1,10
1000	20,0	29,5	1,48	129,3	239,1	1,85	444,1	471,8	1,06
4000	84,4	134,1	1,59	427,3	451,5	1,06	470,1	502,4	1,07

Примечание. $Z^* = V_{\text{НГЦ}}/V_{\text{ДНДЭГ}}$

Для обоих образцов рассчитаны параметры уравнения Аррениуса: для образца на основе ДНДЭГ $k = 10^{19,02} \cdot e^{-\frac{187780}{RT}}$, а для образца на НГЦ – $k = 10^{17,82} \cdot e^{-\frac{179323}{RT}}$, где энергия активации выражена в Дж/моль. Рассчитанные по этим уравнениям константы скорости разложения при температуре 50 °C для образцов с ДНДЭГ и образца с НГЦ составляют $4,48 \cdot 10^{-12}$ с⁻¹ и $6,60 \cdot 10^{-12}$ с⁻¹, соответственно. Из [2,3] видно, что значения констант скорости распада образцов находятся между значениями констант скорости распада индивидуальных пластификаторов, которые составляют $5,6 \cdot 10^{-13}$ и $1,3 \cdot 10^{-11}$ с⁻¹ для ДНДЭГ и НГЦ соответственно.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости объёма газовыделения от времени при термическом распаде катализированных образцов.

Видно, что катализированные образцы на основе НГЦ обладают большей скоростью газовыделения, чем образцы на ДНДЭГ.

Интересной особенностью является то, что катализатор повышает скорость газовыделения обоих образцов при 120 °С, при этом снижая её при 150 °С. Для образца на ДНДЭГ при 135 °С катализатор также повышает скорость газовыделения, а для образца на НГЦ при той же температуре – практически не влияет. Количественно это показано в табл. 2.

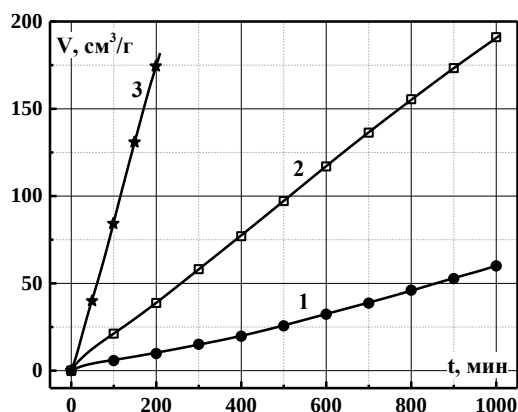


Рис. 3. Влияние температуры на термическое разложение образца на основе ДНДЭГ с 3% ФМС:
1 – 120 °С; 2 – 135 °С; 3 – 150 °С

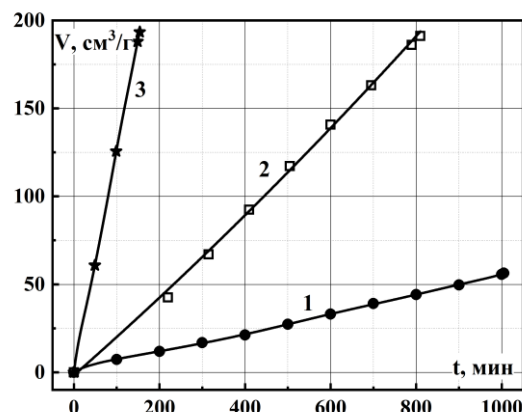


Рис. 4. Влияние температуры на термическое разложение образца на основе НГЦ с 3% ФМС:
1 – 120 °С; 2 – 135 °С; 3 – 150 °С

Таблица 2

Влияние времени распада на объём выделившихся газов катализированных образцов

Образец на основе пластификатора	Т, °С	Добавка	Объём газовыделения V, см³/г за время, мин					
			500		1000		4000	
			V	Z**	V	Z**	V	Z**
ДНДЭГ	120	Без кат.	12,1	–	20,0	–	84,4	–
		3% ФМС	25,7	2,12	60,0	3,00	240,1	2,84
	135	Без кат.	58,4	–	129,3	–	427,3	–
		3% ФМС	97,1	1,66	191	1,48	392	0,92
	150	Без кат.	394,2	–	444,1	–	470,1	–
		3% ФМС	337,9	0,86	417,5	0,94	446,8	0,95
НГЦ	120	Без кат.	15,2	–	29,5	–	134,1	–
		3% ФМС	27,3	1,80	55,7	1,89	207,6	1,55
	135	Без кат.	106,1	–	222,3	–	429,8	–
		3% ФМС	116,0	1,09	231,5	1,04	428	1,00
	150	Без кат.	435,2	–	471,8	–	502,4	–
		3% ФМС	390,7	0,90	445,4	0,94	478,5	0,95

Примечание. $Z^{**} = V_{кат.}/V_{без кат.}$

Для катализированных образцов, содержащих 3% ФМС, также определены значения параметров уравнения Аррениуса. Зависимости констант скорости от температуры представлены на рис. 5.

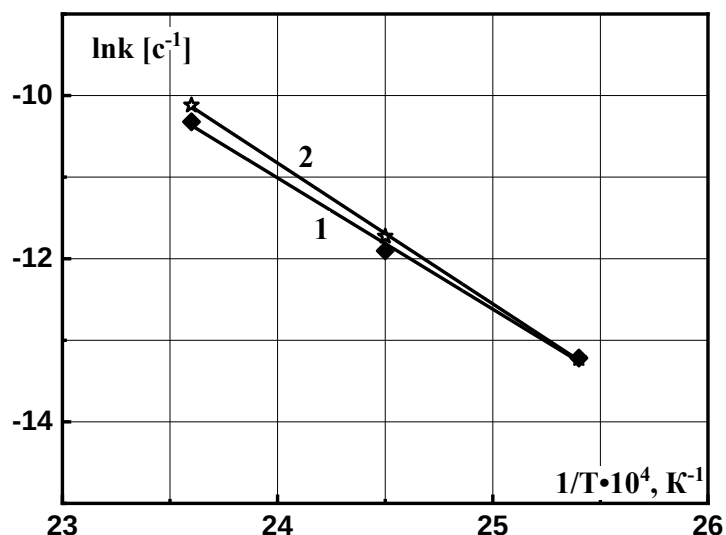


Рис. 5. Зависимости константы скорости разложения от температуры образцов, содержащих 3% ФМС: 1 – на основе ДНДЭГ; 2 – на основе НГЦ

Уравнения зависимости констант скорости химической реакции от температуры имеют вид: для образца №1 $k = 10^{11,93} \cdot e^{-\frac{133174}{RT}}$ и для образца №2 $k = 10^{13,25} \cdot e^{-\frac{143042}{RT}}$.

Рассчитанные по этим уравнениям константы скорости разложения при температуре 50 °С для катализированных образцов №1 и №2 составляют $2,4 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$ и $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$, соответственно.

На основании проведённых исследований можно сделать заключение о том, что образец на основе ДНДЭГ имеет несколько более высокую термическую стабильность по сравнению с образцом на основе НГЦ.

Список литературы

1. Аверьянов А.А., Козлов В.А., Денисюк А.П. Влияние катализаторов на скорость горения баллиститных порохов с одинаковой температурой горения на основе различных пластификаторов // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. – № 10 (289). – С. 99–102.
2. Е Зо Тве. Закономерности и механизм горения композиций на основе нитроцеллюлозы: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.07 / Е Зо Тве. – М., 2015. – 331 с.
3. Андреев К.К. Термическое разложение взрывчатых веществ. – М.: Изд-во Наука, 1975. – 256 с.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА МЕДИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВОГО ОБРАЗЦА

Денисюк А.П., Гулаков М.Ю., Демидова Л.А., Молчанова Н.О.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: Изучено влияние оксида меди и углеродных нанотрубок на закономерности горения модельного смешанного образца на основе ПХА. Показано, что влияние добавок зависит от их коэффициента теплопроводности. Углеродные нанотрубки и CuO оказывают схожий каталитический эффект в области умеренно-повышенного давления, т.е. с ростом давления эффективность действия добавок увеличивается.

Ключевые слова: катализ горения, смешанное топливо, оксид меди, углеродные нанотрубки

THE INFLUENCE OF COPPER OXIDE ON COMBUSTION BEHAVIOR COMPOSITE PROPELLANT

Denisuyk A.P., Gulakov M. Yu., Demidova L.A., Molchanova N.O.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The effects of copper oxide and carbon nanotubes on the combustion patterns of a model mixed sample based on AP have been studied. It is shown that the effect of additives depends on their thermal conductivity coefficient. Carbon nanotubes and CuO have a similar catalytic effect in the region of moderately elevated pressure, i.e., with increasing pressure, the effectiveness of the additive increases.

Keywords: combustion catalysis, composite propellant, copper oxide, carbon nanotubes

Установлено [1, 2], что катализ горения баллистических порохов различного состава, индивидуальных взрывчатых веществ, содержащих нитрогруппы, линейных нитроаминов происходит при выполнении двух условий: на поверхности горения должен образовываться сажаистый каркас, на котором происходит накопление частиц катализатора; коэффициент теплопроводности каркаса ($\lambda_{\text{каркаса}}$) должен быть значительно больше (в 3 и более раз) коэффициента теплопроводности газовой зоны над поверхностью горения. На каркасе происходит каталитическое ускорение тепловыделения, в результате зона каркаса становится ведущей зоной горения. Для баллистических топлив без катализатора ведущей зоной является реакционный слой конденсированной фазы.

Аналогичные результаты [3] получены и для смешанных композиций на основе перхлората аммония. Причем УНТ в индивидуальном виде оказывают необычное влияние на закономерности горения смешанных композиций: эффективность действия зависит от их количества и давления, при котором происходит горение.

Можно полагать, что металлические порошки с высоким значением коэффициента теплопроводности могут оказывать существенное влияние на закономерности горения смешанных топлив. Поэтому целью работы явилось изучение влияния CuO на скорость горения смешанного образца.

Исследование проводили на топливе следующего состава: 12,2% поливинилбутирала, пластифицированного 15,8% дибутилфталатом, в который вводили 70% перхлората аммония (размер частиц 7–11 мкм), а также 1,4% фторопласта и 0,6% технологических добавок. В качестве теплопроводящих добавок использовали УНТ марки «Таунит-М» ($S_{уд} = 270 \text{ м}^2/\text{г}$), оксид меди ($S_{уд} = 9,3 \text{ м}^2/\text{г}$). Добавки вводили сверх 100%, в количестве, чтобы их объемная доля была одинаковая (~4%).

Заряды топлива получали с помощью вальцевания и проходного прессования. Скорость горения определяли на бронированных в ПВХ трубки цилиндрических образцах диаметром 6 мм и высотой 15 мм в приборе постоянного давления в атмосфере азота.

Результаты представлены на рис. 1 и табл. 1.

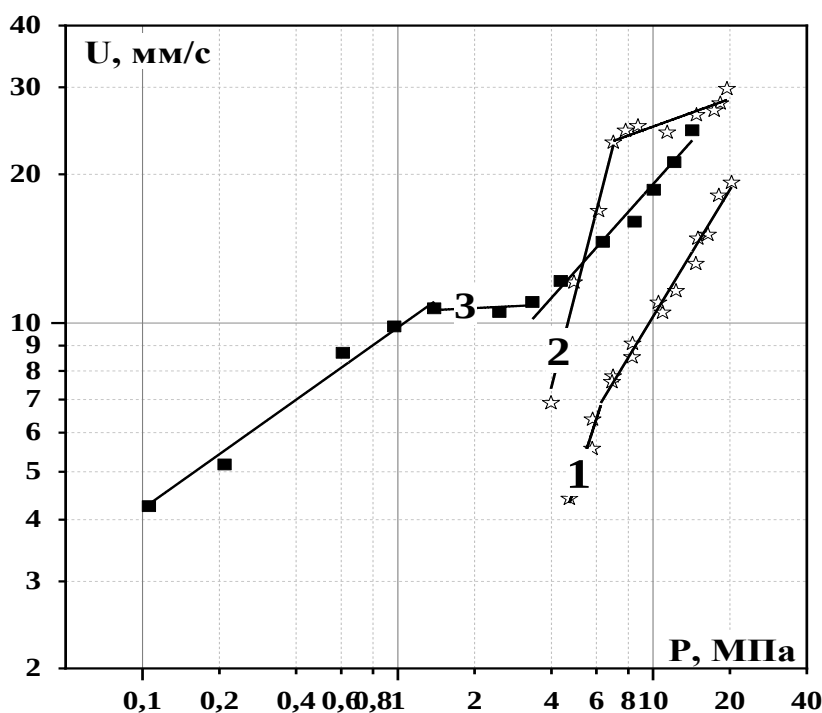


Рис. 1. Влияние добавок на скорость горения базового образца: 1 – без добавок; 2 – 5% УНТ; 3 – 20% CuO

Таблица 1

Влияние добавок на закономерности горения смесового образца

Добавка	λ , Вт/м К	α	T_g , К	P_{min} , МПа	ν	Δp , МПа	U_6 , мм/с	Z_6	U_{10} , мм/с	Z_{10}
Без добавок	–	0,54	1867	4,5	1,61 0,85	5–6,5 7–20	6,4	–	10,2	–
5% УНТ	1000– 6000	0,47	1505	4	2,02 0,19	4–6,5 6,5–20	16,8	2,6	25,2	2,5
20% CuO	390	0,56	1876	0,1	0,36 0,03 0,58	0,1–1,5 1,5–3,3 3,3–16	14,2	2,5	19,2	1,3

Выводы

Установлено:

- Базовый образец начинает гореть с давления 4,5 МПа. Увеличение диаметра образца до 18 мм не приводит к снижению $P_{\min}$. На зависимости $U(p)$ имеется два участка: первый – с высоким значением $v = 1,6$, на втором участке значение v снижается в ~ 2 раза меньше ($v = 0,85$).

- Эффективность действия 5% УНТ значительна и растет с увеличением давления: при 6 МПа нанотрубки увеличивают скорость горения в 2 раза, а при 10 МПа – в 2,6. На зависимости $U(P)$ имеется два участка: на первом – скорость горения сильно зависит от давления ($v = 2,02$), на втором – зависимость резко снижается ($v = 0,19$). Параметр Z с ростом давления слабо изменяется. Это связано с тем, что высокотемпературная зона близка к поверхности горения и УНТ увеличивают скорость горения за счет своей высокой теплопроводности.

- 20% оксида меди (II) оказывают сложное влияние на скорость горения модельного топлива: в области давления до 4 МПа оксид меди проявляет себя, как катализатор горения: уменьшает $P_{\min}$ до 0,1 МПа и значительно снижает параметр v от 1,61 до 0,03. С увеличением давления также, как и для УНТ, влияние на скорость горения, по-видимому, оказывает высокая теплопроводность меди – 390 Вт/(м·К) [4].

Таким образом, можно полагать, что при горении смесевых систем теплопроводность добавки является одним из факторов, влияющих на скорость горения, так как высокотемпературная зона пламени находится достаточно близко к поверхности горения смесевых систем.

Список литературы

1. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Галкин В.И. Ведущая зона горения баллистических порохов с катализаторами // Физика горения и взрыва. – 1995. – Т. 31. – № 2. – С. 32–40.
2. Denisyuk A.P., Zar Ni Aung, Shepelev Y.G. Energetic Materials Combustion Catalysis: Necessary Conditions for Implementation // Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2021. – Vol. 46. – № 1. – P. 90–98.
3. Гулаков М.Ю., Ткачев К.А., Тарасова С.Э. Денисюк А.П. Влияние углеродных нанотрубок на параметры волны горения модельного состава на основе перхлората аммония // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т.37. – №10. – С. 29–31.
4. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. – Атомиздат, Москва. – 1968. – 485 с.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГОЕМКОГО ПОЛИТРИАЗОЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА

Доценко В.Д., Сизов В.А., Малкина Д.А., Петров В.А.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: В статье представлены результаты исследования закономерностей горения энергонасыщенных политриазольных сополимеров, а также их пластификации нитроэфиром. Политриазольные сополимеры обладают положительной энтальпией образования и представляют определенный интерес в качестве компонента пороховых композиций.

Ключевые слова: энергоемкие полимеры, политриазолы, скорость горения

ENERGETIC POLYTRIAZOLE COPOLYMER COMBUSTION REGULARITIES

Dotsenko V.D., Sizov V.A., Malkina D.A., Petrov V.A.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The results of study combustion regularities of energetic polytriazole copolymers, as well as their plasticization with nitroester at the article presents. Polytriazole copolymers have a positive enthalpy of formation and are of particular interest as a component of propellant.

Keywords: energetic polymers, polytriazole, burning rate

Введение

Одним из широко используемых полимеров в пороховых композициях является нитроцеллюлоза (НЦ). Существенным недостатком является ее химическая и физическая неоднородности, которые могут оказывать негативное влияние на характеристики конечного продукта. В связи с чем проводятся поисковые исследования по получению синтетических энергонасыщенных полимеров, которые по своим свойствам не будут уступать нитроцеллюлозе. Предполагается, что такие полимеры должны обладать положительной энтальпией образования, совместимостью с уже использующимися компонентами порохов и топлив, а также выделять достаточно большое количество энергии при горении.

Повышенный интерес представляют новые синтезированные вещества [1, 2], содержащие в своем составе эксплозифорные группы, такие как нитро-, нитраза-, и азидогруппы, обладающие положительной энтальпией образования.

Экспериментальная часть

Объектами исследования выступили сополимеры, синтезированные в ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН. Вещества являются продуктами сополимеризации индивидуальных энергоемких мономеров, закономерности горения некоторых были изучены ранее [3–5].

Характеристики исследуемых веществ представлены ниже. Энтальпии образования были рассчитаны по методу вклада отдельных групп Франклина. В трех исследуемых образцах пропорция компонентов была $C_2:(Z_1/Z_6) = 1:1$, и соотношение Z_1/Z_6 варьировалось от 25 до 75%.

Шифр	C2Z1Z6_25/75	C2Z1Z6_50/50	C2Z1Z6_75/25
ΔH_f , кДж/кг	+437	+412	+388

Эксперимент по определению зависимости скорости горения от давления проводили в приборе постоянного давления в атмосфере азота. Скорость горения выражается

степенным законом – $U = Br^v$, где u – линейная скорость горения; p – давление; B , v – коэффициенты. Результаты приведены на рис. 1 и в табл. 1. При низком давлении скорость горения изученных образцов сопоставима с НЦ, при 10 МПа ниже на 30–90%, в зависимости от соотношения мономеров в составе. Трехкомпонентные полимеры C2Z1Z6 имеют сложный характер зависимости скорости горения от давления по сравнению с двухкомпонентными. При соотношении Z1/Z6 = 50/50 значение v снижается до 0,38 при давлении выше 2 МПа.

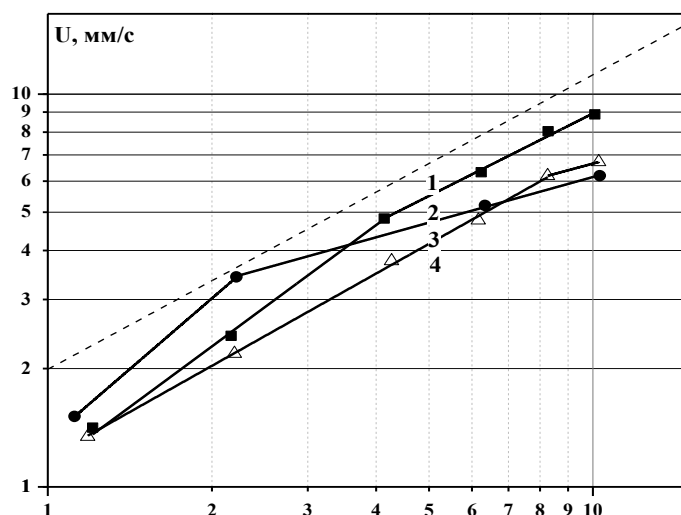


Рис. 1 – Зависимость скорости горения энергоемких полимеров от давления:
1 – НЦ; 2 – C2Z1Z6_75/25; 3 – C2Z1Z6_50/50; 4 – C2Z1Z6_25/75

Таблица 1

Параметры горения образцов

Полимер	Закон горения			U_2 , мм/с	U_{10} , мм/с
	B	v	Δp , МПа		
C2Z1Z6_75/25	1,11	1,02	1,0–4,0	2,3	8,7
	1,78	0,69	4,0–10,0		
C2Z1Z6_50/50	1,31	1,02	1,0–2,0	2,7	6,0
	2,52	0,38	2,0–10,0		
C2Z1Z6_25/75	1,18	0,78	1,0–8,0	2,0	6,6
	2,81	0,37	8,0–10,0		
C2Z6 [5]	2,39	0,81	0,5–12,0	4,2	15,4
C2Z1 [5]	1,71	0,91	0,5–12,0	3,2	13,9
НЦ (12% N)	1,99	0,75	1,0–12,0	2,8	11,2

Изучаемые вещества были пластифицированы нитроглицерином (НГЦ) в соотношении сополимер/нитроэфир 60/40, результаты представлены на рис. 2 и в табл. 2.

Таблица 2

Параметры горения сополимеров, пластифицированных 40% НГЦ

Система	Закон горения			U_2 , мм/с	U_{10} , мм/с
	B	v	Δp , МПа		
C2Z1Z6_75/25	2,95	0,77	1,0–6,0	5,0	14,6
	5,31	0,44	6,0–12,0		
C2Z1Z6_50/50	3,36	0,77	1,0–3,0	5,7	16,1
	4,32	0,57	3,0–12,0		
C2Z1Z6_25/75	3,13	0,80	1,0–6,0	5,4	16,3
	6,95	0,37	6,0–12,0		

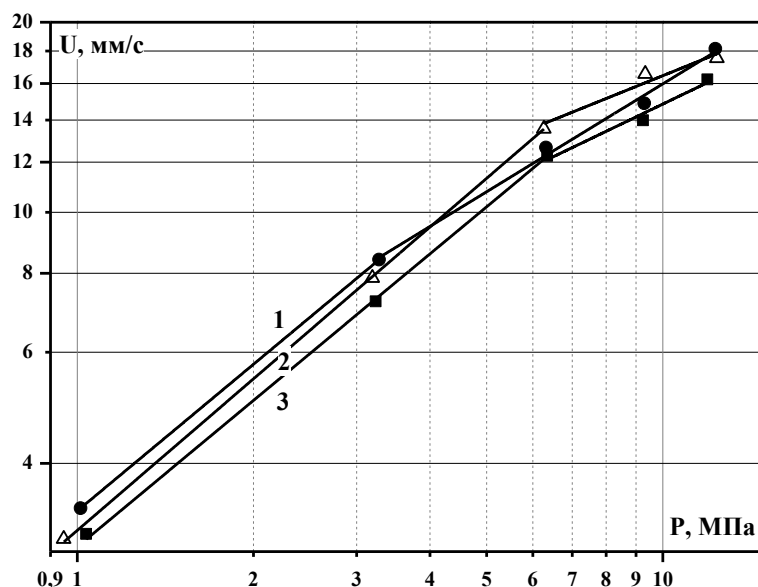


Рис. 2 – Горение сополимеров, пластифицированных НГЦ (60/40):
1 – C2Z1Z6_50/50; 2 – C2Z1Z6_25/75; 3 – C2Z1Z6_75/25

При пластификации сополимеров на зависимости $u(p)$ сохраняется сложный характер с двумя участками. Скорость горения увеличивается более чем в 2 раза по сравнению с индивидуальными веществами, при этом при 10 МПа скорость горения выше у сополимеров с соотношением $Z1/Z6 = 50/50$ и $25/75$, в то время как для индивидуальных сополимеров скорость горения выше при соотношении $Z1/Z6 = 75/25$.

Выводы

Скорости горения трехкомпонентных сополимеров ниже, чем у двухкомпонентных веществ. Трехкомпонентные сополимеры имеют участок с невысокой зависимостью от давления ($\nu < 0,4$), что открывает возможность для дальнейшего использования их в составе модельных пороховых композиций.

Список литературы

1. Gayathri S., Reshmi S. Nitrate Functionalized Polymers for High Energy Propellants and Explosives: Recent Advances. – 2017. – Polym. Adv. Technol.. – Vol. 28. – P. 1539–1550.
2. Dou J., Xu M., Tan B., et al. Research progress of nitrate ester binders // FirePhys-Chem. – 2023. – Vol. 3. – P. 54–77.
3. Доценко В.Д., Сизов В.А., Денисюк А.П. Закономерности горения энергонасыщенных мономеров // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 10. – С. 28–30.
4. Gribov P.S., Kondakova N.N., Il'icheva N.N., et al. Energetic Polymer Possessing Furazan, 1,2,3-Triazole, and Nitramine Subunits // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Vol. 24.
5. Доценко В.Д., Шелгачев Г.А., Сизов В.А., Денисюк А.П. Закономерности горения энергонасыщенных горения энергонасыщенных мономеров и олигомера на их основе // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – №10. – С. 35–38.

АЛГОРИТМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЗАРЯДАХ ПОНИЖЕННОЙ ПЛОТНОСТИ

Левшенков А.И., Юрков А.В., Дёмичев И.С., Прохоров А.Э.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: В статье предложена алгоритмизация методики определения детонационной способности энергонасыщенных материалов в зарядах пониженной плотности в металлических и пластиковых оболочках различных диаметров, включающая определение минимального инициирующего заряда ИВВ, определение или оценку предельного и критического диаметра детонации, либо минимального содержания сенсibilизатора.

Ключевые слова: детонационная способность, минимальный инициирующий заряд, критический диаметр детонации, заряды пониженной плотности

ALGORITHMIC METHOD FOR DETERMINING THE DETONATION CAPABILITY OF ENERGETIC MATERIALS IN LOW-DENSITY CHARGES

Levshenkov A.I., Yurkov A.V., Demichev I.S. Prokhorov A.E.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The article proposes an algorithmization of the methodology for determining the detonation capacity of energetic materials in low-density charges in metal shells, including the determination or evaluation of the minimum initiating charge of the primary explosives, the evaluation of the limiting and critical detonation diameter, or the minimum content of the sensitizer.

Keywords: detonation, minimum initiating charge, critical detonation diameter, limit detonation diameter, charges of reduced density

Введение

Детонационная способность, включающая критический и предельный диаметр детонации, а также чувствительность к детонационному импульсу, является одной из важнейших характеристик энергонасыщенных материалов (ЭМ). С одной стороны, она является характеристикой надёжности срабатывания зарядов, с другой стороны – безопасности обращения с ЭМ. Детонационная способность индивидуальных ВВ к детонационному импульсу зависит как от природы вещества, так и от характеристик заряда [1] – плотности, дисперсности и формы и структуры частиц ВВ, определяющих количество и размер горячих точек, способствующих распространению детонационной волны.

В данной работе были исследованы ароматические тринитросоединения, а также ВВ пониженной мощности – ароматические динитросоединения, являющиеся ВВ пониженной мощности. К бризантным ВВ пониженной мощности относят ВВ с теплотой взрыва меньше, чем у тротила. Такие ВВ имеют максимум на зависимости скорости детонации от плотности и в небольших диаметрах могут детонировать только при пониженной плотности заряда.

Существует ряд методов определения чувствительности к детонационному импульсу. Из стандартных методов можно назвать метод определения минимального инициирующего заряда ИВВ (МИЗ) [2] в гильзе от капсуля-детонатора КД № 8, а также

методы определения детонационной способности ЭМ в насыпных зарядах в стальной трубе [3]. Использование методики [2] затрудняется малой доступностью гильз от КД № 8. Методика [3] требует использования толстостенных стальных труб методика А-1 50/60 мм, методика А-2 50/70 мм (объем заряда 1–2 л, масса не менее 0,5–1 кг), что превышает возможности взрывной камеры РХТУ им. Д.И. Менделеева и делает невозможным исследование вновь получаемых соединений.

Методическая часть

На кафедре ХТОСА РХТУ им. Д.И. Менделеева латунные трубки толщиной стенки 1 мм были использованы в 1976 г. для определения скорости детонации солей динитрофенола и динитрорезорцина [4]. 2016 г. предложена методика определения чувствительности ЭМ к детонационному импульсу [5]. В качестве оболочек были использованы медные трубки с внутренним диаметром 4–6 мм с толщиной стенки 1 мм, и стальные трубы с внутренним диаметром 15 мм с толщиной стенки 3 мм.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе помимо трубок диаметром 4 и 6 мм были также использованы медные трубки с внутренним диаметром 8 и 10 мм, что позволило более точно определить критический диаметр исследуемых ВВ (рис. 1, рис. 2).

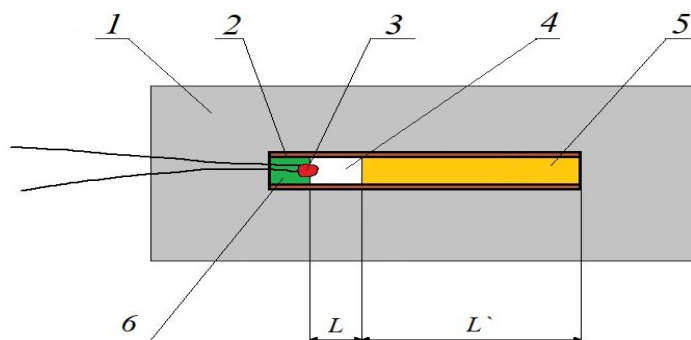


Рис. 1. Схема экспериментальной сборки для определения минимального инициирующего заряда:
1 – стальная пластина-свидетель; 2 – медная трубка; 3 – электро-воспламенитель;
4 – инициирующее ВВ, L – длина заряда инициирующего ВВ; 5 – бризантное ВВ,
 L' – длина заряда бризантного ВВ; 6 – уплотнитель

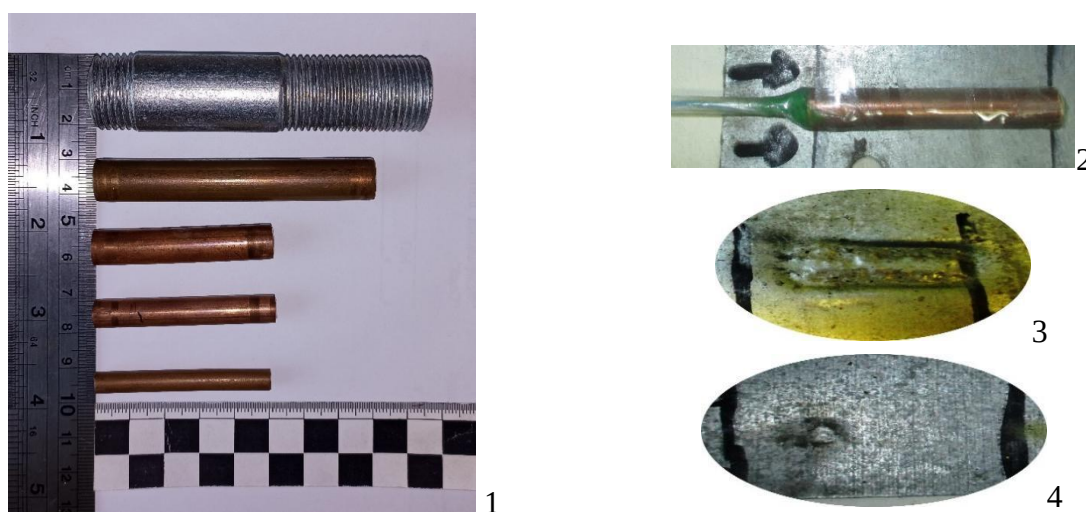


Рис. 2. Используемые оболочки, сборка и результаты экспериментов:
1 – медные трубки с внутренним диаметром 4, 6, 8 и 10 мм с толщиной стенки 1 мм и стальная трубка с внутренним диаметром 15 мм и толщиной стенки 3 мм; 2 – пример сборки (заряд в медной трубке с электровоспламенителем на стальной пластине-свидетеле;
3 – результат – детонация; 4 – результат – отказ

В качестве свидетеля применяли стальную пластину толщиной 0,5 мм, помещённую на бронеплиту. О наличии или отсутствии детонации судили по размерам и форме следа на пластине-свидетеле (рис. 2), а также по фрагментообразованию медной оболочки. ВВ использовали в виде частиц, проходящих через сито с размером ячейки 200 мкм (средний размер частиц около 100 мкм), которые готовили путём измельчения и отсева. Заряды готовили путём утряски до плотности 1 г/см³. В качестве инициаторов использовали ИВВ не содержащие тяжёлых металлов: ТАТП с плотностью 0,8 г/см³ и ТЭН с плотностью 0,7 г/см³, иницируемый 30 мг ТАТП. Воспламенение ТАТП проводили с помощью капсюля-воспламенителя.

Вначале проводили эксперимент в трубках диаметром 6 мм, близкой по прочности к стальной гильзе капсюля-детонатора №8 с максимальным зарядом ТАТП (300 мг, 1,5 d заряда). Если происходила детонация, заряд снижали и определяли МИЗ. Затем в трубках диаметром 4 мм по площади пробития свинцовой пластинки оценивали предельный диаметр ВВ. Если в трубках диаметром 6 мм с максимальным зарядом ТАТП детонации не происходило, эксперимент проводили с максимальным зарядом ТЭНа (300 мг). Если детонация происходила, снижали заряд и определяли МИЗ. Если нет – увеличивали диаметр заряда до 8–10 мм с максимальным зарядом ТЭНа (1,5 d заряда).

Таблица

Детонационные характеристики ароматических три - и динитросоединений

ВВ/Свойства	Минимальный диаметр заряда детонации ВВ, мм	МИЗ ТАТП при d = 6 мм	МИЗ ТЭН при d = 6 мм	МИЗ ТЭН при d = 8 мм
1,3,5-Тринитробензол	4	25±5		
1,3-Динитробензол	4	160±20		
2,4-Динитрофенол	4	300±50	68±8	
2,4-Динитрорезорцин	4	200±50		
2,4,6-Тринитротолуол	4	68±12		
2,4-Динитротолуол	8			300±50
2,4,6-Тринитроанилин	4	88±12		
2,4-Динитроанилин	8			400±100

Заключение

Предложенная алгоритмизированная методика (рис. 3), которая благодаря использованию зарядов пониженной плотности в металлических оболочках и небольшой массе этих зарядов, позволяет определять свойства различных ЭМ, в том числе вновь получаемых соединений и смесей на их основе, относящихся к ВВ пониженной мощности, и дифференцировать их по детонационной способности. Исследования возможно проводить как во взрывной камере РХТУ им. Д.И. Менделеева, так и в бомбе Бихеля.

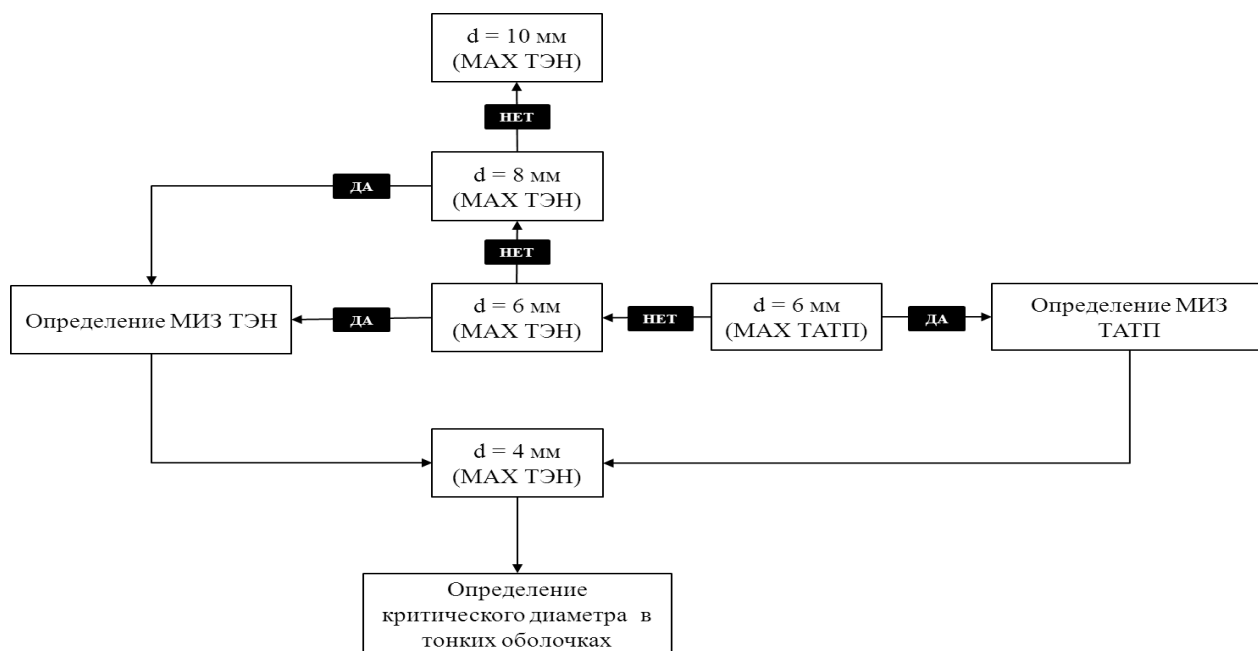


Рис. 3. Алгоритм определения детонационной способности

Показано, что несмотря на близкое химическое строение и близкую теплоту взрыва можно заметить существенные различия по детонационной способности внутри ряда ароматических тринитросоединений и динитросоединений (таблица).

Список литературы

1. Котомин А.А., Душенков С.А., Козлов А.С. Регулирование детонационной способности взрывчатых композиций // Успехи в химии и химической технологии: труды Всероссийской научно-технической конференции, посвящённой 80-летию Инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, ДеЛи плюс, 2015. – С. 201–206.
2. Шарнин Г.П. Введение в технологию энергонасыщенных материалов / Г.П. Шарнин, И.Ф. Фаляхов. – Казань: Изд-во КГТУ, 2005. – 391 с.
3. Рекомендации по перевозке опасных грузов. Руководство по испытаниям и критериям (ST/SG/AC.10/11/Rev.5). – Нью-Йорк, Женева: ООН, 2009. – 454 с.
4. Борзых М.Н., Кондриков Б.Н., Фогельзанг А.Е. Детонационная способность некоторых солей нитропроизводных фенола и резорцина // Физика горения и взрыва. – 1976. – №3. – С. 451–453.
5. Петрейкин А.А., Антипов Д.С., Кунаков А.А., Левшенкова Л.Е., Левшенков А.И. Разработка методики определения минимальных инициирующих зарядов для низкоплотных зарядов бризантных ВВ // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. XXX. – №8. – С. 37–38.

**ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ТЕРМОРАСПАДЕ В УСЛОВИЯХ
НИЗКОГО ОСТАТОЧНОГО ДАВЛЕНИЯ.**

Волкова Н.Н., Заславский Г.Е., Казаков А.И., Яновский Л.С.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Аннотация: Исследованы закономерности уменьшения массы ряда энергетических конденсированных композиций в условиях линейного нагрева в вакууме. Показано, что характер термического разложения энергетических компонентов зависит не только от их химической структуры, но и от наличия и природы связующего - полимерной матрицы.

Ключевые слова: энергетические конденсированные композиции, полимерное связующее, термораспад, диспергирование

**FEATURES OF DISPERSION OF ENERGY CONDENSED COMPOUNDS
DURING THERMAL DECOMPOSITION UNDER CONDITIONS OF LOW RESIDUAL
PRESSURE**

Volkova N.N., Zaslavsky G.E., Kazakov A.I., Yanovsky L.S.

FRC Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS

Abstract: The regularities of mass reduction of a number of energetic condensed compositions under conditions of linear heating in vacuum are investigated. It is shown that the nature of thermal decomposition of energetic components depends not only on their chemical structure, but also on the presence and nature of the binder - the polymer matrix.

Keywords: energetic condensed compositions, polymer binder, thermal decomposition, dispersion.

Одним из важнейших требований к энергетическим конденсированным материалам (ЭКМ) является требование стабильности их физико-химических характеристик. Изучение кинетических закономерностей термических превращений (плавления, сублимации, разложения и горения), анализ взаимодействия друг с другом входящих в ЭКМ компонентов необходимы для получения данных, позволяющих прогнозировать приемлемые условия и сроки хранения и эксплуатации ЭКМ, обеспечивающие неизменность их состава и свойств.

В ряду перспективных компонентов энергетических конденсированных материалов особый интерес представляют высокоэнтальпийные гетероциклические соединения с высоким содержанием атомов азота. К последнему классу относятся полиядерные азотсодержащие гетероциклы на основе системы из азепинового (семичленный гетероцикл с одним атомом азота) и оксадиазольных (фуразановых и фуроксановых) колец [1–3].

Термостабильность индивидуальных соединений – высокоазотистых гетероциклов – активно исследуется в последнее время в ФИЦ ПХФ и МХ РАН [2]. Тем не менее, необходимо также учитывать, что особенности технологии получения и обеспечения определенного уровня физико-механических свойств ЭКМ требуют введения в такие композиции так называемого горюче-связующего компонента, в качестве которого, как правило,

выступают высокомолекулярные соединения, в том числе наиболее часто используемые изопреновый каучук СКИ-3 и полиуретановые эластомеры.

Цель настоящей работы – исследование термической стабильности высокоэнтальпийных гетероциклических соединений, состоящих из фуразанового, фуроксанового и азепинового циклов (рис. 1–3) и композиций на их основе.

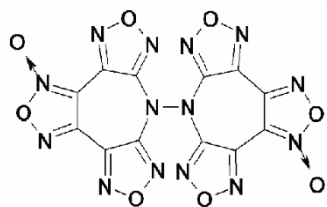


Рис. 1. $Az_2(O)_2$

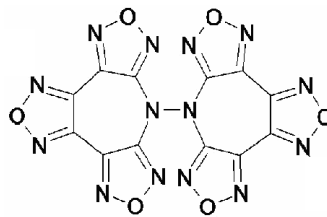


Рис. 2. Az_2

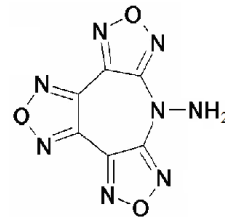


Рис. 3. $Az(O)NH_2$

Гетероциклы: 1,1'-диоксид-7,7'-бис(трис ([1,2,5] оксадиазоло)[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f] азепин ($Az_2(O)_2$, рис. 1); 7,7'-бис(трис ([1,2,5] оксадиазоло) [3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f] азепин (Az_2 , рис. 2) и 7h-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-b: 3',4'-d:3'',4''-f]азепин-7-амин-1-оксид ($Az(O)NH_2$, рис. 3) синтезированы в СКТБ «Технолог», г. Санкт-Петербург [3].

Термогравиметрический анализ (ТГА) гетероциклических соединений и композиций на их основе выполнен при остаточном давлении 0,13 Па с помощью автоматических электронных вакуумных весов АТВ-14, изготовленных в ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Анализ ИК-спектров твердых продуктов термического превращения индивидуальных соединений (рис. 1–3) показал, что в исследованном интервале температур в условиях вакуума процессы, связанные с химическим превращением данных гетероциклов, конкурируют с их сублимацией. Причем ниже 250 °С основными продуктами термического превращения, собранными на холодных стенках реактора, являются исходные реагенты.

На рис. 4, 5 и 7 представлены ТГА-кривые термических превращений как отдельных компонентов – гетероциклических соединений и полимерных связующих – так и бинарных составов на их основе. В качестве связующих использованы СКИ-3 и сложноэфирный полиуретановый эластомер СУРЭЛ-9М. Скорость подъема температуры составляла 3 град/мин.

Как видно из рис. 4 и 5, наибольшей термической стабильностью в указанных условиях, как и следовало ожидать, обладают полимерные связующие (кривые 4).

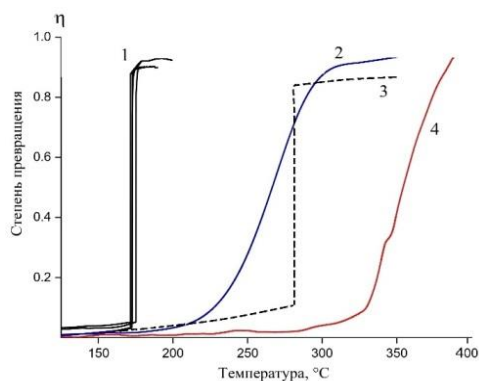


Рис. 4. ТГА разложения СКИ-3 (4); соединения $Az_2(O)_2$ в виде порошка (2) и прессованной таблетки (3); составов из $Az_2(O)_2$ и СКИ-3

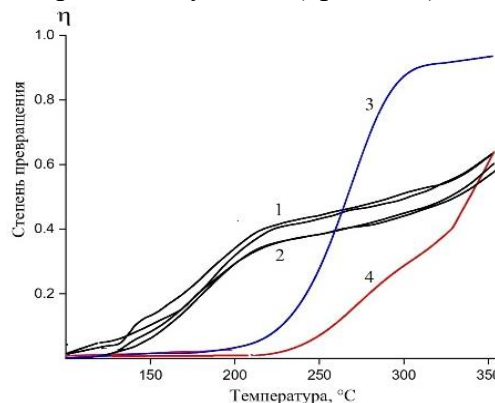


Рис. 5. ТГА разложения полиуретанового связующего (4); соединения $Az_2(O)_2$ (3); составов из $Az_2(O)_2$ и полиуретана (1, 2)

Интенсивное уменьшение массы энергетического компонента $Az_2(O)_2$, взятого в виде порошка (кривая 2), или в виде прессованной таблетки (кривая 3), наблюдается при более низких температурах (~ на 100° ниже).

Из рис. 4 следует, что при термическом превращении бинарных композиций $Az_2(O)_2$ /СКИ-3 происходит резкое уменьшение массы образцов вблизи температуры 170°C . При этом резкое выделением газов в некоторых случаях приводило к срыву подвешенного тигля с образцом с плеча коромысла весов. Несколько неожиданным представляется тот факт, что ТГА-кривые разложения бинарных составов из $Az_2(O)_2$ и СКИ-3, взятых в отношении 3/2; 7/3; 8/2 и 9/1 (кривые 1), практически совпадают. То есть, эффект возникновения «кипящего слоя», диспергирования, проявляется при любом отношении компонентов.

По-видимому, полимерная матрица создает затруднения выходу летучих молекул энергетического компонента в газовую фазу (сублимации) и выходу газообразных продуктов его разложения. Газообразные продукты накапливаются в объеме до некоторой критической массы и некоторого критического внутреннего давления, затем происходит разрыв и коллапс полимерной матрицы, что и приводит к резкому выбросу газов – «вскипанию».

Чтобы оценить эффект ограничений выходу газообразных продуктов, был выполнен ТГ-анализ разложения индивидуального соединения $Az_2(O)_2$, предварительно спрессованного в таблетку (кривая 3). Кривая 3 показывает, что прессование, действительно, затрудняет сублимацию (именно с сублимацией связано уменьшение массы на начальных участках кривой 2 при температурах, еще не обеспечивающих интенсивное разложение $Az_2(O)_2$). В случае спрессованного образца резкое уменьшение массы происходит и в отсутствие полимерной матрицы.

Температура, при которой происходит диспергирование, должна зависеть не только от критической массы образующихся газообразных продуктов термического превращения энергетического компонента, но и от природы полимера, от его физико-механических характеристик. Действительно, характер ТГА-кривых разложения бинарных составов на основе СКИ-3 и полиуретанового связующего существенно различается.

На рис. 5 представлены ТГА-кривые разложения полиуретанового связующего СУРЭЛ-М9 (кривая 4); $Az_2(O)_2$ (кривая 3) и разложения двухкомпонентных композиций на основе $Az_2(O)_2$ и СУРЭЛ-9М, взятых в отношении 7/3; 9/1 (кривые 1) и 3/2; 8/2 (кривые 2). Из сравнения рис. 4 и 5 следует – замена связующего СКИ-3 на полиуретановый эластомер существенно изменяет характер ТГА-кривых бинарных композиций $Az_2(O)_2$ / связующее: разложение происходит заметным образом при более низких температурах и, в отличие от состава с СКИ-3, практически без индукционного периода.

Для данного образца не наблюдали и резких скачков уменьшения массы, наоборот, при достижении глубины разложения $\eta = 0,4$ происходит замедление распада, что говорит о том, что лимитирующими в этом случае становятся реакции, ведущие к образованию трехмерных полимерных структур. Фотографии образцов до и после ТГА (рис. 6) демонстрирует различие в поведении бинарных композиций $Az_2(O)_2$ /СКИ-3 (а, б) и $Az_2(O)_2$ /полиуретан (с, d) до (а, с) и после (б, d) разложения в вакууме. Соотношение компонентов в обоих образцах составляло 1:1. После разложения образца на основе СКИ-3 изменилась его форма

и существенно увеличился объем, в то время как образец с полиуретановой матрицей, наоборот, после термических превращений несколько уменьшился в объеме, что подтверждает возможное образование трехмерных структур.

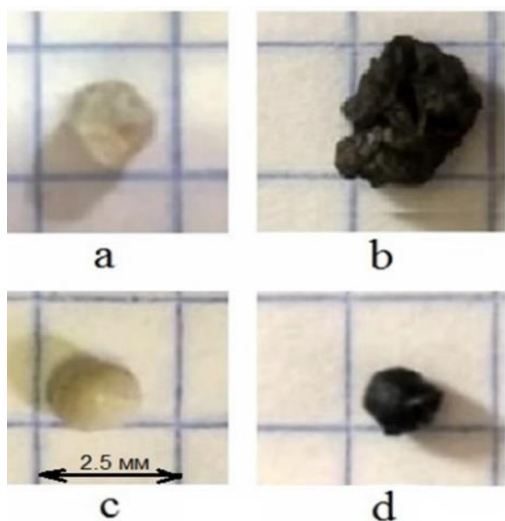


Рис. 6. Вид образцов из композиций $Az_2(O)_2$ /СКИ-3 (а, б) и $Az_2(O)_2$ /полиуретан (с, д) до разложения (а, с) и после ТГА в вакууме (б, д).

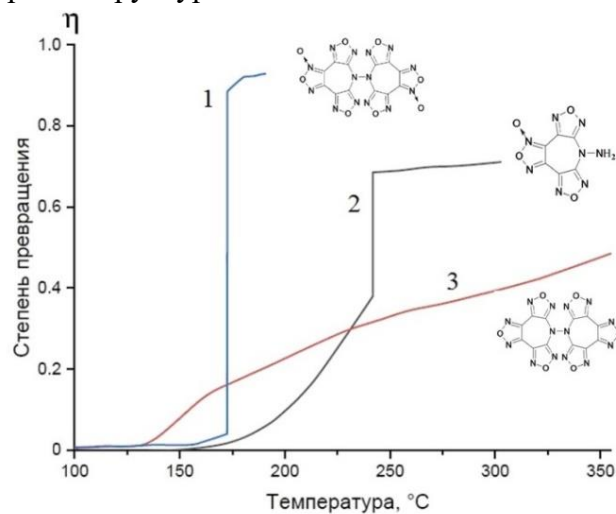


Рис. 7. ТГА-кривые разложения композиций $Az_2(O)_2$ /СКИ-3 (1); $Az(O)NH_2$ /СКИ-3 (2) и Az_2 /СКИ-3 (3)

И, наконец, рис. 7 демонстрирует влияние химического строения гетероциклических соединений в составе бинарных композиций с СКИ-3 на характер кривых ТГА (соотношение компонентов также составляет 1:1). Как видно, закономерности термических превращений таких композиций в условиях вакуума чрезвычайно чувствительны к особенностям химического строения гетероциклов.

Таким образом, способность к сублимации высокоэнергетических конденсированных соединений, их летучесть, необходимо учитывать при моделировании механизма термических превращений и прогнозировании термостабильности ЭКМ.

Работа выполнена по теме Государственного задания № 124013100856-9.

Список литературы

1. Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Аверьков И.С. // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – № 3. – С. 71.
2. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В., Дашко Д.В., Разносчиков В.В., Яновский Л.С., Алдошин С.М. // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – № 13. – С. 1657.
3. Astrat'ev A.A., Dashko D.V., Stepanov A.I. // Cent.Eur.J. Chem. – 2012. – V. 10. – No 4. – P. 1087.

**КИНЕТИКА АНИЗОТРОПНОГО РАЗРУШЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА
1,1-ДИАМИНО-2,2-ДИНИТРОЭТИЛЕНА ПРИ ТЕРМОСТАТИРОВАНИИ
В УСЛОВИЯХ НИЗКОГО ОСТАТОЧНОГО ДАВЛЕНИЯ**

Волкова Н.Н., Казаков А.И., Шилов Г.В.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Аннотация: С помощью рентгеноструктурного анализа исследована кинетика структурных превращений монокристалла 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) в результате постоянного вакуумирования при 108°C. Показано, что в этих условиях происходит существенное изменение формы рентгеновских сигналов – кривых дифракционного отражения (КДО). Характер и скорость изменений зависит от кристаллографического направления в монокристалле, следовательно, разрушение кристаллов FOX-7 происходит анизотропно.

Ключевые слова: 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7), монокристалл, рентгеноструктурный анализ, кинетика разрушения, анизотропия

KINETICS OF ANISOTROPIC DESTRUCTION OF A 1,1-DIAMINE-2,2-DINITROETHYLENE SINGLE CRYSTAL UNDER THERMOSTATING UNDER LOW RESIDUAL PRESSURE CONDITIONS

Volkova N.N., Kazakov A.I., Shilov G.V.

FRC Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS

Abstract: The kinetics of structural transformations of a single crystal of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) as a result of constant evacuation at 108°C was studied using X-ray diffraction analysis. It was shown that under these conditions, the shape of X-ray signals - diffraction reflection curves (DRC) - changes significantly. The nature and rate of changes depend on the crystallographic direction in the single crystal; therefore, the destruction of FOX-7 crystals occurs anisotropically.

Keywords: 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7), single crystal, X-ray diffraction analysis, destruction kinetics, anisotropy

Физические и химические свойства перспективного взрывчатого соединения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен (апрол, FOX-7) описаны в большом количестве статей и ряде обзоров, и, тем не менее, влияние такого свойства FOX-7, как способность к сублимации, на механизм и кинетику термического разложения и скорость горения данного соединения практически не исследовано. Показано [1], что в условиях, способствующих сублимации, например, при снижении давления в реакционной ячейке, механизм термораспада кристаллов FOX-7 резко изменяется. Так, если в токе инертного газа при атмосферном давлении FOX-7 термически довольно стабилен, то при непрерывном вакуумировании реакционной системы скорость термораспада кристаллического FOX-7 резко увеличивается.

Рост скорости термораспада может быть вызван диспергированием кристаллов FOX-7 в результате их механического разрушения в данных условиях. Разрушение кристаллов в условиях пониженного давления может быть вызвано как нарушением структурного

порядка в результате сублимации молекул FOX-7, так и ростом давления паров сублимирующихся молекул в объеме кристалла. Такие явления способствуют активации химических процессов, ускорению термического распада, усилению газообразования и далее – диспергированию кристаллов, что, в свою очередь, может привести к смене механизма разложения и росту скорости процесса на несколько порядков.

Представляло большой интерес непосредственно проследить за изменением структуры кристаллов FOX-7 в вышеописанных условиях. Для этой цели выполнялся рентгеноструктурный анализ монокристалла 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена в процессе его термостатирования в вакууме при 108 °С. Анализ проводили с помощью монокристалльного дифрактометра для разных кристаллографических направлений. Для этого из общей массы кристаллов FOX-7 извлекали монокристалл, приклеивали его специальным клеем (который не дает своих дифракционных пиков) на алмазную гониометрическую головку дифрактометра. Образец был предварительно сориентирован и вращался вокруг оси, перпендикулярной направлению первичного пучка.

После первичного анализа монокристалл вместе с алмазным держателем переносили в реактор, вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па, выдерживали в реакторе при 108 °С определенное время, затем вновь анализировали с помощью дифрактометра. Таким образом, все кинетические данные были получены для одного и того же монокристалла FOX-7.

Для анализа были выделены наиболее типичные и наиболее различающиеся рентгеновские пики монокристалла FOX-7, ими оказались профили дифракционного отражения для кристаллографических плоскостей $(-2\ 0\ 0)$ и $(0\ 2\ 0)$ (рис. 1а и 1б):

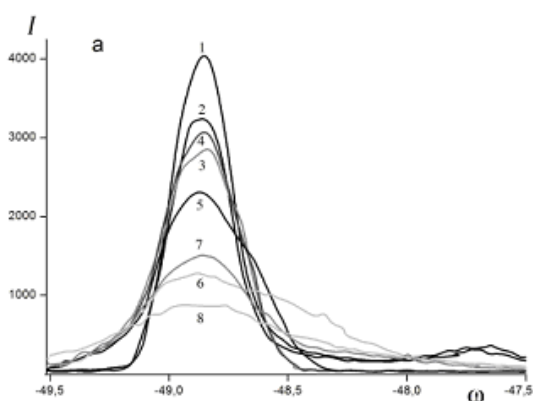


Рис. 1а. Профили дифракционного отражения $I(\omega)$ для плоскости $(-2\ 0\ 0)$.

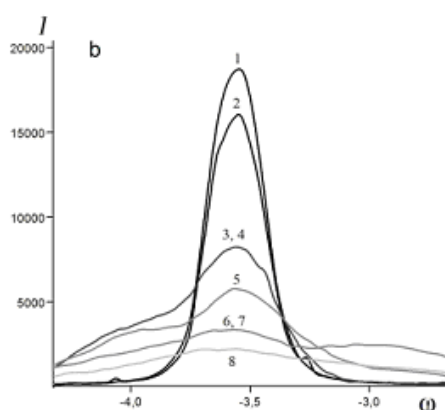


Рис. 1б. Профили дифракционного отражения $I(\omega)$ для плоскости $(0\ 2\ 0)$

На рис. 1а и 1б приведены кривые (профили) дифракционного отражения $I(\omega)$ для исходного монокристалла FOX-7 (1) и после термостатирования этого же кристалла в течение 2,2 (2); 4,5 (3); 6 (4); 9 (5); 12,5 (6); 17 (7) и 22 часов (8) при непрерывном вакуумировании. Из рис. 1а и 1б видно, что в этом процессе происходит существенное изменение профилей дифракционного отражения: в самом начале происходит сужение рентгеновских пиков (рис. 1а и 1б, кривые 2), по-видимому, в результате отжига дефектов и совершенствования структуры кристалла FOX-7. Далее происходит значительное уширение и падение интенсивности сигнала (рис. 1а и 1б, кривые 3–8), что свидетельствует о макроскопическом, механическом разрушении монокристалла (например, распаде на домены, поскольку параметры и пространственная группа элементарной ячейки при этом не изменились).

Важно отметить, что разрушение монокристалла происходит неизотропно, характер изменения формы КДО зависит от индексов кристаллографических плоскостей отражения: наиболее медленно изменяются профили дифракционного отражения от плоскости $(-2\ 0\ 0)$, в то время как уменьшение интенсивности, уширение и даже раздвоение сигналов, соответствующих отражению от плоскости $(0\ 2\ 0)$, происходит довольно резко (рис. 1b, кривые 3–7).

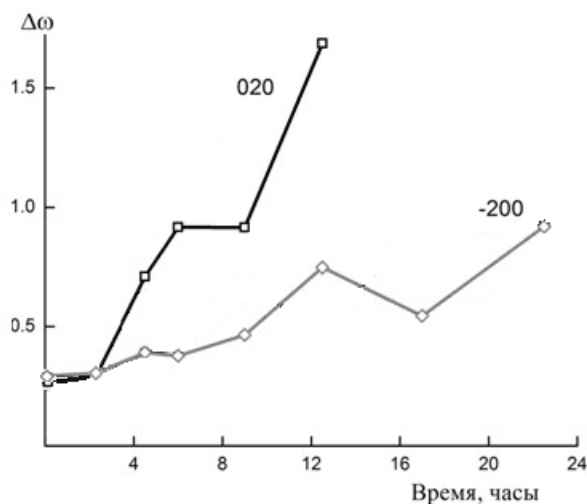


Рис. 2. Изменение ширины рентгеновских сигналов в процессе термостатирования монокристалла FOX-7 в вакууме.

Величина интегральной ширины рентгеновского сигнала (площадь рентгеновского пика, деленная на его высоту) является характеристикой структуры кристалла — чем меньше интегральная ширина, тем совершеннее структура. Можно воспользоваться упрощенным методом — расчетом ширины пика дифракционных отражений, соответствующей его полувысоте.

На рис. 2 приведены кинетические кривые увеличения интегральной ширины сигнала в процессе разложения монокристалла FOX-7 в разных кристаллографических направлениях. Рис. 2 более наглядно демонстрирует тот

факт, что изменение структуры монокристалла FOX-7, действительно, происходит анизотропно — с разной скоростью в зависимости от кристаллографического направления.

Причина анизотропии разрушения монокристалла FOX-7, по-видимому, заключается в анизотропии его слоистой структуры [1]. Молекулы FOX-7 внутри кристалла располагаются двумерными волнообразными слоями с сильными водородными связями внутри слоя и слабыми Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями между слоями. Известно [2], что в слоистых решетках анизотропия скорости термической реакции может быть обусловлена различием в характере прочности связи между элементами решетки в различных кристаллографических направлениях.

Работа выполнена по теме Государственного задания № 124013100856-9.

Список литературы

1. Volkova N.N., Kazakov A.I., Danilchik A.V., Shastin A.V., Shilov G.V. // 2018, Proc. 21th Int. Seminar New Trends in Research of Energetic Materials NTREM, 2018, Pardubice, Czech Rep. 1143.
2. Болдырев В.В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. — Томск. — 1963. — 240 с.

ЗАВИСИМОСТЬ КРИТИЧЕСКОГО ДИАМЕТРА ДЕТОНАЦИИ ОТ ПЛОТНОСТИ ДЛЯ СМЕСЕЙ ОКИСЛИТЕЛЬ-ГОРЮЧЕЕ

^{1,2}Лавров В.В., ¹Зубарева А.Н., ¹Савченко А.В., ³Басакина С.С., ³Комиссаров П.В.

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка

²Институт машиноведения РАН имени А.А. Благонравова, г. Москва

³ФИЦ химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

Аннотация: Проведен анализ экспериментальных зависимостей критического диаметра от плотности, полученных для смесей окислитель-горючее в работах разных авторов. Анализ показал, что, несмотря на имеющиеся особенности, они могут иметь общий U-образный вид.

Ключевые слова: критический диаметр детонации, плотность, взрывчатое вещество, нитрат аммония, перхлорат аммония

DEPENDENCE OF THE DETONATION CRITICAL DIAMETER ON DENSITY FOR OXIDIZER-FUEL MIXTURES

^{1,2}Lavrov V.V., ¹Zubareva A.N., ¹Savchenko A.V., ³Basakina S.S., ³Komissarov P.V.

¹Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS,
Chernogolovka

²Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute RAS, Moscow

³N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Moscow

Abstract: The analysis of experimental dependences of critical diameter on density for oxidizer-fuel mixtures, which were obtained in the works of different authors, is carried out. The analysis showed that, despite the existing features, they may have a common "U"-shaped form.

Keywords: critical detonation diameter, density, explosive, ammonium nitrate, ammonium perchlorate

Введение

Результаты исследований критических режимов детонации способствуют лучшему пониманию этого физического явления, они важны не только с фундаментальной научной, но и с практической точки зрения. Так для смесей на основе нитрата аммония детонационная способность независимо от их состава является определяющим критерием при выборе области применения, при оценке взрывоопасности и анализе возможности их использования в террористических целях.

Зависимость критического диаметра детонации (d_{cr}) от плотности (ρ) лежит в основе разделения взрывчатых веществ (ВВ) на две группы, которое было предложено в 1967 г. D. Price. Первоначально было установлено, что для ВВ, отнесенных к группе I, критический диаметр уменьшается с увеличением плотности, а для ВВ, отнесенных к группе II, увеличивается. Спустя два года в работе [1] было высказано предположение, что «характер зависимостей критических диаметров от плотности для аммиачно-селитренных и однородных ВВ качественно один и тот же». Следует отметить, что в литературе не так много экспериментальных работ, в которых зависимость $d_{cr}(\rho)$ была бы определена в широком диапазоне плотностей. В настоящей работе проведен анализ зависимостей критического

диаметра от плотности для смесей на основе нитрата и перхлората аммония, полученных в работах разных авторов.

Результаты анализа экспериментальных данных

В результате проведенного анализа были обработаны зависимости критического диаметра от плотности для около двадцати взрывчатых смесей на основе перхлората аммония (ПХА) и нитрата аммония (аммиачной селитры (АС)). Описание экспериментальных данных проводилось в виде зависимостей критического (или "failure") диаметра от относительной плотности (пористости (ψ)), которая рассчитывалась через отношение плотности смеси к ее теоретически максимальной плотности.

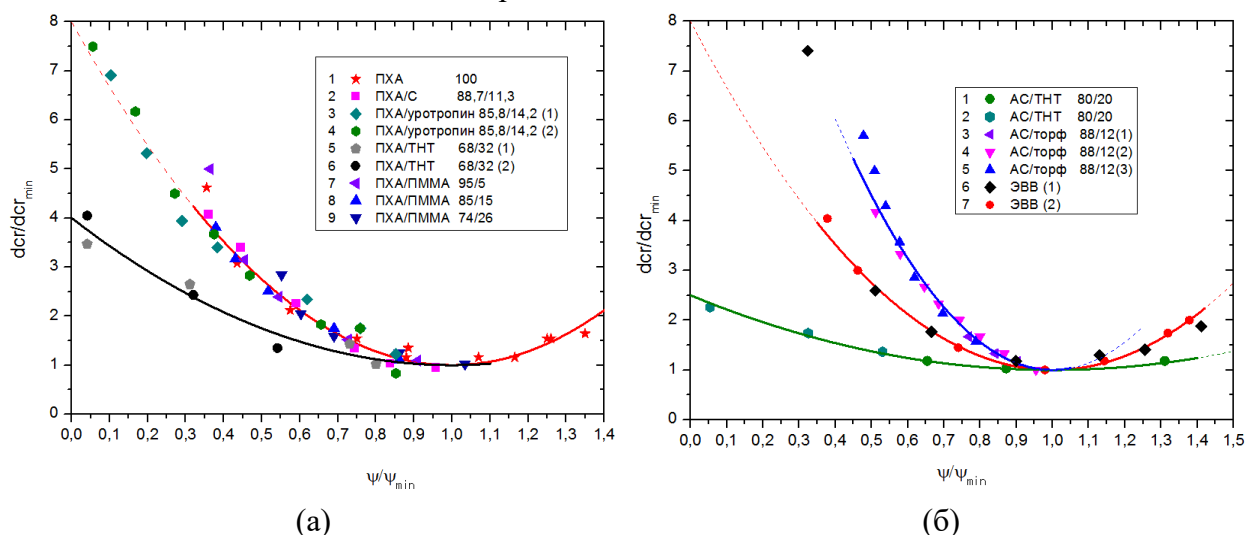


Рис. 1. Зависимость критического диаметра от пористости для смесевых ВВ:
(а) 1 – [2]; 2, 3, 4, 5, 6 – [3]; 7, 8, 9 – [4]; (б) 1 – [1]; 2 – [5]; 3, 4, 5 – [6]; 6 – [7]; 7 – [8]

На рис. 1 зависимости $d_{cr}(\psi)$ приведены для смесей на основе ПХА и АС с тротилом (ТНТ) и невзрывчатыми добавками в безразмерных координатах, значения параметров $d_{cr_{min}}$ и ψ_{min} взяты в точке экстремума. Варианты порошкообразных смесей постоянного состава под цифрами 1 и 2 отличались размером частиц, многокомпонентные эмульсионные ВВ (ЭВВ) на основе нитрата аммония отличались в том числе и по составу. Как можно видеть, представленные на рис. 1 зависимости $d_{cr}(\psi)$ имеют либо могут иметь U-образную форму в широком диапазоне плотностей независимо от состава. Для описания экспериментальных данных из различных работ использовалось параболическое уравнение общего вида.

Обсуждение

Распространение детонационной волны при любом механизме взрывчатого превращения происходит при поддержании постоянного баланса между выделением энергии в результате химических реакций, инициируемых ударной волной, и расходом энергии на воспроизводство одного и того же сценария при последовательном переходе от одного слоя ВВ к другому. Потери энергии из-за боковых волн разгрузки приводят к ослаблению детонационной волны при уменьшении диаметра заряда, а его снижение до критических размеров к невозможности ее распространения.

Анализ имеющихся данных показывает, что смеси окислителей, относящихся к индивидуальным ВВ из группы II, с таким ВВ из группы I как тротил сохраняют способность к детонации при пористости близкой к нулевой, как и сам тротил. Эта особенность является основным отличием таких смесей от смесей с невзрывчатыми добавками. Исключение из правил составил уротропин, являющийся прекурсором для изготовления гексогена

и октогена. Что касается смесей на основе ПХА с невзрывчатыми добавками, то они ведут себя подобно основному компоненту. Отклонение точек вверх от общих кривых для смесей обоих окислителей с невзрывчатыми добавками, особенно заметное для ЭВВ из работы [7], не удивительно, так как в беспористом состоянии способность к детонации ВВ из группы II остается под вопросом. Плавное изменение значений d_{cr} до конечного максимального значения при стремлении пористости к нулевому значению (как для смеси с уротропином) может смениться резким стремлением критического диаметра к бесконечности.

Выводы

Проведенный в работе анализ подтвердил предположение автора работы [1], что характер изменения критического диаметра с изменением плотности для разных ВВ качественно один и тот же. Полученные нами результаты позволяют сделать вывод о том, что зависимости критического диаметра от плотности для смесевых ВВ на основе перхлората и нитрата аммония, несмотря на свои особенности, будут иметь U-образную форму. Причины наблюдаемых явлений следует искать в особенностях механизма взрывчатого превращения различных составов.

Работа выполнена в рамках государственного задания по темам 124020600049-8 и 122040500073-4.

Список литературы

1. Ремпель Г.Г. О зависимости критического диаметра и скорости детонации зарядов ВВ от плотности / ПМТФ. – 1969. – № 2. – С. 83–86.
2. Price D., Clairmont A.R. Jr., Jaffe I. Explosive behavior of ammonium perchlorate / Combustion and Flame. 11. 415. 1967. P. 152–157 // D. Price, A.R. Clairmont Jr., J.O. Erkman NOL Large Scale Gap Test III / NOLTR 74–40. 1974. 89 p.
3. Акимова Л.Н., Стесик Л.Н., Апин А.Я. К вопросу о детонационной способности перхлоратных взрывчатых веществ / Физика горения и взрыва. – 1967. – № 3. – С. 386–392.
4. Беляев А.Ф., Коротков А.И., Обменин А.В., Сулимов А.А. О детонационной способности смесей на основе перхлората аммония / Физика горения и взрыва. – 1968. – № 2. – С. 238–243.
5. Беляев А.Ф. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М.: Наука. – 1968. – 255 с.
6. Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. М: ГНТИ «Оборонгиз». – 1960. – 595 с.
7. Yoshida M., Iida M., Tanaka K. a.o. Detonation Behavior of Emulsion Explosives Containing Glass Microballoons / Proc. 8th Symposium (Int.) on Detonation. – 1985. – P. 993–1000.
8. Lavrov V.V., Zubareva A.N., and Komissarov P.V. Dependence of Detonability of Emulsion Explosive Based on Ammonium Nitrate on Porosity / Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2019. – Vol. 13, No. 4. – P. 603–609.

ГОРЕНИЕ И АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ АЗИДО-АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ S-ТРИАЗИНА

*Петров А.О., Лемперт Д.Б., Волкова Н.Н., Карпов С.В., Гаранин В.А., Жолудев А.Ф.,
Кислов М.Б., Черняев Д.А., Яновский Л.С., Малков Г.В.*

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

Аннотация: Получены высокоэнтальпийные азидо-ацетиленовые производные s-триазина, содержащие в своей структуре азидо-, пропаргилокси-, пропаргиламино- и N-метилпропаргиламино-функциональные группы. Для данных соединений определены параметры плотности, термостабильности, чувствительности к удару и трению. Основываясь на этих данных, рассчитаны энергетические параметры процессов горения и адиабатического превращения индивидуальных соединений и их композиций. Исследованы макрокинетические закономерности высокотемпературных превращений данных соединений.

Ключевые слова: s-триазин, энтальпия образования, горение, адиабатическое превращение

COMBUSTION AND ADIABATIC TRANSFORMATION OF AZIDO-ACETYLENIC DERIVATIVES OF S-TRIAZINE

Petrov A.O., Lempert D.B., Volkova N.N., Karpov S.V., Garanin V.A., Zholudev A.F., Kislov M.B., Chernyaev D.A., Yanovsky L.S., Malkov G.V.

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS

Abstract: The High-enthalpy azido-acetylenic derivatives of s-triazine containing azido-, propargyloxy-, propargylamino- and N-methylpropargylamino functional groups have been obtained. The parameters of density, thermostability, impact and friction have been determined for these compounds. Based on these data, the energy parameters of combustion and adiabatic transformation of individual compounds and their compositions have been calculated. Macrokinetic regularities of high-temperature transformations of these compounds have been studied.

Keywords: s-triazine, enthalpy of formation, combustion, adiabatic transformation.

В качестве новых перспективных энергетических конденсированных материалов (ЭКМ) особый интерес представляют соединения на основе азотсодержащих гетероциклов. В качестве таких ЭКМ часто рассматривают соединения на основе триазина, тетразина, триазола, тетразола. Большое внимание в современных исследованиях уделяется разработке новых подходов, ведущих к образованию энергетических молекул с комбинированной функциональностью, к последним относятся и азидо-ацетиленовые производные s-триазина. В данной работе были получены и исследованы 12 высокоэнтальпийных азидо-ацетиленовых производных s-триазина (рис. 1.). Азидные функциональные группы в структуре азидо-ацетиленовых соединений вносят существенный вклад в энтальпию образования соединения, ацетиленовые группы существенно повышают калорийность соединения. Соединения с таким сочетанием свойств могут представлять интерес в качестве компонентов ЭКМ. В частности, процессы горения или адиабатического превращения таких

соединений будут протекать при высоких температурах с достаточно высокими скоростями горения.

В ходе данной работы выполнено комплексное исследование данных соединений для оценки применимости данных соединений в качестве компонентов ЭКМ. Данное исследование включало в себя экспериментальное и теоретическое исследование свойств (энтальпия образования, плотность, чувствительность механическим воздействиям, термостабильность) соединений; оценка энергетических параметров процессов горения и адиабатического превращения как индивидуальных соединений, так и смесей на их основе (в составах модельных твердых топлив для газогенераторов); изучение макрокинетических закономерностей высокотемпературных превращений.

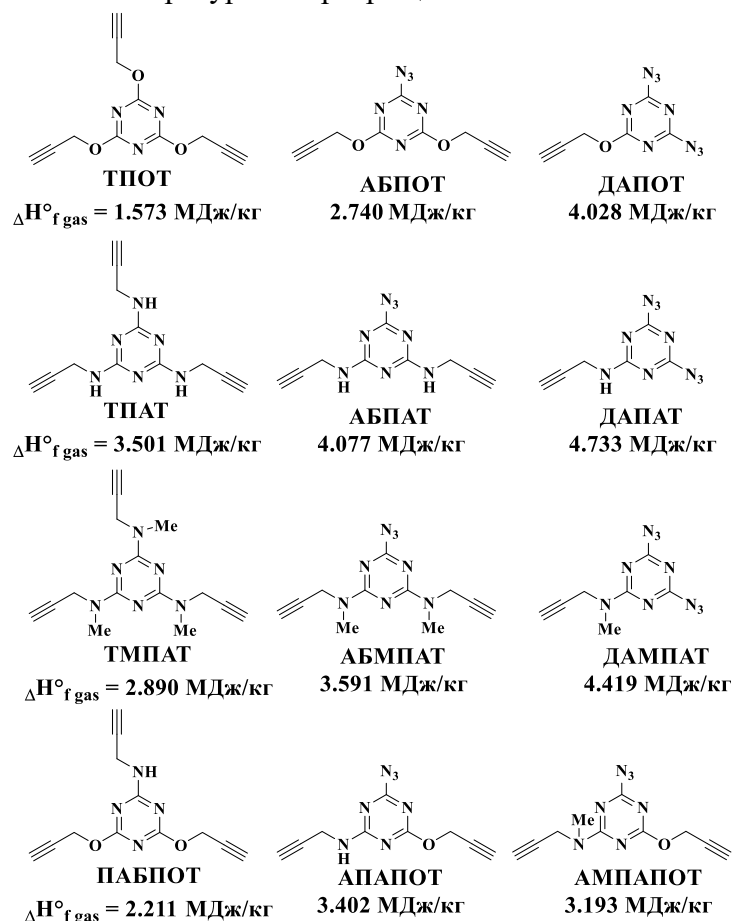


Рис. 1. Азидо-ацетиленовые производные s-триазина и их расчетные значения $\Delta H^\circ_{f\text{ gas}}$

Показано, что данные соединения способны к самораспространяющемуся высокотемпературному превращению (горению) в отсутствие внешнего окислителя. Определены линейные скорости горения 6-ти наиболее перспективных производных s-триазина в атмосфере азота при давлении 2 МПа. Скорость горения и кинетические закономерности термического разложения изученного ряда образцов коррелируют с содержанием азидных групп в молекуле. Наибольшая скорость горения соответствует диазидным производным, с наименьшей скоростью горят соединения, содержащие три ацетиленовые группы.

Кроме того, по результатам теоретического исследования процессов горения и адиабатического превращения как индивидуальных азидо-ацетиленовых производных s-триазина, так и их композиций со связующим изопреновым каучуком СКИ-3 установлено, что все они характеризуются более высокими значениями объемной теплоты сгорания

по сравнению с композициями на основе октогена. Более того, объемная низшая теплота сгорания модельных композиций, содержащих трисацетиленовые производные, на 18–20% выше, чем в композиции на базе перспективных на сегодня производных дифуран-фуроксаназепина.

Из всего ряда исследованных производных s-триазина в качестве наиболее перспективных высокоэнергетических веществ можно выделить соединения АБПАТ, АБПОТ и ТПАТ. Данные соединения способны к самостоятельному горению и при этом обладают приемлемой чувствительностью и термостабильностью. Они обладают наибольшими теоретическими показателями процессов горения и адиабатического превращения и имеют перспективу использования в качестве компонентов твердых топлив для газогенераторов.

Работа выполнена согласно государственному заданию (регистрационные номера № 124013100856-9, № 124020100045-5 и № 124020800013-7) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

УДК 54.03

БАЛАНС ЭНЕРГИИ ПРИ ИСПЫТАНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К УДАРУ: ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ

*Мееров Д.Б.¹, Моногаров К.А.¹, Муравьев Н.В.¹, Назарова А.А.¹,
Фоменков И.В.², Пивкина А.Н.¹*

¹ФГБУН ФИЦ химической физики имени Н.Н. Семёнова РАН

²Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

Аннотация: В работе представлены результаты исследования зависимости чувствительности энергетических материалов (ЭМ) от размеров частиц, проведенного на основе ранее разработанной авторами статьи методики определения энергетического баланса при испытании ЭМ на удар. Для опытов использован дважды перекристаллизованный порошок перхлората аммония (ПХА) различных фракций, а также инертный порошок NaCl аналогичных размеров. При энергии удара, соответствующей порогу инициирования, определены абсолютные значения величины энергии, передаваемой образцу (зависит только от установки) и поглощаемой им (зависит только от образца). Предварительный анализ результатов исследования показал перспективность применения выбранного метода оценки энергетического баланса для выявления механизма влияния различных параметров образца (например, размера частиц) на чувствительность к удару.

Ключевые слова: чувствительность к удару, энергетический материал, энергетический баланс, BAM Fallhammer.

ENERGY BALANCE IN IMPACT SENSITIVITY TESTING OF ENERGETIC MATERIALS: THE EFFECT OF PARTICLE SIZE

*Meerov D.B.¹, Monogarov K.A.¹, Muravyev N.V.¹, Nazarova A.A.¹,
Fomenkov I.V.², Pivkina A.N.¹*

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS

²N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS

Abstract: The paper presents results of a study of the dependence of the sensitivity of energy materials (EM) on particle size, based on the methodology previously developed by the authors of the article for determining the energy balance during the EM impact test. For the experiments, twice recrystallized ammonium perchlorate (AP) powder of various fractions, as well as inert NaCl powder of similar sizes, were used. The absolute values of the amount of energy transferred to the sample (depends only on the installation) and absorbed by it (depends only on the sample) at an impact energy corresponding to the initiation threshold are obtained. A preliminary analysis of the results of the study showed the prospects of using the chosen method of energy balance assessment to identify the mechanism of influence of various sample parameters (for example, particle size) on impact sensitivity.

Keywords: impact sensitivity, energetic material, energy balance, BAM Fallhammer.

Введение

Известно, что чувствительность энергетических материалов (ЭМ) к удару зависит от многих переменных, включая, помимо химической природы вещества, свойства порошка (размер и форма частиц, наличие примесей, кристаллическая модификация вещества, дефекты кристаллов, наличие покрытий и механические свойства поверхности частиц), а также факторы, зависящие от типа используемого прибора, методики измерения и выбранного критерия срабатывания образца [1, 2]. Кроме того, даже для лабораторий, использующих идентичные приборы, стандарты и образцы, наблюдается разброс измеренных значений чувствительности, обусловленный влиянием «оператора» [3, 4]. Среди факторов, зависящих от образца, размер частиц играет одну из важнейших ролей, о чем свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные, накопленные к настоящему времени.

С самого начала исследований чувствительности к удару принималось, что образец полностью поглощает начальную потенциальную энергию груза [5], однако очевидно, что часть энергии тратится на трение о направляющие рельсы, вдоль которых падает груз, энергию отскока груза и энергию, поглощенную прибором за счет упругих и пластических деформаций.

Эксперимент

Ранее установка для определения чувствительности к удару типа ВАМ была нами модифицирована [6], что позволило измерить скорости падения и отскока груза как для холостых (без образца), так и для снаряжённых (с образцом) опытов. Это дало возможность рассчитать энергетический баланс и определить не только общую потенциальную энергию груза, при которой обеспечивается 50%-ная вероятность инициирования ЭМ, но и значения передаваемой при этом энергии образцу (E_{50}^*) и поглощаемую им (E'_{50}).

По результатам проведенных экспериментов с перхлоратом аммония, гексогеном, октогеном, пикриновой кислотой и CL-20 установлено, что на пороге инициирования энергия, передаваемая образцу, составляет от 70 до 80% от полной энергии удара, а энергия, поглощаемая образцом – от 8 до 42% от этой величины. Полученные значения, по-видимому, являются более релевантной мерой чувствительности материалов, чем полная энергия падающего груза. Использование этих значений обеспечит корректное сравнение чувствительности к удару, определенной на различных устройствах типа ВАМ и позволит прогнозировать реакцию энергетического материала на ударную нагрузку с использованием теоретических моделей.

В этой работе мы исследуем влияние размера частиц ЭМ на чувствительность к удару, используя дважды перекристаллизованный ПХА двух фракций диаметром ~ 10 мкм и $\sim 0,5$ – 1 мм. Аналогичные испытания проведены с хлоридом натрия (NaCl), выбранным в качестве имитатора ПХА по нескольким причинам: 1) кристаллическая плотность NaCl ($2,165 \text{ г/см}^3$) близка к плотности кристаллов ПХА ($1,952 \text{ г/см}^3$); 2) кристаллическая твердость двух материалов близка, 3) оба соединения не плавятся в условиях удара, 4) ПХА претерпевает фазовое превращение из орторомбической формы в кубическую при 240°C , при этом выше этой температуры оба соединения имеют одинаковую кристаллическую структуру.

Для каждой фракции ПХА или NaCl проведены два цикла экспериментов. Первый включал в себя холостые испытания, тогда как второй цикл экспериментов проводился с кристаллами, которые помещали на поверхность стальных роликов, а затем распределяли для получения равномерного слоя. Для каждого варианта экспериментальных условий испытания повторялись не менее 5 раз. Полученные данные анализировали с помощью метода Брюстона [7].

На рис. 1 показано, что при нагрузке 10 Дж удельная энергия, переданная образцу при ударе, практически не зависит от размера частиц NaCl, что подтверждает корректность метода определения баланса энергии. Однако, характер зависимости значений удельной энергии, поглощаемой образцом, от массы навески существенно различается для крупных и мелких частиц (рис. 2).

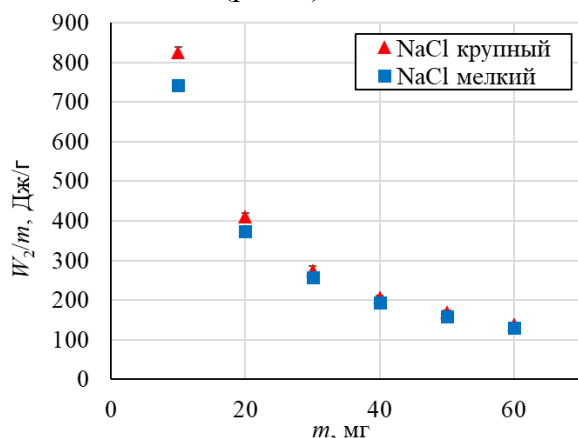


Рис. 1. Зависимость удельной переданной энергии от размера частиц NaCl

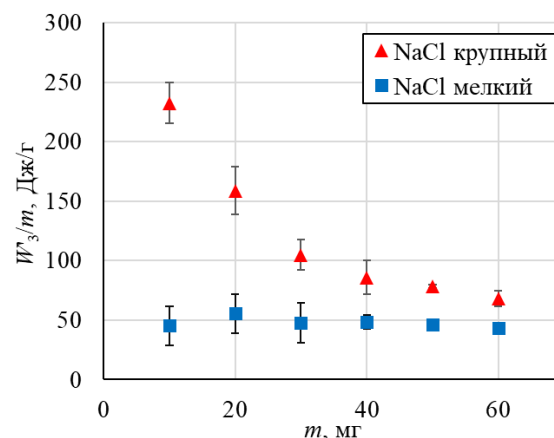


Рис. 2. Зависимость удельной поглощенной энергии от размера частиц NaCl

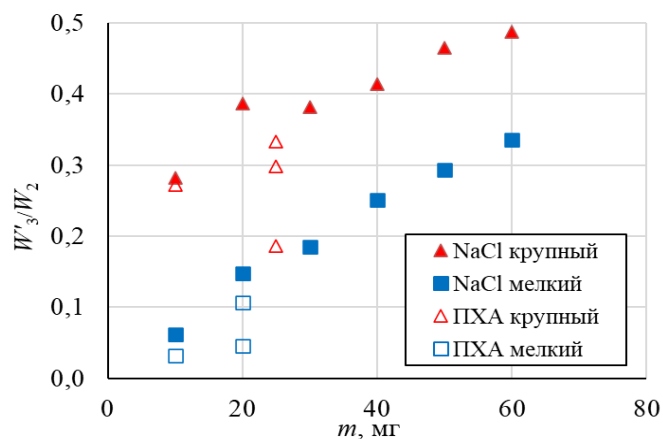


Рис. 3. Зависимость доли энергии, поглощаемой частицами ПХА и NaCl различного размера, от массы навески

На рис. 3 представлены зависимости отношения поглощаемой энергии к передаваемой от массы образца при варьировании размера частиц NaCl и ПХА. Для крупных частиц NaCl доля поглощенной энергии на 15-20% выше, чем для частиц мелкого размера. По-видимому, это связано с различным механизмом поглощения энергии – при ударе часть энергии тратится на разрушение кристаллов. При возрастании массы навески увеличивается число контактов частиц, поэтому возрастает энергия, поглощаемая за счет трения между частицами.

Заключение

Таким образом, результаты исследования зависимости чувствительности энергетического материала от размера частиц показали перспективность разработанной методики для выявления механизма влияния различных параметров образца (например, размера частиц), на чувствительность к удару.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-20217-П).

Список литературы

1. Дубовик А.В. Чувствительность твердых взрывчатых систем к ударам. – М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – 276 с., ISBN 978–5–7237–0908-9.
2. Афанасьев Г.Т., Боболев В.К. Инициирование твердых взрывчатых веществ ударом. – Москва: Наука, 1968. – 172 с.
3. Lee P.R., Hazard Assessment of Explosives and Propellants, in J. A. Zukas, W. Walters (Eds), Explosive Effects and Applications. High-Pressure Shock Compression of Condensed Matter, Springer, New York, 1998, pp. 259–339.
4. Кондриков Б.Н. Общие закономерности инициирования взрыва при определении чувствительности взрывчатых веществ к ударам и трению. / Физика горения и взрыва. – 1995. – 31(2). – С. 80–90.
5. Харитон Ю.Б. Сборник по теории взрывчатых веществ // Москва: Оборонгиз. – 1940.
6. Моногаров К.А., Муравьев Н.В., Мееров Д.Б. и др. Чувствительность энергетических материалов к удару: Оценка величины энергии, передающейся образцу. // Горение и взрыв. – Т. 16 (2023). – С. 103–111.
7. W.J. Dixon, A.M. Mood, A Method for Obtaining and Analyzing Sensitivity Data, Journal of the American Statistical Association, 43:241, 109–126.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМОЛИЗА НИТРОГЛИКОЛЬУРИЛОВ МЕТОДАМИ ТЕРМОАНАЛИЗА

Мельников И.Н.¹, Муравьев Н.В.¹, Киселев В.Г.^{1,2,3}, Пивкина А.Н.¹

¹ФИЦ ХФ РАН, ²ИХКГ СО РАН, ³НГУ

Аннотация: Методами термического анализа исследованы кинетические закономерности термолиза DINGU и TNGU. Предложены кинетические модели, которые описывают экспериментальные неизотермические сигналы ДСК и ТГА. Модели термолиза для обоих соединений включают две последовательные стадии, при этом начало процесса описывается моделью реакции зародышеобразования и их последующего роста.

Ключевые слова: термический анализ, кинетика разложения, нитрогликольурилы

EXPERIMENTAL STUDY OF THE THERMOLYSIS KINETICS OF NITROGLYCOURILS USING THERMAL ANALYSIS TECHNIQUES

Melnikov I.N., Muravyev N.V., Kiselev V.G., Pivkina A.N.

¹FRC KhF RAS, ²IKG SB RAS, ³NSU

Abstract: The thermal decomposition kinetics of DINGU and TNGU were studied using nonisothermal DSC and TGA. Kinetic models that take into account the features of the DSC and TGA data were proposed. The thermolysis models for both nitroglycolurils involve two consecutive steps, where the first step is a nucleation-growth process.

Keywords: thermal analysis, decomposition kinetics, nitroglycolurils

Введение

Изучение кинетических закономерностей термического разложения энергетических материалов важно, так как позволяет определять безопасные условия хранения и обращения, а также устанавливать взаимосвязь между структурой соединения и его свойствами. Объектами исследования в данной работе являются перспективные энергетические материалы: 1,4-динитрогликольурил (DINGU) и 1,3,4,6-тетранитрогликольурил (TNGU), обладающие высокой кристаллической плотностью (до ~2 г/см³) и расчетными параметрами детонации, достигающими уровня октогена. Кинетические закономерности термолиза DINGU ранее исследовались в изотермических [1, 2] и неизотермических условиях [3], для описания предложены различные модели: реакция первого порядка [1], реакция Аврами-Ерофеева второго порядка [2], а также безмодельная реакция, параметры которой определены методом Киссинджера [3]. В то же время, кинетические параметры термолиза TNGU сообщаются только в работе [4]. Как можно увидеть из анализа литературы, кинетические параметры, сообщаемые для рассматриваемых гликольурилов, являются неполными и противоречивыми (табл. 1).

Таблица 1

Литературные данные о кинетике термолиза DINGU и TNGU

Соединение	Метод	E_a , кДж/моль	$\log(A, 1/c)$
DINGU	Манометрический [1]	203,0	18,5
	ТГА [2]	165,0	16,7
	ИК [2]	160,0	14,7
	ДСК [3]	218,9	19,7
		207,0	18,5
TNGU	ДСК [4]	198,9	25,1

Поэтому целью данной работы было определить кинетические закономерности термоллиза DINGU и TNGU по данным ДСК и ТГА с использованием современных методов термокинетического моделирования.

Результаты и обсуждение

Термическое разложение DINGU и TNGU изучалось методом синхронного термического анализа, который сочетает в себе дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГА). Измерения выполнялись при постоянной скорости нагрева 0,5, 1, 2, 5 К/мин. На рисунке 1 представлены кривые термического поведения образцов при скорости нагрева 5 К/мин. Термоллиз обоих образцов описывается одиночными экзотермическими эффектами на кривых ДСК, которым соответствует значительная потеря массы образца (74–77%) по данным ТГА. Кинетический анализ проводился при помощи изоконверсионного анализа Фридмана и формально-кинетического моделирования.

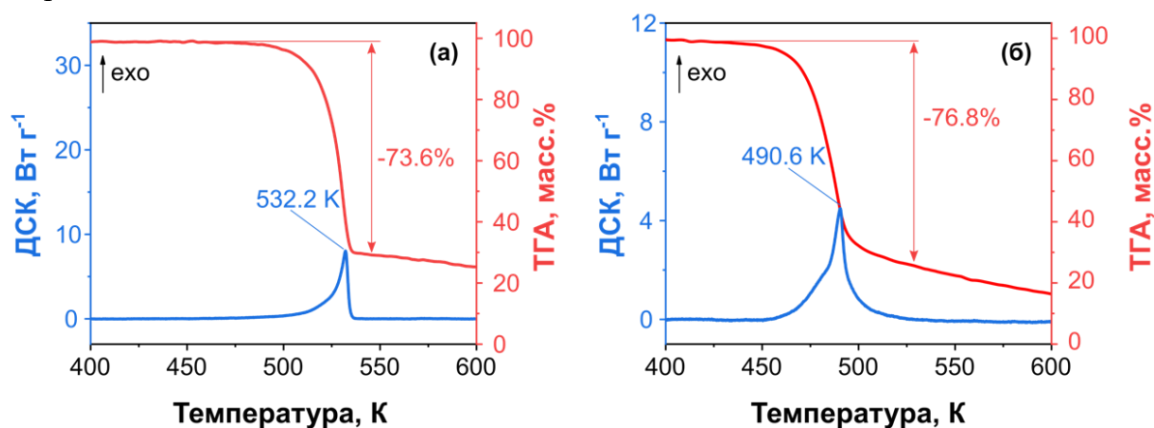


Рис. 1. Термическое поведение DINGU и TNGU при нагреве со скоростью 5 К/мин

Изоконверсионный анализ показывает, что зависимости энергии активации от степени превращения, рассчитанные по данным ДСК и ТГА имеют аналогичный вид, как для DINGU, так и TNGU (рис. 2). Полученные результаты свидетельствуют об одностадийном механизме реакции, однако, изменение энергии активации указывает на сложный многостадийный характер процесса. Уровень значений энергии активации для DINGU согласуется с литературными данными [1–3]. В то же время, для TNGU оценка энергии активации из работы [4] заметно выше полученных значений.

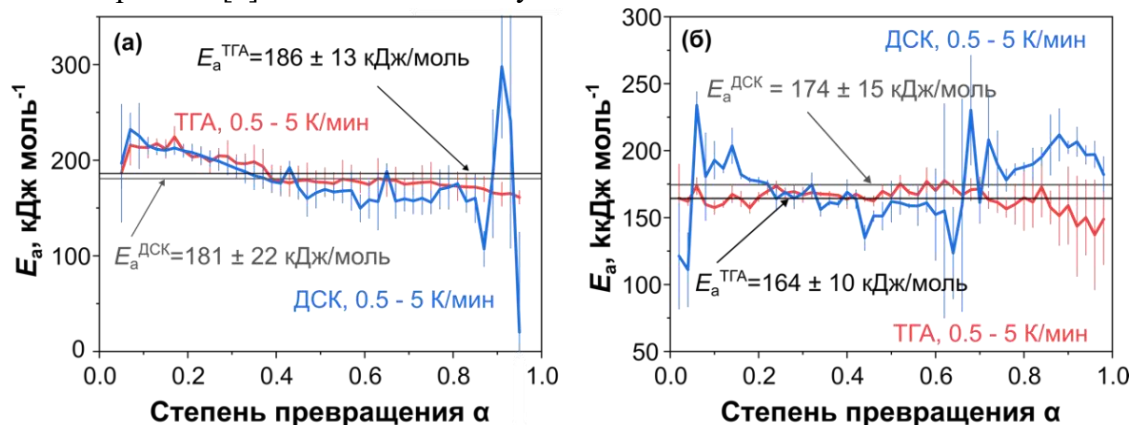


Рис. 2. Эффективная энергия активации термического разложения DINGU (а) и TNGU (б), рассчитанная по изоконверсионному методу Фридмана по данным ДСК (синие кривые) и ТГА (красные кривые)

Поиск формально-кинетических моделей осуществлялся методом нелинейно регрессии с использованием обобщенных уравнений Праута – Томпкинса (ePT) и Колмогорова – Джонсона – Мела – Авраами – Ерофеева (KJMAE), которые позволяют рассмотреть широкий спектр реакций путем варьирования параметров. Анализ индивидуальных сигналов ДСК и ТГА показал, что экспериментальные кривые, преобразованные к одному виду данных (интегральному или дифференциальному), описываются одними и теми же кинетическими зависимостями. Поэтому для нахождения финальных моделей был рассмотрен объединенный набор данных, включающий кривые ДСК и ТГА [5].

Оптимизация моделей показывает, что для DINGU наилучшее соответствие экспериментальным данным обеспечивает кинетическая схема с двумя последовательными стадиями (рис.3).

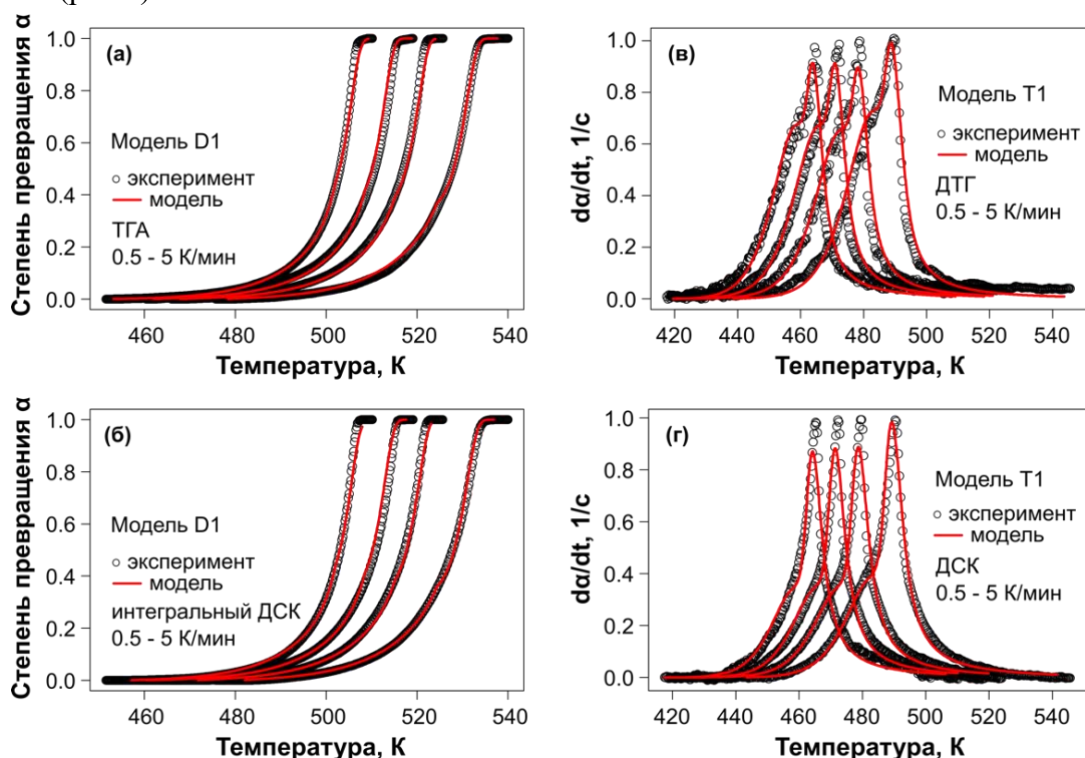


Рис. 3. Сравнение экспериментальных кривых (разреженные точки) термического разложения DINGU (а, б) и TNGU (в, г) с формальными кинетическими моделями (сплошные линии), оптимизированными по совместному набору данных ДСК и ТГА при линейном нагреве и изотермических условиях

Первая стадия описывается моделью реакции зародышеобразования и роста (KJMAE):

$$f(\alpha) = 1,3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{0.2}$$

с кинетическими параметрами $E_a = 203,3 \pm 1,4$ кДж/моль и $\lg(A, 1/c) = 18,3 \pm 0,4$. Вторая стадия – моделью реакции в форме уравнения Праута – Томпкинса с дробными показателями:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^{0.5} \alpha^{0.7}$$

и кинетическими параметрами $E_a = 194,5 \pm 1,0$ кДж/моль и $\lg(A, 1/c) = 17,7 \pm 0,2$.

Сопоставление изотермических данных из работы [2] и полученной модели показывает, что термолиз DINGU должен происходить в два раза быстрее, что указывает на необходимость

корректировки данных, приведенных в работе [2] (единственные доступные в литературе изотермические данные для данного соединения).

В случае TNGU кинетика термического разложения описывается аналогичной схемой КЖМАЕ→еРТ, включающей две последовательные стадии. Примечательно, что обе стадии описываются одним набором значений энергии активации ($E_a = 168,2 \pm 0,5$ кДж/моль) и предэкспоненциального множителя ($\lg(A, 1/c) = 16,3 \pm 0,1$), тогда как механизм реакций различный. Первая стадия характеризуется моделью зародышеобразования и роста (КЖМАЕ)

$$f(\alpha) = 1,7(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{0.4},$$

а вторая – реакцией третьего порядка в форме уравнения еРТ

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^{3.0} \alpha^{0.6}.$$

Изменения морфологии образцов при нагревании в приборе ДСК, наблюдаемые при помощи оптического микроскопа, подтверждают топохимическую природу процесса и выбор первой стадии в виде моделей зародышеобразования и роста.

Заключение

В данной работе изучена кинетика термического разложения DINGU и TNGU с помощью недавно предложенного подхода, учитывающего данные сигналов ДСК и ТГА. Предложены кинетические модели, описывающие термолиз двумя последовательными стадиями для обоих соединений. Установлено, что термолиз имеет топохимическую природу, при этом доминирующая стадия описывает моделью реакции зародышеобразования и их последующего роста.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-20217-П.

Список литературы

1. Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Астахов А.М. Термическое разложение некоторых пятичленных циклических N-нитраминов // Журнал общей химии. – 2006. – Т. 76. – № 12. – С. 2061–2062.
2. Khire V., Talawar M., Prabhakaran K., Mukundan T., Kurian E. Spectro-thermal decomposition study of 1,4-dinitroglycoluril (DINGU) // Journal of Hazardous Materials. – 2005. – V. 119. – P. 63–68.
3. Zhao F.-Q., Rong-Zu H., Chen P., Luo Y., Gao S.-L., Song J.-R., Shi Q.-Z. Kinetics and mechanism of the exothermic first-stage decomposition reaction of dinitroglycoluril // Chinese Journal of Chemistry. – 2010. – V. 22. – P. 649–652.
4. Zheng Z.-H., Wang J.-L., Li Y.-X., Wang Y.-H., Cao D.-L. Modified synthesis and thermal analysis of tetranitroglycoluril // Hanneng Cailiao/Chinese Journal of Energetic Materials. 2015. – V. 23. – P. 438–442.
5. Muravyev N.V., Pronkin D.K., Klenov M.S., Voronin A.A., Dalinger I.L., Monogarov K.A. Thermal stability of emerging N6-type energetic materials: kinetic modeling of simultaneous thermal analysis data to explain sensitivity trends // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Vol. 25. – P. 3666–3680.

ВЛИЯНИЕ ОШИБОК В ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НА ОЦЕНКУ ХАРАКТЕРИСТИК ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ

Хакимов Д.В., Пивина Т.С.

Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

Аннотация: Методами молекулярных объемов (VBT) и MICCM (Метод смешивания вкладов ионов и сокристаллов) выполнены расчеты энтальпии образования для ряда известных энергоемких солей. Показано, что метод MICCM превосходит по точности оценки этой характеристики метод VBT. Определено влияние ошибок в оценке энтальпий на расчеты скорости детонации, выполненные методами Камлета-Якобса и Муравьева-Возняка-Пирси.

Ключевые слова: соли, расчетные методы, моделирование, кристаллы, скорость детонации

THE INFLUENCE OF ERRORS IN DETERMINING THE ENTHALPIES OF FORMATION ON THE ASSESSMENT OF SOME HIGH-ENERGY MATERIALS CHARACTERISTICS

Khakimov D.V., Pivina T.S

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS

Abstract: The molecular volumes method (VBT) and MICCM (method of ions and cocrystals contributions mixing) are used to calculate the enthalpy of formation for a number of known high-energy salts. It is shown that the MICCM method is superior to the VBT method in terms of the accuracy of this characteristic evaluation. The influence of errors in enthalpy estimation on the detonation velocity calculations performed by the Kamlet-Jacobs and Muraviev-Vozniak-Piercy methods is determined.

Keywords: salts, calculation methods, modeling, crystals, detonation velocity

Развитие химии энергоемких материалов (ЭМ) привело к экспоненциальному росту числа новых соединений и композиций на их основе и поэтому оценка их физико-химических характеристик как синтезированных, но не исследованных соединений, так и гипотетических, является важной задачей этой области науки. Предварительная расчетная оценка параметров энергосодержания и других физико-химических характеристик позволяет оценить перспективы применения веществ. Основными параметрами такой оценки являются брутто-формулы соединений, энтальпия образования (ΔH_f^0) и плотность молекулярных кристаллов [1]. Наиболее сложным параметром при экспериментальных исследованиях является энтальпия образования, так как для ее определения требуются вещества высокой чистоты, сравнительно дорогостоящее оборудование и определенный профессионализм экспериментатора. По этой причине в настоящее время качественные компьютерные методы оценки энтальпий образования являются широко востребованными.

Следует отметить, что если для не солевых структур результаты расчетных методов дают хорошее соответствие с экспериментом, то наиболее широко используемая схема расчета энтальпий образования солей на основе молекулярных объемов VBT [2], во многих случаях, дает значительные ошибки, завышая значения ΔH_f^0 до 50–150 ккал/моль [3].

Одной из самых значимых характеристик при оценке перспектив использования ЭМ является скорость детонации (D) и потому рассмотрим влияние ошибок в расчетах энтальпии образования на этот параметр, используя два метода: Камлета – Якобса [1] и Муравьева – Возняка – Пирси [4]. Выберем в качестве реперных четыре известные энергоемкие соли: дигидроксиламмоний битетразол 1,1-диоксид (ТКХ-50) **1**, триаминогуанидиниум нитрат **2**, аммоний пикрат **3**, аммоний азид **4** и амингуанидиниум динитрамид **5**. Для этих соединений известны экспериментальные энтальпии образования, а также кристаллические плотности по данным РСА, которые и были использованы нами при расчете детонационных характеристик. Ноль по оси абсцисс на рис. 1 отвечает нулевой ошибке в оценке энтальпии (ΔH_f^0 – экспериментальное значение).

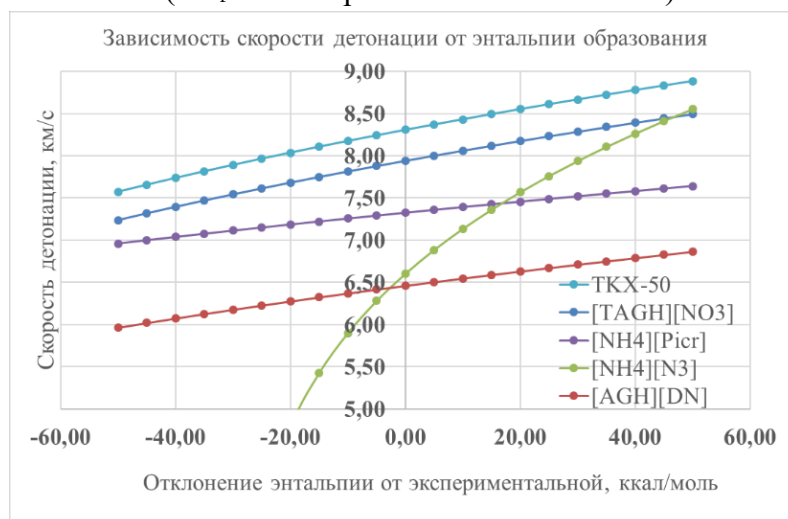


Рис. 1. Зависимость скорости детонации от величины ошибки в определении энтальпии образования по методу Камлета – Якобса (К-Я)

Как следует из рис. 1, разброс значений при максимальном энерговыделении по схеме К-Я составляет порядка 0,5 км/с при отклонении в 50 ккал/моль в обе стороны. Для азида аммония в продуктах детонации нет CO_2 и H_2O , и поэтому даже небольшие ошибки критическим образом влияют на конечную оценку скорости. Для расчётной схемы Муравьева-Возняка-Пирси (М-В-П) разброс в скорости детонации для крайних точек от нуля близок к 0,4–0,5 км/с, а для азида аммония около 1,3 км/с. Стоит отметить разницу в значениях скоростей детонаций в зависимости от метода, которая для метода М-В-П составляет 8,9 км/с, 8,4 км/с, 7,6 км/с, 7,2 км/с и 9,3 км/с для **1–5**, соответственно.

Таким образом, значения энтальпий образования при использовании метода молекулярных объемов VBT могут значительно отличаться от экспериментальных, что и влечет неверные оценки детонационных параметров.

Альтернативой методу VBT является разработанный нами подход MICCM (Method of Ions and Cocrystals Contribution Mixing) с использованием смешивания вкладов ионов и сокристаллов [5] в ΔH_f^0 . Его суть состоит в том, что энтальпия образования соли в твердой фазе представляется полусуммой компонентов из ионной и нейтральной частей, т.е. энтальпия образования вещества равна усредненному значению энтальпий компонентов, каждый из которых соответствует энтальпии компонента в газовой фазе за вычетом энтальпии сублимации его кристалла. Таким образом, в этом подходе моделируются две кристаллические упаковки: ионная, состоящая из катионов и анионов соли, и комплексная ей квази-сокристаллическая упаковка, в которой осуществлен перенос протона

или же рассматриваются структуры с «переходом» некоторой функциональной группы с катиона на анион. Например, для нитрата аммония необходимо оценить энергии решеток для собственно нитрата аммония и сокристалла аммиак-азотная кислота. Энтальпия образования соединений в газовой фазе рассчитывается квантово-химическими методами. Метод опробован на десятках различных солей и показал отличие рассчитанных значений ΔH_f^0 в 2–3 ккал/моль от эксперимента.

Качество моделирования метода МІССМ для набора из двадцати солей состава H, C, N, O с известными экспериментальными значениями энтальпий образования приведены на рис. 2. Для метода VBT дан расширенный список солей с неорганическими анионами.

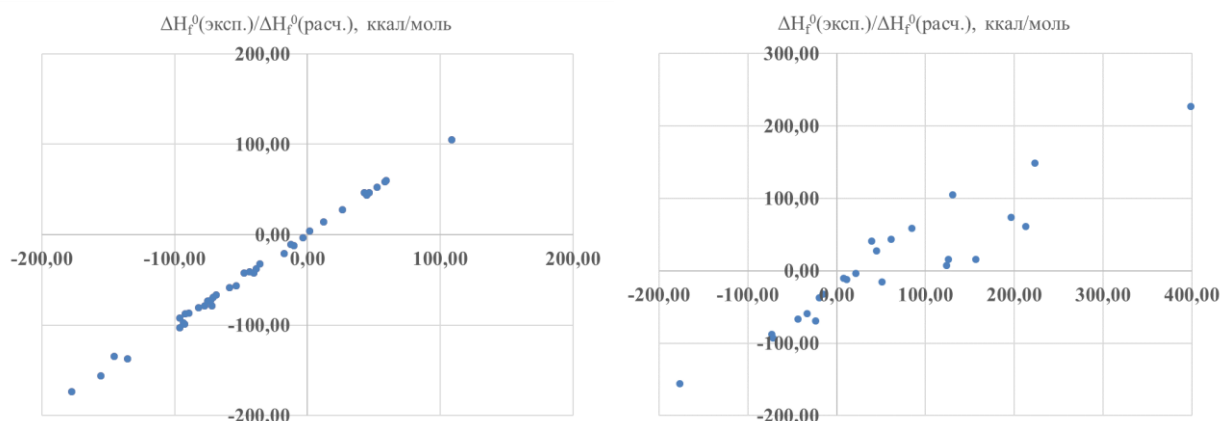


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных энтальпий образования методов МІССМ (слева) и VBT (справа)

Как следует из рис. 2, метод VBT завышает расчетные значения энтальпий до 30–40 ккал/моль, а в некоторых случаях и до 200 ккал/моль.

Таким образом, корректная оценка термохимических параметров для солей критически важна на всех этапах исследования ЭМ, что позволяет не переоценить параметры эффективности композиций на его основе. Метод оценки энтальпий смешения кристаллических упаковок (МІССМ) наиболее точно соответствует экспериментальным значениям энтальпий образования солей по сравнению с методом VBT и позволяет более точно рассчитывать скорость детонации.

Список литературы

1. Kamlet M., Jacobs S. Chemistry of detonation I. A simple method for calculations detonations properties of C-H-N-O explosives // J. Chem. Phys. 1968. № 48(1). С. 23–35.
2. Jenkins H.D.B., Tudela D., Glasser L. Lattice potential energy estimation for complex ionic salts from density measurements // Inorg. Chem. – 2002. – № 41. – С. 2364–2367.
3. Kon'kova T.S., Matyushin Yu.N., Miroshnichenko E.A., Makhov M.N., Vorob'ev A.B., Inozemtsev A.V. Energetic properties of derivatives of 1,2,4-triazole // Gorenje i Vzryv [Combustion and Explosion]. – 2018. – № 11. – С. 90–99.
4. Muravyev N.V., Wozniak D.R., Piercey D.G. Progress and performance of energetic materials: open dataset, tool, and implications for synthesis // J. Mater. Chem. A. – 2022. – № 10. – С. 11054–11073.
5. Khakimov D.V., Pivina T.S. A new method for predicting the enthalpy of salt formation // J. Phys. Chem. A. – 2022. – № 126. – С. 5207–5214.

**ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ
НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ 1,3,5,7-ТЕТРАНИТРО-1,3,5,7-
ТЕТРААЗАЦИКЛООКТАНА**

Круглякова Л.А., Пехотин К.В., Голубцова О.А., Недорубов А.С.

ФГБОУ ВО Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева

Аннотация: Изучено термическое разложение 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктана (НМХ) с добавками некоторых оксидов редкоземельных металлов. Наибольшее снижение температуры интенсивного разложения T_p наблюдается в присутствии оксида эрбия (III). Рассчитанные методами Озава и Киссинджера активационные параметры позволяют проводить предварительную оценку стойкости смесей НМХ с добавками оксидов РЗМ при разных температурах.

Ключевые слова: 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктан, оксиды редкоземельных металлов, термическое разложение, активационные параметры.

**EFFECT OF SOME RARE EARTH METAL OXIDES ON THERMAL
DECOMPOSITION OF 1,3,5,7-TETRANITRO-1,3,5,7-TETRAAZACYCLOOCTANE**

Kruglyakova L.A., Pekhotin K.V., Golubtsova O.A., Nedorubov A.S.

M.F. Reshetnev Siberian State University of Science and Technology

Abstract: Thermal decomposition of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (HMX) with additives of some rare earth metal oxides was studied. The greatest decrease in the peak temperature of decomposition T_p is observed in the presence of erbium (III) oxide. Activation parameters calculated by the Ozawa and Kissinger methods allow preliminary assessment of the stability of HMX mixtures with additives of rare earth metal oxides at different temperatures.

Keywords: 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane, rare earth metal oxides, thermal decomposition, activation parameters.

Введение

Оксиды и комплексные соединения металлов представляют интерес в качестве катализаторов горения смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) [1-4]. Многие исследования связаны с влиянием добавок на термическое разложение 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктана (НМХ), одного из наиболее термостойких компонентов ТРТ. Установлено, что на скорость разложения и горения смесей НМХ с добавками влияет как природа металла и лиганда, так и дисперсность добавки. Нами изучено термическое разложение НМХ с добавкой некоторых оксидов редкоземельных металлов (РЗМ) (таблица) в условиях неизотермического нагрева с целью установления их каталитического действия.

Экспериментальная часть

Модельные образцы получали путем сокристаллизации из ацетона при соотношении НМХ : добавка = 95:5 (масс. ч.). НМХ растворяли в кипящем растворителе и при интенсивном перемешивании вносили тонко измельченную добавку оксида металла. Растворитель упаривали, продолжая перемешивание. Затем образец вакуумировали

для полного удаления растворителя. Термическое разложение изучали на дериватографе Q-1500D в открытом тигле при скорости нагрева 1,25, 2,5, 5 и 10 град·мин⁻¹.

Результаты и их обсуждение

Исследование показало, что термическое разложение всех образцов, так же, как и чистого октогена, происходит в твердой фазе. На всех термограммах имеется один экзотермический пик, максимум которого зависит от скорости нагревания и природы добавки. Совмещенный график кривых тепловых эффектов при нагреве всех образцов со скоростью 10 град·мин⁻¹ представлен на рис. 1.

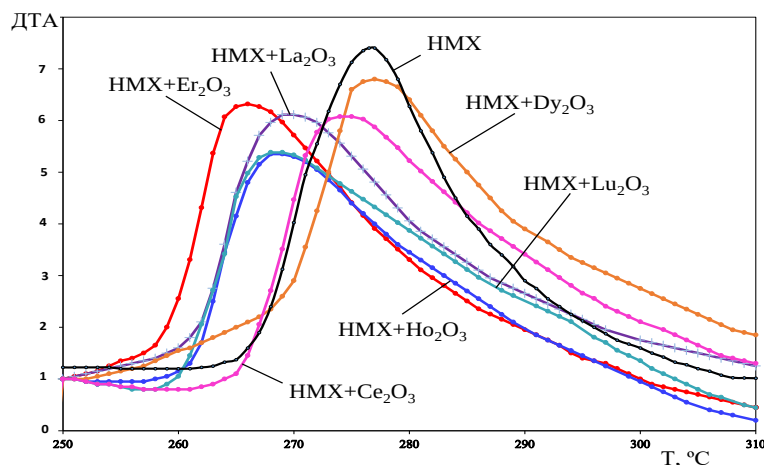


Рис. 1. Кривые ДТА при скорости нагрева 10 К/мин НМХ без добавок и с добавками оксидов РЗМ (скорость нагревания 10 град·мин⁻¹)

Температуры начала, T_b , и интенсивного разложения, T_p (соответствующие максимуму на кривой теплового эффекта), изученных образцов при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹, а также рассчитанные методами Озава и Киссинджера активационные параметры приведены в таблице.

Таблица

Характеристические температуры и кинетические параметры термоллиза НМХ с добавками оксидов РЗМ

Образец	T_b , °C *	T_p , °C *	E_a , кДж·моль ⁻¹		lg A
			методом Озава	методом Киссинджера	
НМХ без добавок	265	276	211,9	213,9	20,29
НМХ + La ₂ O ₃	263	270	235,7	238,95	15,85
НМХ + Ho ₂ O ₃	261	268	257,4	261,9	18,07
НМХ + Er ₂ O ₃	260	266	248,4	252,4	17,16
НМХ + Ce ₂ O ₃	265	273	202,9	204,5	21,21
НМХ + Dy ₂ O ₃	270	273	191,3	182,4	18,99
НМХ + Lu ₂ O ₃	263	267,5	238,1	241,6	16,2

* - скорость нагрева 10 К⁻¹.

Из таблицы следует, что среди изученных соединений наибольшему снижению термостойкости НМХ способствует добавка оксида эрбия. Близки к нему по каталитическому действию оксиды лутеция и гольмия. Оксиды церия и диспрозия незначительно снижают пиковую температуру разложения НМХ.

В гетерогенном катализе каталитическое действие оксидов металлов обычно связывают с тем, что катионы металла на поверхности катализатора являются Льюисовскими кислотными центрами, то есть ведут себя как акцепторы электронов. Ионы кислорода служат акцепторами протонов, то есть являются брэнстедовскими основаниями. Эти факторы считаются принципиально важными для адсорбции реагента на поверхности оксидного катализатора [5]. В подтверждение этому в работе [3] установлено, что при адсорбции НМХ на поверхности оксидов металлов возникают связи Me-O (между атомами металла оксида и кислорода нитрогруппы НМХ), а также O-H (атомом кислорода оксида и атомом водорода метиленовой группы НМХ). Найдена линейная зависимость между каталитической активностью оксидов в реакции термораспада НМХ и энергией адсорбции НМХ на оксидах металлов.

Для изученных нами оксидов РЗМ, вероятно, снижение температур начала и интенсивного разложения НМХ также связано с изменением длин связей N-O, C-N, C-H в молекуле НМХ на поверхности добавки, что приводит к облегчению деструкции молекулы НМХ.

Что касается редкоземельных металлов, то их химическая активность возрастает от скандия до лантана, а в ряду лантан-лютеций – снижается. В работе [4] было показано, что при термораспаде 5,5'-битетразолатов редкоземельных металлов порядок потери массы на кривых ТГА совпадает с порядком их расположения в периодической таблице. Можно было бы ожидать, что аналогичная закономерность будет наблюдаться при термоллизе НМХ с добавками битетразолатов РЗМ. Однако никакого их влияния обнаружено не было.

Попытка установить количественные зависимости стойкости НМХ с изученными нами добавками (T_b , T_p , E_a , константы скорости) от строения добавок (потенциала ионизации, ионного радиуса, электроотрицательности) не увенчалась успехом. Это не позволяет предсказывать термическую стойкость НМХ с добавками оксидов РЗМ в зависимости от природы оксида металла, и для каждого неизученного соединения необходимо проводить экспериментальное определение параметров термического разложения.

В заключение отметим, что найденные эффективные активационные параметры термораспада могут использоваться для предварительной оценки стойкости смесей НМХ с добавками оксидов РЗМ при разных температурах.

Список литературы

1. Влияние диоксида титана на термическое разложение октогена / Н. В. Муравьев, А. Н. Пивкина, А. Н. Стрелецкий и др. // Горение и взрыв. – 2013. – № 6. – С. 195–200.
2. Revealing the correlation between adsorption energy and activation energy to predict the catalytic activity of metal oxides for HMX using DFT / X. Yang, C. Zhang, W. Jin, Z. Guo, etc. // Defence Technology. – 2024. – Vol. 31. – P. 262–270.
3. Two nitrogen-rich Ni(II) coordination compounds based on 5,5'-azotetrazole: synthesis, characterization and effect on thermal decomposition for RDX, HMX and AP / D. Chen, S. Huang, Q. Zhang, etc. // RSC Advances. 2015. Vol. 5, Iss: 41, p. 32872–32879.
4. Rare earth metal complexes with 5,5-bitetrazolate dianion / Kirilenko N.Yu., Chesnokov G.A., Topchiy M.A., etc. // Advances in synthesis and complexing. Book of abstracts The Fourth International Scientific Conference. – Vol. 1. – P. 140.
5. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2010. – 599 с.

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА, СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ

Димухаметов Р.Р., Гильманов Р.З., Богатеев Г.Г., Григорьев Г.С.

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Аннотация: Получены высокодисперсные высокочувствительные инициирующие взрывчатые вещества (ИБВ), проанализированы их свойства. С использованием синхронного термического анализа и справочных данных выявлено, что с увеличением атомарной массы катиона солей стифниновой кислоты теплота разложения рассмотренных ИБВ увеличивается. Данное обстоятельство, на наш взгляд, связано с каталитическим действием катиона, что согласуется с литературными данными.

Ключевые слова: ИБВ, дисперсная фаза, термическое разложение, ДСК-анализ

HIGHLY DISPERSED HIGHLY SENSITIVE EXPLOSIVES, PROPERTIES AND PREPARATION

R. R. Dimukhametov, R.Z. Gilmanov, G.G. Bogateev, G.S. Grigoriev

Kazan National Research Technological University

Abstract: Fine highly sensitive initiating explosives (IVV) were obtained, their properties were analyzed. Using synchronous thermal analysis and reference data, it was found that with an increase in the atomic mass of the cation of styphnic acid salts, the decomposition heat of the examined IVV increases. This circumstance, in our opinion, is associated with the catalytic effect of the cation, which is consistent with the literature.

Keywords: IVV, dispersed phase, thermal decomposition, DSC analysis

Введение

В работе предлагается использовать ИБВ, в виде мелких кристаллов, например, высокодисперсные, водонерастворимые соли стифниновой кислоты, высокодисперсный DDNP [1].

Одним из эффективных и безопасных способов снижения размеров кристаллов ИБВ является метод их осаждения из растворов [1].

Задачи, решаемые в работе, заключались в анализе свойств рассматриваемых высокодисперсных ИБВ, характера протекания экзотермических реакций при их термическом разложении.

Экспериментальная часть

Совместной работой сотрудников кафедры ТИПиКМ и ХТОСА КНИТУ, были синтезированы высокодисперсные LS, PS, BS и высокодисперсный DDNP (рис. 1) [1], определены их технологические и специальные свойства.

Выявлено, что вокруг существенную роль в получении высокодисперсных ИБВ на основе стифниновой кислоты [1] оказывает наличие щелочного защитного слоя мелких кристаллов, который не позволяет объединиться им в более крупные кристаллы в соответствии с молекулярно-кинетической и дислокационной теорией послойного их роста [2].

При этом полученные в работе высокодисперсные ИБВ [1] имеют стабильное состояние, достаточное для их продолжительного хранения в герметичной таре виде водной суспензии или пасты.

С использованием синхронного термического анализа и справочных данных были сравнены полученные высокодисперсные ИВВ.

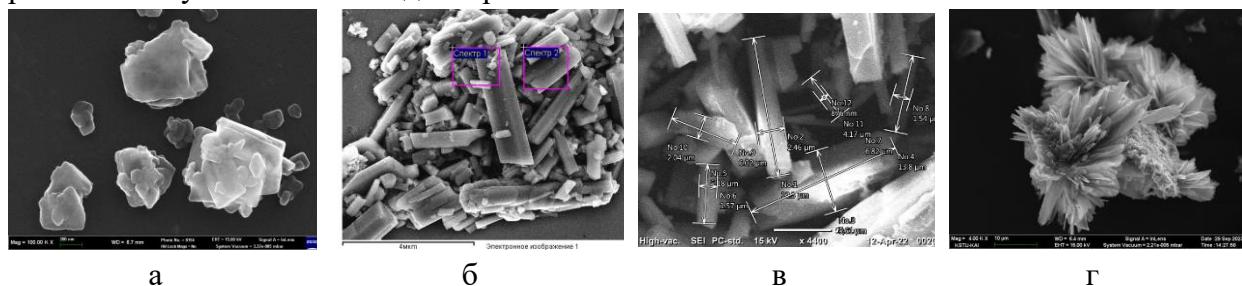


Рис. 1. Фотографии высокодисперсных ИВВ, полученные на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Auriga Cross Beam: а – LS высокодисперсный; б – PS высокодисперсный; в – BS высокодисперсный; г – высокодисперсный DDNP

Из табл. 1 видно, что с увеличением атомарной массы катиона солей стифниновой кислоты теплота разложения рассмотренных ИВВ увеличивается. Данное обстоятельство, на наш взгляд, связано с каталитическим действием катиона, что согласуется с литературными данными [1].

Таблица 1

Свойства исследованных высокодисперсных ИВВ

Взрывчатое вещество	Энтальпия образования *, кДж/кг	Теплота разложения [#] Q, Дж/г	Температура плавления [#] , °C	Температура начала разложения [#] , C	Средний размер кристаллов ^{&} , мкм
LS – Высокодисперсный	–1823	985,6	–	253–276	0,006–0,04
BS – Высокодисперсный	–	591,8	68–87	306–314	1–10
PS средний Высокодисперсный	–2100	249,7	123–140	286–294	1–10
DDNP высокодисперсный	910	1223,2	–	170–172	1–30

*- справочные данные [1,3], # -данные полученные при помощи ДСК анализа на приборе типа MettlerToledo, & - средний размер кристаллов определен с использованием сканирующего электронного микроскопа CarlZeissAurigaCrossBeam

Более высокое значение теплоты разложения высокодисперсного DDNP по сравнению с солями стифниновой кислоты связано, с тем, что вещество является ковалентным и его свойства близки к свойствам бризантных взрывчатых веществ, обладающих, как правило, большим тепловыделением [3,4].

Термическое разложение высокодисперсного DDNP происходит преимущественно в одну стадию с максимальным тепловыделением с образованием углеродного остатка, который на наш взгляд является продуктом фрагментации активных карбенов [5].

Заключение

Разработанные высокодисперсные ИВВ позволяют их хранить в герметичной таре виде водной суспензии или пасты.

С увеличением атомарной массы катиона рассмотренных солей стифниновой кислоты теплота их разложения увеличивается. Данное обстоятельство, на наш взгляд, связано с каталитическим действием катиона.

Термическое разложение высокодисперсного DDNP происходит преимущественно в одну стадию с максимальным тепловыделением с образованием углеродного остатка.

Список литературы

1. Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. – М., «Машиностроение», 1975. – 456 с.
2. Ахмедшина В.А. Кристаллизация энергонасыщенных соединений из растворов: учебное пособие / В.А. Ахмедшина, В.Я. Базотов; Минобрнауки России, КНИТУ – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 124 с.
3. О горении быстрогорящих взрывчатых веществ. / Б.С. Светлов, А.Е. Фогельзанг. – Физ. Горения и взрыва, 1969. – Т. 5(1). – С. 67.
4. Исследование стационарного горения инициирующих взрывчатых веществ при высоких давлениях. / А.Е. Фогельзанг, В.Ю. Егоршев, А.Ю. Пименов, В.П. Синдицкий, А.Р. Салантий, Б.С. Светлов. – Доклады Академии наук СССР, 1985. – Т. 282. – № 6. – С. 1449
5. Данилов Ю.Н., Илюшин М.А., Целинский И.В. Промышленные взрывчатые вещества. Часть I. Иницирующие взрывчатые вещества. / Текст лекций. – СПб: СПбГТИ(ТУ), 2001. – 112 с.

УДК 662

ЭВОЛЮЦИЯ МАНОМЕТРИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

Горбунов А.С., Халиков А.Т., Косточко А.А., Шипина О.Т.

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Аннотация: в обзорной статье рассмотрены конструкционные особенности манометрических сосудов. Приведены особенности конструкции для определения баллистических характеристик манометрических сосудов Сарро и Вьеля, сосуда высокой прочности и манометрического сосуда, воспроизводящего штатные условия заряжания.

Ключевые слова: манометрические испытания, манометрический сосуд, конструкционные особенности, определение давления.

EVOLUTION OF MANOMETRIC TESTS

Gorbunov A.S., Khalikov A.T., Kostochko A.A., Shipina O.T.

Kazan National Research Technological University

Abstract: The review article examines the design features of manometric vessels. Special designs for the ballistic characteristics of Sarro and Viel manometric vessels, a high-strength vessel, and a manometric vessel reproducing standard loading conditions are presented.

Keywords: manometric tests, manometric vessel, design features, pressure determination

Введение

Основным вопросом экспериментальной внутренней баллистики ствольных систем при изучении горения энергонасыщенных материалов (ЭНМ) является вопрос определения величины и характера нарастания давления. Эту характеристику изучают с помощью специального прибора – манометрического сосуда, который позволяет в условиях

постоянного объема определить кривую изменения давления при горении ЭНМ во времени. В отличие от условий горения в канале ствола, где объем непрерывно изменяется, горение ЭНМ в манометрическом сосуде (МС) происходит в постоянном объеме. Это обстоятельство облегчает изучение законов горения и вместе с тем позволяет принимать установленные в манометрическом сосуде закономерности за отправные данные для изучения горения в условиях переменного объема.

Конструктивные особенности МС

Манометрические испытания ЭНМ и зарядов являются основным средством экспериментального изучения важнейших процессов при выстреле, дают экспериментальную основу пиростатике.

Первый манометрический сосуд для определения давления при горении ЭНМ в постоянном объеме (рис. 1) был предложен Сарро и Вьелем [1].

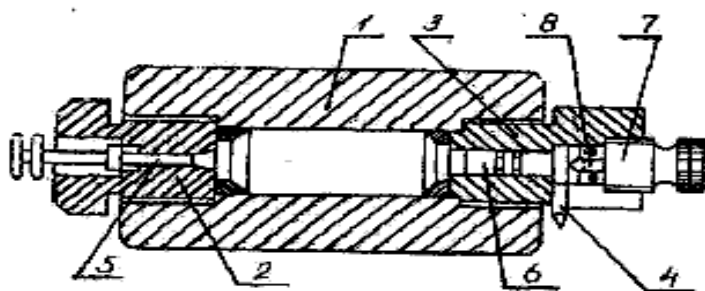


Рис. 1. Манометрический сосуд для определения давления при горении ЭНМ в постоянном объеме

Он представляет собой стальной цилиндр 1, имеющий центральный канал. Канал закрыт с обоих концов стальными втулками 2 и 3. Через втулку 2 проходит изолированный стержень 5, служащий для электровоспламенения заряда. Во втулке 3 имеется канал с поршеньком 6, через который давление передается медному крешерному цилиндрику 8, зажтому между головкой поршенька и пробкой 7, ввинчиваемой во втулку 3. При сгорании заряда ЭНМ цилиндр 8 сжимается давлением продуктов горения, что служит мерой максимального давления в сосуде.

МС в последующем претерпел ряд изменений. Стали применять электрические методы измерения и регистрации давления с помощью проволочных сопротивлений (тензодатчики) или пьезокристаллов (пьезодатчики) [2].

В настоящее время разработаны различные конструкции узлов obturation запорных втулок. Благодаря простоте изготовления и обслуживания узлов МС, наибольшее распространение получила конструкция с уплотнительными кольцами из меди (рис. 2).

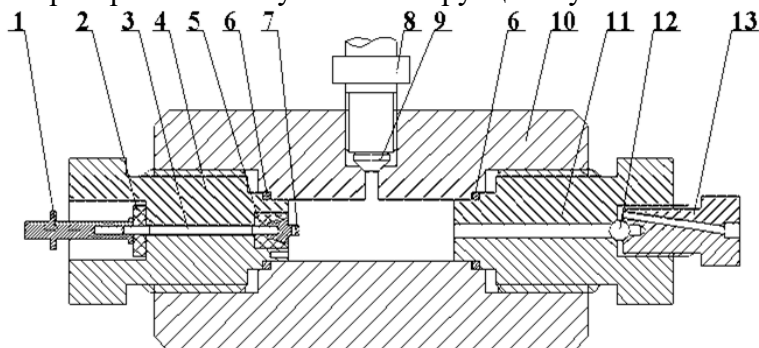


Рис. 2. Конструкция современного манометрического сосуда

МС состоит из: 1 – гайка стержневая; 2 – изолятор-кольцевой; 3 – стержень электрода; 4 – воспламенительная втулка; 5 – изоляционно-уплотнительная втулка; 6 – уплотнительное кольцо; 7 – головка электрода; 8 – датчик давления; 9 – уплотнительная вкладыш; 10 – корпус; 11 – выпускная втулка; 12 – запорный шарик; 13 – запорная пробка.

Представленные выше конструкции МС позволяют испытывать ЭНМ до максимальных давлений не более 500 МПа.

Для определения баллистических характеристик ЭНМ спроектирован МС высокого давления, представленный на рисунке 3. Сосуд высокого давления позволяет провести серию опытов в широком интервале плотностей заряжания до $\Delta = 0,5 \text{ г/см}^3$. Уплотнительные элементы спроектированы по принципу работы затворов с некомпенсированной площадью. В качестве уплотнительных элементов проставок 3 и 5 торцевых пробок применены уплотнения типа линзовых (обтюраторы), позволяющие сократить линейные размеры корпуса. В одной из проставок (запальной) размещены узлы воспламенения и выпуска газов, в другой проставке – тензометрический или пьезометрический датчик давления.

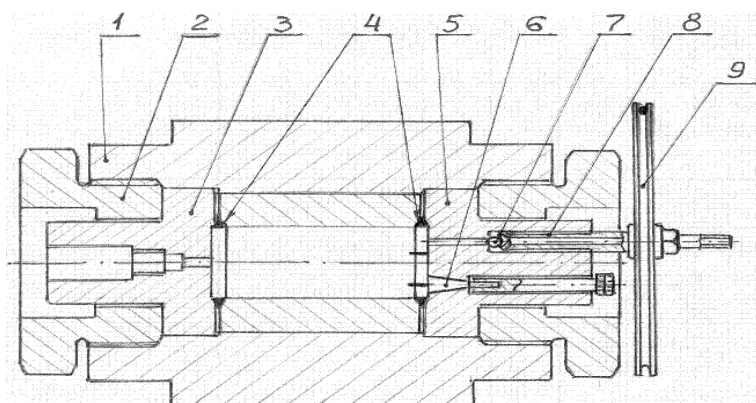


Рис. 3. Схема манометрического сосуда высокого давления:
1 – корпус; 2 – пробка;
3 – проставка-датчик давления;
4 – кольца уплотнительные (обтюраторы); 5 – проставка запальная; 6 – электроввод;
7 – клапан выпуска газов;
8 – управляющий болт;
9 – ворот с тросом для дистанционного выпуска газов

Для уменьшения разгара на входе в канал выпуска газов установлена медная втулка. Для уменьшения трудоемкости обслуживания проставка и корпус тензометрического датчика могут быть изготовлены в виде неразъемной детали [3].

Недостатком известной методики определения баллистических характеристик ЭНМ с помощью манометрического сосуда является различие условий воспламенения навески. В условиях выстрела в гильзе ЭНМ воспламеняется при максимальной плотности заряжания, а количество ЭНМ, снаряжаемого в манометрический сосуд, ограничивается прочностью ее конструкции. Меньшая по этой причине плотность заряжания влечет за собой изменение интенсивности газообразования при горении ЭНМ элементов. Воспроизведение штатных условий воспламенения ЭНМ обеспечивается конструкцией манометрического сосуда (рис. 4).

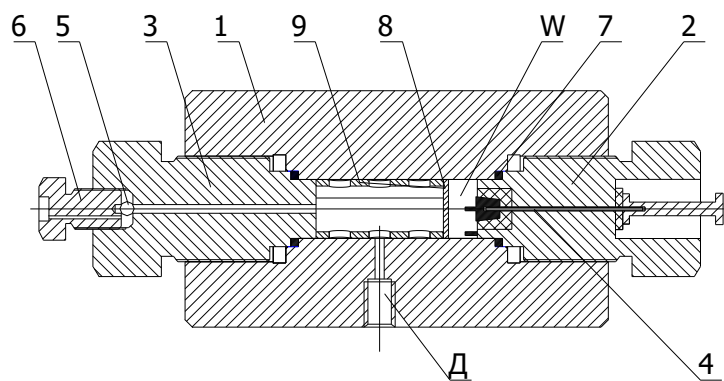


Рис. 4. Манометрический сосуд, воспроизводящий штатные условия заряжания.
W – объем навески ЭНМ,
Д – датчик давления;
1 – корпус сосуда,
2 – запальная пробка,
3 – пробка выпуска газов,
4 – резьбовой стержень запала,
5 – шарик выпуска газов,
6 – болт выпуска газов,
7 – медный обтюратор (уплотнение пробок),
8 – мембрана,
9 – опорная втулка мембраны

МС отличается заполнением свободного объема цилиндрическим вкладышем 9 с установленной в торце мембраной 8. Уменьшение свободного объема W увеличивает

плотность заряжания, т.е. воспроизводятся штатные условия воспламенения ЭНМ при выстреле. При давлении близком к давлению форсирования целостность мембраны нарушается, и продукты горения заполняют весь объем манометрического сосуда [4].

Разработана конструкция манометрических сосудов для изучения разгарно-эрозионного действия пороха на легкоплавкую втулку с узким каналом [5].

Выводы

В работе представлен процесс развития конструкций МС для определения основных закономерностей горения от модели Сарро и Вьеля до современных, способных расширить функциональные возможности использования МС.

Список литературы

1. Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. – Москва: Оборонгиз, 1960. – 595 с.
2. Голдбиндер А.И. Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ. Росвузиздат. 1963. – 142 с.
3. Патент № 22360031. Манометрическая бомба высокого давления: 25.05.2003 / Б.Д. Диновецкий, А.В. Косточко, В.Н. Александров, А.А. Косточко.
4. Патент № 182995. Манометрическая бомба: опуб. 11.01.2017 / А.А. Косточко, Б.Д. Диновецкий, П.О. Сафронов, С.А. Скупко, А.А. Хабибуллин, А.В. Косточко.
5. Патент № 175736. Манометрическая бомба: опуб. 3.04.2017 / А.А. Косточко, Б.Д. Диновецкий, П.О. Сафронов, С.А. Скупко, А.А. Хабибуллин, А.В. Косточко.

УДК 662.351

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ ПЛАСТИНЧАТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Петров А.С., Баранова Н.В., Никитина Н.Н., Грачев Е.С.

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Аннотация: Исследовано влияние формы и геометрических размеров пластинчатых элементов на процесс горения. Показано, что варьирование формы позволяет достичь характеристик горения, сопоставимых с одноканальным зерном.

Ключевые слова: пластинчатые элементы, поверхность горения

FLAKES GEOMETRICAL CHARACTERISTICS AND THEIR BURNING PROPERTIES

Petrov A.S., Baranova N.V., Nikitina N.N., Grachev E.S.

Kazan National Research Technological University

Abstract: The influence of the shape and dimensions of flake elements on burning process was investigated. It was shown that the varying of the shape of flake element makes it possible to achieve combustion characteristics comparable to a single perforation tubular grain.

Keywords: flakes geometry, burning surface area.

Введение

Размеры и форма элементов являются одними из основных факторов, позволяющих регулировать приток газообразных продуктов в единицу времени при горении. В соответствии с основными положениями геометрического закона, горение происходит параллельными слоями с одинаковой скоростью со всех сторон элемента, таким образом, существует зависимость между сгоревшей к данному моменту относительной толщиной элемента, его относительной поверхностью и объемом сгоревшей части и быстротой газообразования.

Скорость горения u – это линейная скорость перемещения горячей поверхности по нормали вглубь элемента или отношение приращения сгоревшей толщины элемента de к соответствующему промежутку времени dt [1]:

$$u = \frac{de}{dt} \quad (1)$$

Скорость горения зависит от физико-химической природы и начальной температуры элемента, а также давления среды, в которой происходит горение.

Скорость газообразования или объемная скорость горения $d\psi/dt$ – это относительная часть объема элемента, превращающаяся в газообразные продукты горения в единицу времени:

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{S_1}{A_1} \cdot \frac{S}{S_1} \cdot u_1 \cdot p \quad (2)$$

где u_1 – скорость горения при давлении, равном единице, p – давление, под которым находится в данный момент горящий элемент ($u = u_1 p$).

Сгоревшая к данному моменту часть элемента ψ равна отношению объема сгоревшей части $A_{сг}$ к начальному объему элемента A_1 :

$$\psi = \frac{A_{сг}}{A_1} \quad (3)$$

Сгоревшая относительная толщина элемента $z = e/e_1$, относительная поверхность элемента $\sigma = S/S_1$, где e и e_1 – текущая и начальная толщина, S и S_1 – текущая и начальная поверхность элемента.

В монографии [1] выведены формулы, связывающие эти параметры:

$$\psi = \chi \cdot z \cdot (1 + \lambda \cdot z + \mu \cdot z^2) \quad (4)$$

$$\sigma = 1 + 2 \cdot \lambda \cdot z + 3 \cdot \mu \cdot z^2, \quad (5)$$

где χ , λ , μ – характеристики формы – постоянные, зависящие только от формы элемента. Для некоторых форм элементов эти постоянные определены, исходя из того, каким образом происходит уменьшение поверхности при горении. Так, например, для элемента в форме квадратной пластины:

$$\chi = 1 + 2 \cdot \beta, \quad \lambda = -\frac{2 \cdot \beta + \beta^2}{1 + 2 \cdot \beta}, \quad \mu = -\frac{\beta^2}{1 + 2 \cdot \beta},$$

где β – относительное уменьшение длины стороны квадрата a за время полного сгорания: $\beta = 2e_1/2a$.

Практическая часть

В данной работе были рассмотрены расчетные зависимости изменения относительной поверхности при горении σ и сгоревшей части ψ от формы и размеров для четырех видов пластинчатых элементов: шестигранной, квадратной, круглой и треугольной пластинок в сравнении с элементами традиционных дегрессивных форм:

сферой и одноканальным зерном (рис. 1). Расчет проводился для элементов, имеющих одинаковую начальную поверхность ($S_1 = 2,28 \text{ мм}^2$) с учетом того, что за время полного сгорания все размеры во всех направлениях уменьшаются на величину $2el$.

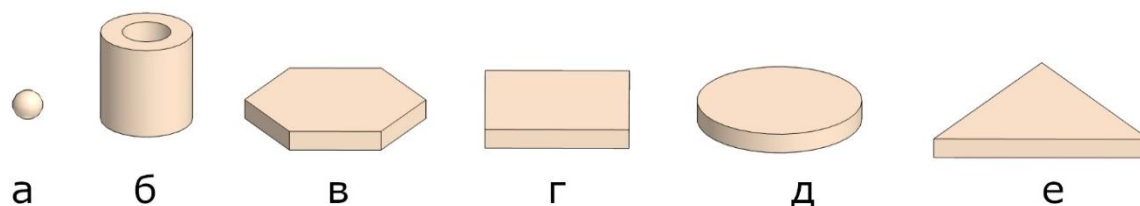


Рис 1. – Формы элементов: а – сферическая; б – одноканальное зерно; в, г, д, е – пластинчатые элементы шестигранной, квадратной, круглой и треугольной форм соответственно

По результатам расчетов были построены графические зависимости в координатах « $\sigma - z$ » и « $\psi - z$ » (рис. 2, 3).

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены кривые изменения относительной поверхности горения σ от относительной толщины z для вышеуказанных форм элементов. Видно, что в наибольшей степени поверхность горения уменьшается для сферических элементов – наиболее депрессивной формы из рассмотренных.

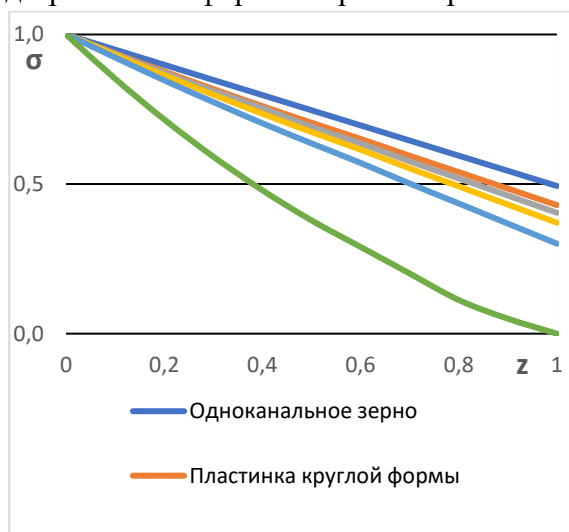


Рис. 2. Зависимости относительной поверхности горения σ от относительной толщины z для элементов различной формы

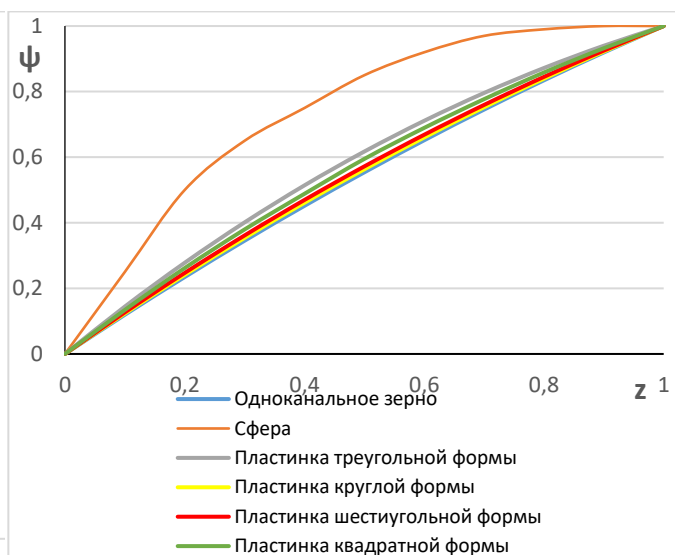


Рис. 3. Зависимость величины сгоревшей части элемента ψ от относительной толщины z для элементов различной формы

В наименьшей степени уменьшение σ происходит для одноканального зерна (на 51 % к концу горения). Пластинчатые элементы по характеру зависимости « $\sigma - z$ » близки к зерну и по снижению депрессивности располагаются в ряд: треугольная, квадратная, шестиугольная, круглая (уменьшение поверхности горения составляет 70, 63, 60, 57 % соответственно).

На рис. 3 представлены кривые изменения сгоревшей части ψ , характеризующей газоприток, от относительной толщины z для вышеуказанных форм элементов.

Видно, что кривая для сферических элементов имеет наибольший угол наклона в начале (примерно до $z = 0,2$) и наибольшее его уменьшение в конце процесса. Это соответствует большой интенсивности газообразования в первой половине процесса горения и снижению его интенсивности во второй, что характерно для депрессивных форм.

Кривые для одноканального зерна и пластинчатых элементов близки и имеют незначительную выпуклость кверху, что говорит о более равномерном газообразовании на протяжении всего времени горения.

Заключение

Представленные данные указывают на близость характера изменения поверхности горения и объема сгоревшей части пластинчатых и зерновых одноканальных элементов. Пластинчатые элементы круглой и шестигранной формы характеризуются меньшей депрессивностью горения по сравнению с квадратными и треугольными пластинками и имеют потенциал для достижения баллистических характеристик, сопоставимых с одноканальным зерном.

Список литературы

1. Серебряков М.Е. Внутренняя баллистика ствольных систем и пороховых ракет / М.Е. Серебряков – Москва : Оборонгиз, 1949. – 698 с.

УДК 662.2.215

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ УСЛОВИЙ ЭКСПЕРИМЕНТА НА ПЕРЕХОД ГОРЕНИЯ CL-20 ВО ВЗРЫВ В ПОЛУОТКРЫТОМ ОБЪЕМЕ

Куликов В.Н., Осавчук А.Н., Вакурова Л.В.*

АО «Федеральный центр двойных технологий «Союз»

Аннотация: В статье приведены результаты лабораторных исследований влияния ряда параметров условий эксперимента на переход горения CL-20 во взрыв, выполненных по методике определения критической высоты слоя вещества в полуоткрытой трубке. Показано, что по способности к взрыву CL-20 существенно опаснее, чем штатное ВВ – гексоген.

Ключевые слова: CL-20, взрывчатое вещество, переход горения во взрыв, критическая высота

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF PARAMETERS OF EXPERIMENTAL CONDITIONS ON THE TRANSITION OF DEFLAGRATION TO EXPLOSION CL-20 IN A SEMICONFINED VOLUME

Kulikov V.N., Osavchuk A.N., Vakurova L.V.

Federal Center for Dual-Use Technologies “Soyuz”

Abstract: The article presents the results of laboratory studies of the effect of a number of parameters of experimental conditions on the transition of deflagration CL-20 into an explosion, performed according to the method of determining the critical height of the layer of matter in a semiconfined tube. It has been shown that the CL-20 is significantly more dangerous than a standard explosive - RDX.

Key words: CL-20, explosive, transition from combustion to explosion, critical height

Способность к переходу горения порошкообразного взрывчатого вещества (ВВ) во взрыв или детонацию – одна из основных взрывчатых характеристик, которая

непосредственно касается проблемы обеспечения его взрывобезопасности при изготовлении, применении и транспортировании, что особенно актуально для бризантных ВВ [1–4]. Вещество ГАВ (гексанитрогексаазаизовюрцитан), известное также под названием CL-20, в настоящее время является наиболее мощным индивидуальным ВВ и относится к энергетическим материалам нового поколения [5]. Оно подробно изучено и показано, что обладает по целому ряду более высокими по сравнению с гексогеном и октогеном значениями взрывчатых и физико-химических свойств. В то же время экспериментальные данные по способности CL-20 к переходу горения во взрыв (ПГВ) по стандартным методам в открытой научно-технической литературе отсутствуют. В связи с этим были выполнены исследования влияния ряда основных параметров условий эксперимента: внутреннего диаметра (d) трубки (или заряда), плотности (ρ) заряда, размера (δ) его частиц и мощности воспламеняющего импульса на возникновение в ВВ процесса ПГВ.

Работа выполнена по лабораторной методике определения критической высоты ($H_{кр.}$) слоя ВВ в полуоткрытом объеме (стальной трубке), при превышении которой его воспламенение у закрытого торца приводит к возникновению взрывного процесса. Она достаточно полно изложена в предыдущих публикациях и используется как при сравнительной оценке способности к ПГВ на малых массах ВВ, так и для прогнозирования и разработки мероприятий по обеспечению их технологической безопасности [2, 3, 5, 6]. Полученные в статье результаты приведены в сравнении с гексогеном.

Влияние диаметра трубки (заряда). На рис. 1 приведены зависимости $H_{кр.}$ (d) для 2-х ВВ при следующих стандартных условиях эксперимента: внутренний d трубки 20 и 40 мм, толщина стенки 3 мм, масса воспламенителя – 1,0 г пороха ДРП-2, который поджигался от стандартного электровоспламенителя типа МБ-2, плотность заряда ВВ – насыпная (0,9...1,0 г/см³), средний размер частиц ~30...130 мкм.

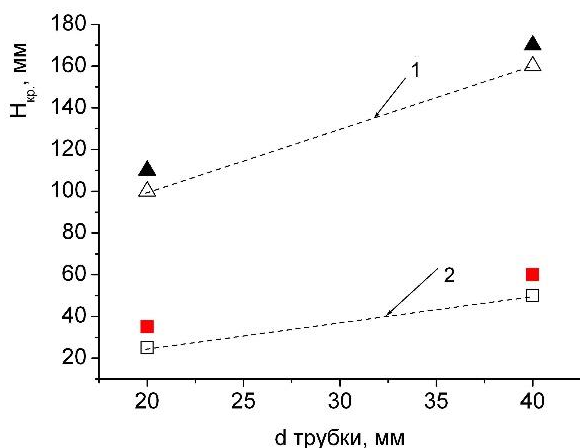


Рис. 1. Зависимость $H_{кр.}$ от внутреннего диаметра трубки:
1 – гексоген, 2 – CL-20;
темные символы – ПГВ,
светлые – отсутствие ПГВ

Из анализа рис. 1 следует, что по способности к ПГВ CL-20 значительно превосходит гексоген. С увеличением диаметра трубки $H_{кр.}$ для ВВ возрастает, однако несколько больший подъем зависимости имеет гексоген.

Влияние плотности заряда ВВ. Плотность порошкообразного ВВ является одним из основных свойств, влияющим на возникновение и развитие процесса ПГВ в пористой системе. Её изменение возможно в 2-х случаях: при механическом уплотнении (подпрессовкой) и за счет использования различных по размеру частиц образцов ВВ.

В 1-м случае образец CL-20 уплотняли в трубке от насыпной плотности до 1,0 г/см³ и воспламеняли от 1,0 г пороха ДРП-2 и спирали накаливания как в случае гексогена. Результаты экспериментов приведены на рис. 2, из которого видно, что значения $H_{кр.}$ для обоих ВВ существенно снижаются.

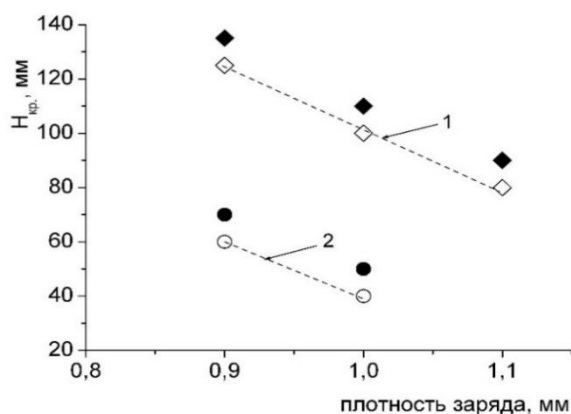


Рис. 2. Зависимость $H_{кр.}$ от плотности заряда в трубке:
1 – гексоген, $\delta \sim 30 \dots 100$ мкм;
2 – CL-20, $\delta \sim 38$ мкм;
темные символы – ПГВ,
светлые – отсутствие ПГВ

Во 2-м случае использовали ВВ с различным размером частиц, который, как известно, имеет разную насыпную плотность – с его увеличением она возрастает. Сравнительные исследования влияния δ частиц ВВ на ПГВ выполнены в трубке внутренним диаметром 20 мм при инициировании от пороха ДРП-2 массой 1,0 г и воспламенителя МБ-2. Плотность заряда ВВ в трубке изменялась от 0,9 до 1,1 г/см³. Зависимости $H_{кр.}$ от размера частиц гексогена и CL-20 приведены на рис. 3, из которого видно, что для каждого ВВ при увеличении δ она снижается, что подтверждается и параметрическими расчетами [4]. Следует отметить, что приведенные значения размеров частиц исследованных порошков ВВ из-за полидисперсности были усредненными. Поэтому полученные зависимости имеют не строго выраженный линейный характер, однако, в целом, тенденция влияния их дисперсности на способность к ПГВ наблюдается, и её можно оценить.

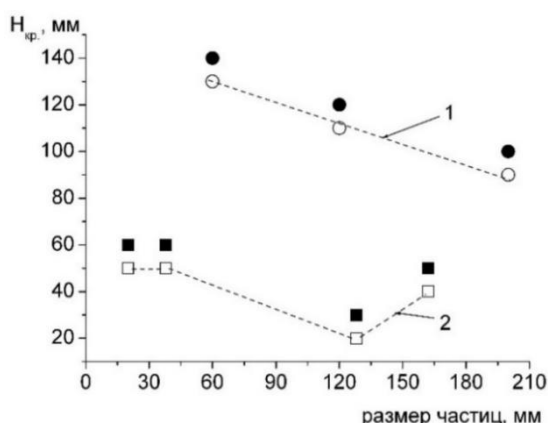


Рис. 3. Зависимости $H_{кр.}$ от размера частиц гексогена (1) и CL-20 (2):
темные символы – ПГВ,
светлые – отсутствие ПГВ

Влияние мощности воспламенителя. Переход горения пористого ВВ во взрыв зависит от параметров инициирующего импульса – мощности и интенсивности, которые обеспечивают его воспламенение, формирование очага горения и скорость проникновения горячих газов в поры заряда ВВ на начальной стадии развития процесса [1, 2, 4]. Этот параметр актуален с методической точки зрения, так как «слабый» источник воспламенения (только спираль накаливания) увеличивает $H_{кр.}$ для гексогена более чем в 3 раза в сравнении с $m = 0,5$ г пороха. В целом, этому вопросу может быть посвящена отдельная работа.

Ранее для штатного гексогена с насыпной плотностью в трубке $d = 40$ мм подробно исследовано влияние мощности инициирования за счет использования различных масс пороха ДРП-2 – 0,2, 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 г, которые поджигались от спирали [2]. Для CL-20 эксперименты проведены в трубках диаметром 20 и 40 мм, а для воспламенения навески пороха в ряде опытов использовался стандартный МБ-2, который несколько снижает значение критерия $H_{кр.}$. Зависимости $H_{кр.}(m)$ приведены на рис. 4, из которого видно,

что с увеличением массы воспламенителя от 1,0 до 3,0 г пороха происходит снижение $H_{кр.}$ примерно в равной степени для обоих ВВ. В случае применения в качестве воспламенителя «спирали накаливания» она увеличивается (2), а при использовании МБ-2 (4) – уменьшается.

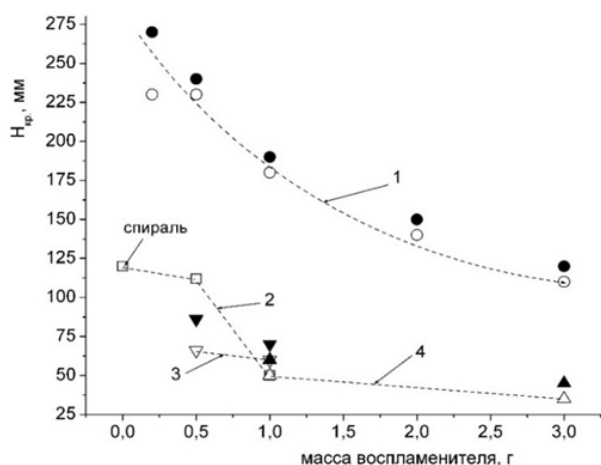


Рис. 4. Зависимость $H_{кр.}$ от m воспламенителя пороха ДРП-2:
1 – гексоген, трубка $d = 40$ мм,
2,3 – CL-20, трубка $d = 20$ мм, размер частиц, соответственно, 20 и 38 мкм;
4 – CL-20, трубка $d = 40$ мм, $\delta \sim 38$ мкм, с воспламенителем МБ-2;
темные символы – ПГВ, светлые – отсутствие ПГВ

Выводы

По методике определения критической высоты слоя вещества в полуоткрытой трубке изучено влияние ряда основных параметров условий эксперимента на переход горения перспективного ВВ - CL-20 во взрыв.

Показано, что при исследовании влияния диаметра трубки, плотности заряда, размера частиц ВВ и мощности воспламеняющего импульса способность к взрыву CL-20 при загорании существенно выше, чем гексогена: значения критерия $H_{кр.}$ для него более чем в 2 раза ниже.

Основной причиной его высокой активности при переходе горения во взрыв является, по-видимому, скорость горения.

Список литературы

1. Беляев А.Ф, Боболев В.К. и др. Переход горения конденсированных систем во взрыв. – М.: Наука, 1973.
2. Куликов В.Н. Разработка критериев моделирования и оценки склонности к переходу горения во взрыв порошкообразных взрывчатых веществ в полуоткрытом объеме // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2009. – Вып. 1. – С. 60–68.
3. Павлов А.П., Афанасьев В.П., Гатина Р.Ф., Хацринов А.И., Михайлов Ю.М. Исследование условий, исключающих переход горения нитратцеллюлозных порохов во взрыв и детонацию / Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 17. – С. 57–60.
4. Ермолаев Б.С., Сулимов А.А. Конвективное горение и низкоскоростная детонация пористых энергетических материалов / Отв. ред. Академик Ю.М. Михайлов. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2017. – 400 с.
5. Наир У.Р., Сивабалан Р., Гор Г.М., Гиза М., Астана Ш.Н., Сингх Х. Гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20) и составы на его основе (обзор) / Физика горения и взрыва, 2005. – Т. 41. – № 2. – С. 3–16.
6. Матвеев А.А, Куликов В.Н., Осавчук А.Н., Бестужева Т.А., Сидоров П.В. Влияние размера частиц, плотности заряда и типа ВВ на переход его горения во взрыв в полуоткрытом объеме // Успехи в специальной химии и химической технологии: Труды Всероссийской научно-технической конференции в РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, ДеЛи плюс, 2015. – С. 417–422.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЭНЕРГОЕМКИХ СИСТЕМ

Столяров П.Н., Мисюрин Ю.А.

ФГУП Центральный научно-исследовательский институт химии и механики

Аннотация: Для октогена экспериментальные данные, полученные до небольших глубин разложения образца (1–2%), одинаково удовлетворительно описываются моделями автокатализа первого и второго порядка. Весь набор экспериментальных данных, полученных до 100% (или больше максимума скорости разложения), удовлетворительно описываются моделью автокатализа второго порядка.

В условиях линейного нагрева скорость разложения октогена при $m/v = \rho$ примерно в 2,5 раза меньше, чем в статических условиях нагрева. При скоростях от 0,1°C/мин до 0,35°C/мин скорость разложения примерно в 3 раза больше, чем при скоростях от 1°C/мин и выше. Кинетика разложения описывается уравнением автокатализа второго порядка.

Для сильноускоряющихся реакций использование модели автокатализа первого порядка может приводить к ошибочным выводам. Для удовлетворительного описания экспериментальных данных разложения октогена при больших плотностях заполнения объема реакционной ячейки имеется возможность выбора нескольких моделей. В настоящее время отсутствуют критерии однозначного выбора моделей.

Ключевые слова: термический анализ, кинетическая модель, автокатализ первого и второго порядка

SOME QUESTIONS OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF ENERGETIC MATERIALS

Stolyarov P.N., Misurin Y.A.

Federal State Unitary Enterprise "Central Research Institute of Chemistry and Mechanics"

Abstract: For HMX, the experimental data obtained up to small sample decomposition depths (1–2%) are equally satisfactorily described by the first- and second-order autocatalysis models. The entire set of experimental data obtained up to 100% (or more than the maximum decomposition rate) are satisfactorily described by the second-order autocatalysis model.

Under linear heating conditions, the octogen decomposition rate at $m/v = \rho$ is approximately 2.5 times lower than under static heating conditions. At rates from 0.1°C/min to 0.35°C/min, the decomposition rate is approximately 3 times higher than at rates from 1°C/min and higher. The decomposition kinetics is described by the second-order autocatalysis equation.

For highly accelerating reactions, the use of the first-order autocatalysis model may lead to erroneous conclusions. For a satisfactory description of the experimental data on octogen decomposition at high filling densities of the reaction cell volume, there is a choice of several models. Currently, there are no criteria for a clear choice of models.

Keywords: thermal analysis, kinetic model, first- and second-order autocatalysis

**РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСЕВЫХ
ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ
НЕОРГАНИЧЕСКОГО ОКИСЛИТЕЛЯ И ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ**

Т.Э.Дыдалина¹, А.С.Смирнов^{1,2}, О.А.Ухабин¹, С.В.Дворников¹, Л.В.Маланчева¹

¹ АО ГНИИ машиностроения имени В.В. Бахирева

² ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет

Аннотация: В статье представлен общий ход вычисления основных характеристик ЭНМ. Применительно к ЭНМ с высоким содержанием неорганических окислителей и порошков металлов представлено уточнение метода расчета скорости детонации.

Ключевые слова: смесевые ЭНМ, неорганические окислители, алюминий, скорость детонации

**SETTLEMENT ASSESSMENT OF CHARACTERISTICS OF MIXES OF POWER-
INTENSIVE MATERIALS WITH THE HIGH CONTENT OF INORGANIC OXIDIZER
AND POWDERS OF METALS**

T.E. Dydalina¹, A.S. Smirnov¹, O.A. Ukhabin¹, S.V. Dvornikov¹, L.V. Malancheva¹

¹ JSC State Research Institute of Mechanical Engineering named after V.V. Bakhirev

² Samara State Technical University

Abstract: The general course of calculation of the main characteristics of power-intensive materials is presented in article. In relation to power-intensive materials with the high content of inorganic oxidizers and powders of metals specification of a method of calculation of speed of a detonation is presented.

Keywords: mixes of power-intensive materials, inorganic oxidizers, aluminum, speed of a detonation

Введение

Проведение расчетных оценок взрывчатых характеристик широко отработано для индивидуальных ЭНМ и часто опирается на расчёты, построенные на использовании экспериментальной или расчетной величины скорости детонации. Отметим, что для композиций, содержащих порошки металлов, с использованием скорости детонации могут быть получены ошибочные результаты для параметров действия взрыва.

Постановка задачи исследований

Разработана комплексная система методов оценки взрывчатых характеристик, основанная на том, что все параметры ЭНМ являются функциями показателей химического состава и строения [1]. Сопоставлением расчетных и экспериментальных данных для смесевых ЭМ была подтверждена применимость методов [1], практически для любых вновь разрабатываемых ЭНМ. Наибольший практический интерес представляют металлизированные ЭНМ. Поэтому необходимо уточнение расчетной схемы [1] для ее применения в расчетах металлизированных ЭНМ.

Направление корректировки методов расчета взрывчатых характеристик. В работах [1–4] представлены методы расчета скорости детонации, давления инициирования детонации, относительной метательной способности в геометрии торцевого

метания, критического давления инициирования детонации. Ниже приводим выборочно основной набор формул для сравнительной оценки взрывчатых характеристик по [1–4]:

калориметрическая теплота взрыва для С,Н,Н,О-содержащих ЭНМ,

$$Q_k = Q_{\text{лвм}} \cdot 4,261 \cdot \rho^{0,291} \cdot c^{0,049} \cdot d^{0,072} \cdot (\Delta H_f^0 + 1000)^{-0,261} \cdot a^{-0,107} \cdot b^{-0,012} + \Delta H_f^0; [\text{ккал/кг}] \quad (1)$$

число молей газообразных продуктов взрыва

$$N_r = 0,777 \cdot \rho^{-0,153} \cdot B^{0,715} \cdot (\Delta H_f^0 + 1000)^{0,1}, \quad [\text{моль/кг}] \quad (2)$$

скорость детонации

$$D_p = 0,481 \cdot \rho^{0,607} \cdot c^{0,089} \cdot \alpha^{0,066} \cdot Q_k^{0,221} \cdot N_r^{0,19}, \quad [\text{км/с}] \quad (3)$$

давление детонации

$$P_{\text{дет}} = 2,139 \cdot 10^{-2} \cdot \rho^{2,100} \cdot c^{0,102} \cdot e^{-0,00745} \cdot \alpha^{0,147} \cdot Q_{\text{max}}^{0,519} \cdot N_{\text{min}}^{0,554}, \quad [\text{ГПа}] \quad (4)$$

критическое давление инициирования

$$P_{\text{кр}} = (\rho \cdot B)^{2,732} \cdot Q_{\text{max}}^{-1,534} \cdot \alpha^{-1,105} - 5 \quad [\text{кбар}] \quad (5)$$

относительная метательная способность геометрии торцевого метания относительно октогена

$$\eta = 1,23 \cdot \rho^{0,871} \cdot Q_k^{0,432} \cdot N_r^{0,230} \quad [\%] \quad (6)$$

где : $Q_{\text{лвм}}$ – максимальное энергосодержание продуктов взрыва, вычисляется как теплота образования воды и углекислого газа, при условии, что весь кислород содержащийся в молекуле расходуется сначала на образование воды, а оставшийся расходуется на образование углекислого газа; ρ – плотность заряда $[\text{г/см}^3]$; a – число атомов углерода $[\text{моль/кг}]$; b – число атомов водорода $[\text{моль/кг}]$; c – число атомов азота $[\text{моль/кг}]$; d – число атомов кислорода $[\text{моль/кг}]$; $(\Delta H_f^0 + 1000)$ – нормированная энтальпия образования $[\text{ккал/кг}]$; B – брутто-сумма элементов в кг ЭНМ $[\text{моль/кг}]$; α – коэффициент избытка окислителя.

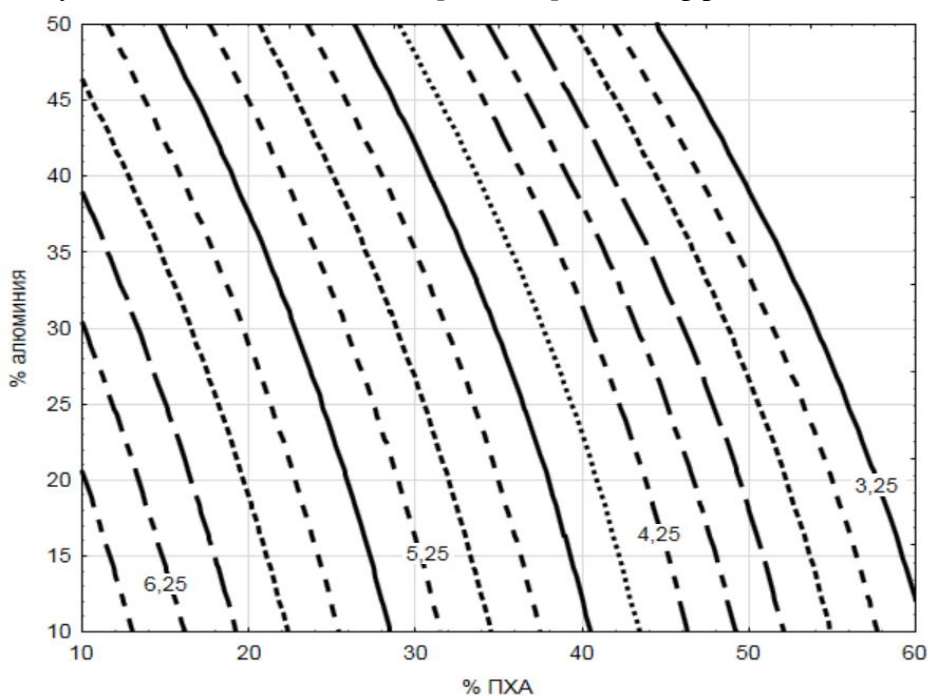


Рис. 1. График изолиний скорости детонации в осях содержания алюминия и перхлората аммония

При расчете скорости детонации для ЭНМ, содержащих неорганические окислители и алюминий предлагается подставлять в формулу (3) калориметрическая теплота (Q_k) взята только для бризантного компонента (гексоген, октоген, смесь жидких нитроэфиров и т.д.), то есть при расчете учитывать моли химических элементов, входящих в указанные в скобках

вещества. Кроме того, для составов с перхлоратом учитывать, что неорганический окислитель не будет эффективно участвовать в детонационном комплексе, поэтому при расчёте числа молей газообразных продуктов ($N_{\text{газ}}$, участвующем в формуле для расчёта скорости детонации) моли элементов, приходящиеся на перхлорат аммония не учитывать. А также при расчёте скорости детонации и числа молей газообразных продуктов из массы всего состава ещё раз удерживать неорганический окислитель, как компонент охлаждающий ВВ в момент детонации, в момент расширения продуктов.

С использованием формул 1–6 были рассчитаны характеристики смесевых ЭНМ на основе активного связующего наполненного октогеном, перхлоратом аммония и алюминием с шагом изменения компонентов наполнителя через 5%, при постоянном содержании активного связующего – 15%. Всего оценено 138 смесевых ЭНМ. На рис. 1 представлены изолинии скорости детонации в осях содержание алюминия и перхлората аммония.

Расчетные значения скоростей детонации выборочно были подтверждены экспериментально. Корректировка формул расчета энергии взрыва, действия взрыва и устойчивости к ударным воздействиям (ур-я 1, 2, 5, 6) должна производиться с учетом времени реализации химических реакций в продуктах взрыва, а также времени отбора энергии взрыва для совершения конкретных видов работ.

Выводы

Проведена корректировка метода расчета скорости детонации для ее использования в расчетах свойств алюминизированных составов. Проведена выборочная экспериментальная проверка результатов расчета. Графически представлены результаты расчетной оценки скорости детонации для ЭНМ с высоким содержанием алюминия.

Список литературы

1. Смирнов А.С., Смирнов С.П., Пивина Т.С., Лемперт Д.Б., Маслова Л.К. Комплексная оценка физико - химических свойств новых энергоемких материалов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2016. – № 10. – С. 2315–2332.
2. Smirnov A., Smirnov S., Balalaev V., Pivina T., Calculation of Detonation Velocity and Pressure of Individual and Composite Explosives, In: Proc. of the 16-th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials. Pardubice. Czech Republic. 2014. P. 24–37.
3. Smirnov A., Morozov A., Pivina T. Experimental Determination and Calculation Estimation for Throwing-Action of HE // In Proc. of the 19-th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials. – Pardubice, Czech Republic, 2016. – P. 34–54.
4. Смирнов А.С., Пивина Т.С., Лемперт Д.Б., Кукля М.М. Первичная оценка перспектив использования энергоемких материалов и ее особенности для гетероциклических соединений. Сб. тезисов Всероссийской конференции «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем». 23–25 окт. 2019. – ИОХ РАН. г. Москва.

ПРИБЛИЖЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ОКТОГЕНА*Яновский^{1,2} Л.С., Байков^{1,2} А.В., Заславский¹ Г.Е., Попов¹ К.В.*¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии²Центральный институт авиационного моторостроения имени П.И. Баранова**APPROXIMATE MODELING OF OCTOGEN COMBUSTION***Yanovsky^{1,2} L.S., Baikov^{1,2} A.V., Zaslavsky¹ G.E., Popov¹ K.V.*¹Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry²Central Institute of Aviation Motors named after P.I. Baranov

Одним из основных вопросов теории горения энергетических конденсированных материалов (ЭКМ), которые используются в различных образцах современной техники, является вопрос о существовании лимитирующих стадий горения, определяющих скорость горения материала в целом. Ранее была выпущена серия работ, в которых представлены различные модели горения ЭКМ, учитывающие химические реакции, протекающие в конденсированной фазе (к-фазе) и газовой фазе с учетом параллельно протекающих реакций разложения и испарения в к-фазе [1]. В них сформулировано представление, что определяющую роль в формировании величины теплового потока, поступающего из газовой фазы в к-фазу, играет реакция горения паров ЭКМ в непосредственной близости от поверхности к-фазы [2].

Переход к исследованию более сложных форм горения ЭКМ, потребовал применения моделей с распределенными параметрами [3], что позволило выявить некоторые ранее скрытые особенности процесса горения, которые оказывают значительное влияние на процесс и позволяют по-новому подойти к определению основных параметров стационарного горения энергетического материала.

При горении октогена, в к-фазе можно выделить необратимую и обратимую реакции разложения. Согласно работе [4], необратимая реакция разложения представлена уравнением:



а обратимая реакция уравнением:



Как следует из уравнения (2) разложение октогена сопровождается реакцией диссоциативной сублимации его паров.

Расчет параметров к-фазы, в случае горения октогена, производился путем численного интегрирования системы уравнений, включающей в себя:

– модифицированное уравнение теплопроводности [1]:

$$\frac{d}{dx} \left(\lambda_c \frac{dT}{dx} \right) - (\rho_c u_c) \cdot C_c \cdot \frac{dT}{dx} + \Phi_v = 0, \quad 3$$

в котором функция источника представлена выражением:

$$\Phi_v = Q_D \cdot W_D - Q_S \cdot W_S, \quad 4$$

где Q , W – тепловой эффект и скорость необратимого и обратимого разложения соответственно. Глубина разложения октогена в к-фазе определяется суммой скоростей реакций разложения:

$$\rho_c \cdot \frac{d\eta}{dt} = W_D(T, \eta) + W_S(T, \eta)$$

Будем считать, что скорость реакции (1) описывается простейшей кинетической зависимостью первого порядка [2]:

$$W_D = k_D^+ \cdot \rho_c \cdot (1 - \eta) \quad 5$$

где кинетическая константа прямой реакции k_D^+ подчиняется закону Аррениуса:

$$k_D^+ = Z_D \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{R_\mu \cdot T}\right) \quad 6$$

Для функции W_S зависимость более сложная.

Следуя сформировавшемуся подходу, примем, что испарение октогена протекает в равновесном режиме и давление продуктов диссоциативной сублимации подчиняется закону Клайперона – Клаузиуса:

$$p_s = Z_s \cdot \exp\left(-\frac{L_s}{R_\mu \cdot T}\right) \quad 7$$

Тогда давление в порах, образовавшихся в к-фазе из -за разложения, можно записать как:

$$p_c = p_D + p_s \quad 8$$

Глубина преобразования октогена, складывается из суммы глубин необратимой и обратимой химических реакций:

$$\eta = \eta_D + \eta_s \quad 9$$

При внешнем давлении p_c , образующиеся при разложении октогена газы занимают некоторый общий объем. Используя уравнение состояния для этого объема, с учетом соотношений (8), (9) легко можно показать, что глубина реакции (1) и глубина реакции (2) связаны между собой соотношением:

$$\eta_s = \frac{\mu_s}{\mu_D} \cdot \frac{p_s}{p_c - p_s} \cdot \eta_D$$

из которого следует, что по мере приближения p_s к p_c величина η_s сильно возрастает и может значительно превосходить η_D . Если пренебречь скоростью изменения величины p_s по сравнению со скоростью изменения η_s то, дифференцируя это соотношение с учетом (4) получаем:

$$W_s \approx \frac{p_s \cdot \frac{\mu_s}{\mu_D}}{(p_c - p_s)} \cdot k_D^+ \cdot \rho_c \cdot (1 - \eta) \quad 10$$

Очевидно, что процесс испарения жестко ограничивает температуру поверхности к-фазы. Температура, при которой $p_s = p_c$:

$$T_{\text{lim}} = \frac{L_s}{R_\mu \cdot \ln \frac{Z_s}{p_c}} \quad 11$$

является предельно возможной температурой поверхности.

Можно сказать, что при $p_s \rightarrow p_c$ в непосредственной близости от поверхности к-фазы возникает интервал температур, в котором обратимая реакция разложения октогена ускоряется и ее скорость значительно превосходит скорость необратимой реакции. Ранее возникновение такой особенности при горении ЭКМ было показано в работе [5].

Реакция горения продуктов диссоциативной сублимации в газовой фазе при горении октогена описывалась кинетическим уравнением:

$$W_g = k_g^+ \cdot \rho_g \cdot a_g, \quad 12$$

в котором кинетическая константа k_g^+ подчиняющаяся закону Аррениуса (5); a_g – безразмерная концентрация продуктов сублимации октогена в газовой смеси с плотностью ρ_g . Это выражение справедливо только в ограниченном диапазоне температур, не превышающих некоторую характерную температуру газовой среды T_f . Считается, что температура T_f достигается при догорании продуктов сублимации октогена и существенно ниже максимальной температуры в газовой фазе, которая развивается после полного догорания всех продуктов разложения октогена. Для решения системы уравнений описывающих горение продуктов сублимации октогена в газовой фазе, используется «модель Зельдовича» [6], согласно которой безразмерные поля температур, концентраций образующихся веществ и доли убывающих веществ совпадают. Используя это допущение для зоны догорания продуктов сублимации можно принять, что температура газовой среды в этой зоне связана с концентрацией a_g соотношением $Q_g \cdot a_g = C_p \cdot (T_f - T)$. Поэтому решение системы уравнений, описывающих процессы в газовой фазе, сводится к решению уравнения теплопроводности (3) для газовой фазы, дополненного условием связи изменений температуры газа и концентрации реагирующих компонент.

Результаты расчетов по вышеизложенной методике представлены на рис. 1, 2.

Расчетные значения массовой скорости горения октогена даны на рис. 1 (кривая 1). На этом рисунке расчетные результаты сопоставляются с результатами экспериментальных измерений скорости горения октогена представленными в работе [7] (кривая 2). Теплофизические данные октогена и продуктов его диссоциативной сублимации принимались в соответствии с данными, приведенными в работах [2], [4], [7].

Как видно из рис. 1, проведенный расчет дает хорошее совпадение с результатами экспериментов. Обращает на себя внимание тот факт, что из проведенных расчетов следует, что расчетная величина бариического показателя ν в законе горения Вьеля $u = B \cdot p_c^\nu$ для горения октогена $\nu = 0,76$.

Это значение хорошо коррелирует с экспериментальной величиной $\nu = 0,77 - 0,82$ [7], несмотря на то, что реакция горения продуктов сублимации октогена в газовой фазе описывается как реакция первого порядка, которой соответствует величина $\nu = 0,5$. Корректировка величины бариического показателя в рассматриваемом случае связана с изменением величины теплового эффекта необратимой реакции разложения октогена в зависимости от давления, приведенной в работе [7], и существованием в к-фазе температурного интервала с ускоренным протеканием обратимых реакций.

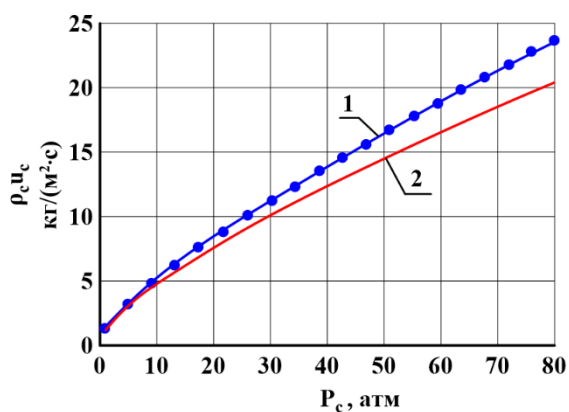


Рис. 1. Изменение расчетной (1) и экспериментальной (2) массовых скоростей горения октогена в зависимости от внешнего давления

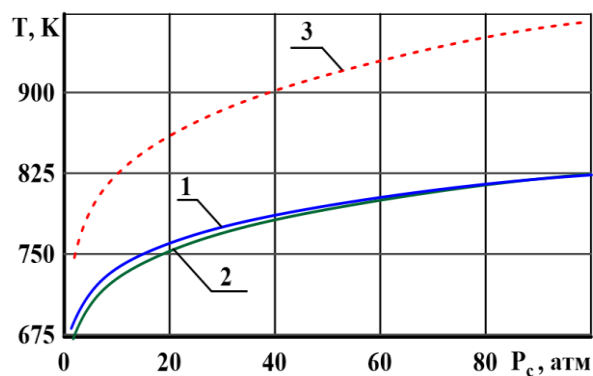


Рис. 2. Изменение расчетной (1), экспериментальной (2) [15] и предельно возможной температуры поверхности к-фазы (3) при горении октогена в зависимости от давления

На рис. 2 представлено изменение расчетной (1), экспериментальной (2) и предельно возможной температур поверхности к-фазы (3) в зависимости от внешнего давления. Необходимо отметить, что температура поверхности к-фазы при горении октогена ниже предельно возможной температуры поверхности, что связано со сравнительно небольшой теплотой, затрачиваемой на сублимацию октогена. Как видно предлагаемый подход к определению основных баллистических характеристик горения ЭКМ позволяет с удовлетворительной точностью определять основные параметры горения октогена.

Заключение

1. На примере горения октогена, как образца ЭКМ, показано, что математическая модель горения, учитывающая кинетику параллельных реакций необратимого и обратимого разложения и существование температурного интервала в конденсированной фазе, в котором происходит ускорение обратимых химических реакций, хорошо воспроизводит все основные особенности процесса горения при внешних давлениях не более 6,0 МПа.

2. Горение рассматриваемых материалов происходит при совместном участии процессов протекающих в конденсированной и газовой фазах.

3. Простая кинетическая схема на основе горения продуктов сублимации в газовой фазе позволяет адекватно описать процесс формирования тепловых потоков, приходящих из газовой фазы на поверхность твердого вещества. Догорание продуктов газификации октогена, вне зоны горения продуктов диссоциативной сублимации, оказывает слабое влияние на величину тепловых потоков, поступающих из газовой фазы на твердую поверхность.

Работа выполнена в рамках государственного задания. Номер госрегистрации-124013100856-9.

Список литературы

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. Моделирование горения октогена / Струнин В.А., Николаева Л.И., Манелис Г.Б. // Химическая физика. – 2010. – Т. 29. – №7. – С. 63–70.

3. Применение уравнений Абеля для определения основных баллистических характеристик низкотемпературных газогенераторов / Л.С. Яновский, В.А. Струнин, А.В. Байков, К.В. Попов, Г.Е. Заславский, П.Д. Токталиев. // Сборник Трудов VIII Всероссийской научно-технической конференции «Фундаментальные основы баллистического проектирования» – Санкт-Петербург. 29 июня – 2 июля 2022. – ВОЕНМЕХ, 2023. – С. 49–63.

4. Thermochemical Modeling 1. Application to Decomposition of Energetic Materials / Melius C.F. // Chemistry and Physics of Energetic Materials. Edited by S.N. Bulusu. – 1990. – P. 21–49.

5. Термическое разложение и тепловой взрыв летучих ВВ / Мержанов А.Г., Слуцкер Б.М., Штейнберг А.С. // Физика горения и взрыва. – 1968. – № 4. – С. 540–547.

6. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физический и химический аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Пер. с англ. – М.: изд. Физматлит. – 2006. – 352 с.

7. Механизм горения октогена в широком интервале давлений / Синдицкий В.П., Егоршев В.Ю., Березин М.В., Серушкин В.В. // Физика горения и взрыва. – 2009. – Т. 45. – № 4. – С. 128–146.

УДК 662

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НОВЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ СОСТАВАХ

Лемперт Д.Б., Дашко Д.В., Казаков А.И., Набатова А.В., Байков А.В., Разносчиков В.В., Игнатьева Е.Л., Аверьков И.С., Стольников А.М., Яновский Л.С., Михайлов Ю.М.
ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF USING NEW ENERGY MATERIALS IN GAS-GENERATING COMPOSITIONS

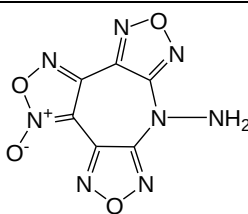
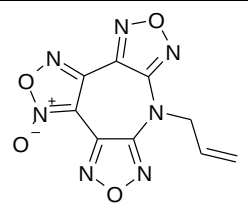
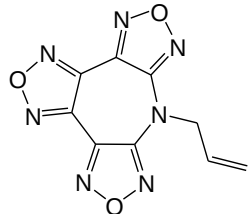
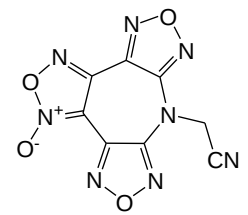
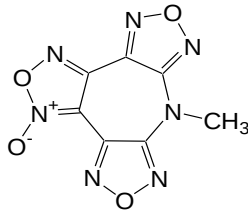
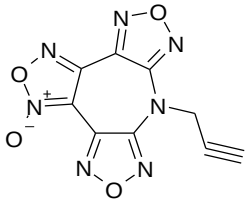
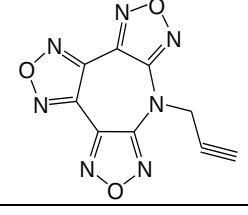
Lempert D.B., Dashko D.V., Kazakov A.I., Nabatova A.V., Baikov A.V., Raznoschikov V.V., Ignatyeva E.L., Averkov I.S., Stolnikov A.M., Yanovsky L.S., Mikhailov Yu.M.
FRC Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS

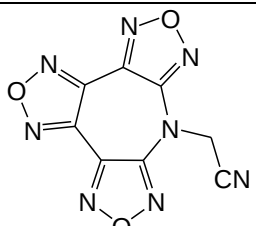
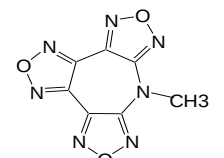
В последнее время бурно развивается новое направление в области химии энергетических материалов связанное с применением полиазотистых гетероциклических соединений в качестве энергоконденсированных материалов (ЭКМ). Был синтезирован ряд новых соединений и показана возможность их использования в качестве источника энергии для различных технических устройств. В настоящей работе рассматриваются вопросы применения новых ЭКМ в составе зарядов для низкотемпературных газогенераторов, которые служат источником газообразного топлива в автономных энергетических установках. С этой целью было предложено использовать в качестве газогенерирующего состава ЭКМ на основе высокоэнтальпийных полиазотистых гетероциклов в сочетании с каучуком в качестве горюче-связующего вещества. В качестве возможных ЭКМ рассматривались соединения на базе дифуразанофуросаноазепинов и трифуразаноазепинов, определены параметры их молекулярной структуры, экспериментальные значения энтальпии образования, константы термораспада и оценена их относительная

эффективность при использовании в газогенераторных составах. В табл. 1 и 2 приведены данные по основным свойствам новых ЭКМ.

Таблица 1

Основные свойства новых ЭКМ на основе полиазотистых гетероциклических соединений

Условное название	Структурная формула	Полное название	ΔH_f° , кДж/кг	Ссылка на публикацию
Az(O)NH ₂		7-Амино-7Н-дифуразано[3,4- b:3',4'- f]фуросано[3'',4''- d]азепина C ₆ H ₂ N ₆ O ₄	2805	[1]
*Az(O)All		7-Аллил-7Н-дифуразано[3,4- b:3',4'- f]фуросано[3'',4''- d]азепина C ₉ H ₅ N ₇ O ₄	2625	[2]
*AzAll		7-Аллил-7Н-трифуразано[3,4- b:3',4'-d:3'',4''- f]азепина C ₉ H ₅ N ₇ O ₃	2794	[2]
*Az(O)CH ₂ CN		7-Цианометил-7Н-дифуразано[3,4- b:3',4'- f]фуросано[3'',4''- d]азепина C ₈ H ₂ N ₈ O ₄	2869	[3]
Az(O)CH ₃		7-Метил-7Н-дифуразано[3,4- b:3',4'- f]фуросано[3'',4''- d]азепина C ₇ H ₃ N ₇ O ₄	2491	[4]
*Az(O)Prg		7-Пропаргил-7Н-дифуразано[3,4- b:3',4'- f]фуросано[3'',4''- d]азепина C ₉ H ₃ N ₇ O ₄	3313 расчет	[5]
*AzPrg		7-Пропаргил-7Н-трифуразано[3,4- b:3',4'-d:3'',4''- f]азепина C ₉ H ₃ N ₇ O ₃	3523	[5]

Условное название	Структурная формула	Полное название	ΔH°_f , кДж/кг	Ссылка на публикацию
*AzCH ₂ CN		7-Цианометил-7Н-трифуразано[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепина C ₈ H ₂ N ₈ O ₃	3053	[3]
AzCH ₃		7-Метил-7Н-трифуразано[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепина C ₇ H ₃ N ₇ O ₃	2732	[4]

Оценка сравнительной эффективности применения составов производилась по относительной объемной теплоте сгорания H_v которая рассматривалась в качестве критерия эффективности применения того или иного газогенераторного состава в качестве источника горючих газов.

Таблица 2

Чувствительность новых ЭКМ к механическим воздействиям

Условное название	$T_{пл}$, °C	Чувствительность к удару, %	Чувствительность к трению, кг/см ²	Ссылка
*Az(O)All	125,5	4 ± 4	2900	[2]
*AzAll	116,1	0	3400	[2]
*Az(O)Prg	196,3	56 ± 4	3400	[5]
*AzPrg	179,6	16 ± 4	3400	[5]
*Az(O)CH ₂ CN	196,3	32 ± 4	3400	[3]
*AzCH ₂ CN	179,6	24 ± 4	3600	[3]
Az(O)CH ₃	196	20 ± 4	3000	[4]
AzCH ₃	156	16 ± 4	3000	[4]

Оценка производилась с использованием программного комплекса «ОБЛИК»[6]. Разработанный комплекс обеспечивает возможность проведения расчетно-параметрических исследований по формированию оптимальных составов для различных типов энергетических установок. В комплексе реализованы методики термогазодинамического расчета, а также объемно-массовой компоновки энергетических установок. Интеграция в программный комплекс расчетного модуля «Терра» и его обширной базы данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ позволяет учесть зависимости теплофизических свойств воздуха и продуктов сгорания от температуры.

Система построена с использованием объектно-ориентированного программирования (ООП) на современном языке Fortran стандарта 2003 и 2008 годов. Особое внимание уделено разработке иерархической системы ООП, в соответствии с которой реализованы модели различных энергетических установок, включая воздушно-реактивные двигатели. Программный комплекс включает в себя вспомогательные блоки, отвечающие за расчет термодинамики, газодинамики, аэродинамических характеристик, объемно-массовой компоновки. В соответствии с принципами ООП разработаны модели отдельных элементов силовых установок. В частности, имеются модели воздухозаборных устройств, компрессоров, турбин, теплообменников, и т.д. Иерархическая структура на базе

ООП позволяет оперативно добавлять модели новых типов элементов энергетических установок, а также новые типы самих установок. Особое внимание в программном комплексе уделено проблеме распараллеливания вычислений, что актуально при оптимизационных исследованиях. Задача распараллеливания решена в рамках языка Fortran 2003 путем использования технологии OpenMP и "чистых" (т.е. без побочных эффектов) подпрограмм. Использование кластеров с большим количеством вычислительных ядер позволяет в разы ускорить процесс получения результатов с помощью данного программного комплекса. В настоящей работе рассмотрены трехкомпонентные газогенерирующие составы, в которых кроме рассматриваемого ЭКМ включены каучук и красный фосфор, являющийся нелетучим твердым горючим. Результаты по формированию ЭКМ приводятся в относительных величинах, принимая за единицу объемной теплоты сгорания теплоту двухкомпонентного состава на основе ЭКМ, получившего условное название Lp-43 в сочетании с изопреновым каучуком [7]. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты расчетов сравнительной энергетической эффективности
газогенераторных составов**

Энергоконденсированный материал	Массовая доля фосфора в составе, %	Hv _{отн}
AzCH ₂ CN C ₈ H ₂ N ₈ O ₃	0	0,997
	5	1,014
	10	1,031
	20	1,058
	30	1,076
Az(O)CH ₂ CN C ₈ H ₂ N ₈ O ₄	0	0,984
	5	1,003
	10	1,017
	20	1,044
	30	1,0642
AzAll C ₉ H ₅ N ₇ O ₃	0	0,983
	5	0,9879
	10	1,0188
	20	1,0495
	30	1,082
Az(O)All C ₉ H ₅ N ₇ O ₄	0	0,9759
	5	0,987
	10	1,0054
	20	1,0355
	30	1,0678
Lp-43 C ₆ H ₂ N ₈ O ₄	0	1
	10	1,0233
	20	1,0584
	30	1,0845
	40	1,12903

Как следует из табл. 3, новые ЭКМ в бинарных составах лишь немного уступают по энергетической эффективности базовому ЭКМ Lp-43.

Дополнительное введение фосфора в композицию, при сохранении температуры генерируемых газов на уровне 1500 К, приводит к увеличению объемной теплоты сгорания до 7–8%. Показано, что новые составы близки к известному ЭКМ Lp-43 по своей энергетической эффективности, но имеют существенно более низкую чувствительность к механическим воздействиям. Добавление ко всем исследованным ЭКМ красного фосфора повышает их энергетическую эффективность в одинаковой степени.

Работа выполнена в рамках государственного задания. Номер госрегистрации-124013100856-9.

Список литературы:

1. Stepanov A.I., Dashko D.V., Astrat'ev A.A., 3,4-Bis(4'-nitrofurazan-3'-yl)-furoxan: a melt cast powerful explosive and a valuable building block in 1,2,5-oxadiazole chemistry // Central European Journal of Energetic Materials. – Vol. 9. – No 4. – P. 329–342. – 2012.
2. Лемперт Д.Б., Игнатъева Е.Л., Степанов А.И., Дашко Д.В., Казаков А.И., Набатова А.В., Шилов Г.В., Алдошин С.М. / Аллилзамещенные фуразаноазепинов, синтез, структура, энтальпия образования, баллистическая эффективность // Химическая физика. – 2023. – Т. 42. – № 2. – С. 3–13.
3. Лемперт Д.Б., Игнатъева Е.Л., Степанов А.И., Дашко Д.В., Казаков А.И., Набатова А.В., Шилов Г.В., Утенышев А.Н., Алдошин С.М. Цианометилзамещенные фуразаноазепинов: синтез, структура, энтальпия образования, баллистическая эффективность // Химическая физика. – 2023. – Т. 42. – № 5. – С. 11–19.
4. Лемперт Д.Б., Игнатъева Е.Л., Степанов А.И., Дашко Д.В., Казаков А.И., Набатова А.В., Шилов Г.В., Корчагин Д.В., Алдошин С.М. Метилзамещенные производные фуразаноазепинов: синтез, структура, энтальпия образования, баллистическая эффективность // Химическая физика. – 2023. – Т. 42. – № 9. – С. 1–9.
5. Лемперт Д.Б., Игнатъева Е.Л., Степанов А.И., Дашко Д.В., Казаков А.И., Набатова А.В., Шилов Г.В., Лагодзинская Г. В., Корчагин Д.В., Алдошин С.М. Пропаргилзамещенные производные фуразаноазепинов: синтез, структура, энтальпия образования, баллистическая эффективность. Химическая физика, 2024 (в печати).
6. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022619766 «Имитационное моделирование летательных аппаратов с комбинированными воздушно-реактивными двигателями на твердых и жидких топливах» («ОБЛИК») Правообладатель: ФАУ «ЦИАМ им. П.И. Баранова». Авторы Аверьков И.С., Стольников А.М., Суриков Е.В., Разносчиков В.В., Яновский Л.С.
7. Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Аверьков И.С. Оценка эффективности твердых топлив на основе высокоэнтальпийных диспергаторов для ракетно-прямоточных двигателей // ЖПХ. – 2019. – Т. 92. – Вып. 3. – С. 322–342.

СЕКЦИЯ 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОРОВ, ТРТ И ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОТАВОВ

УДК 661.728

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛЬНОВОЛОКНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

¹Войтов И.В., ¹Флейшер В.Л., ¹Андрюхова М.В., ¹Шишаков Е.П., ¹Лугин В.Г. ², Рогачев А.А.

¹УО Белорусский государственный технологический университет

²ГНУ Институт химии новых материалов НАНБ

Аннотация: В работе представлен краткий обзор литературы по развитию льняной отрасли в Республики Беларусь, а также рассмотрены перспективы использования льноволокна в качестве исходного сырья для получения целлюлозы специального назначения. Разработанный способ переработки льноволокна позволяет получить продукт требуемой структуры с содержанием альфа-целлюлозы не менее 96–97%, лигнина не более 0,2–0,4% и минеральных примесей не более 0,2–0,3%.

Ключевые слова: льноволокно, делигнификация, целлюлоза, лигнин

PROSPECTS FOR USING FLAX FIBER TO PRODUCE PRODUCTS WITH HIGH CELLULOSE CONTENT

¹Voitau I.V., ¹Fleisher V.L., ¹Andruxhova M.V., ¹Shishakov E.P., ¹Luhin V.G. ², Rogachev A.A.

¹Belarusian State Technological University

²State Scientific Institution "Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus"

Abstract: The paper presents a brief review of the literature on the development of the flax industry in the Republic of Belarus, and also examines the prospects for using flax fiber as a raw material for obtaining special-purpose cellulose. The developed method for processing flax fiber allows obtaining a product of the required structure with an alpha-cellulose content of at least 96–97%, lignin of no more than 0.2–0.4%, and mineral impurities of no more than 0.2–0.3%.

Keywords: flax fiber, delignification, cellulose, lignin

Введение

Основным источником сырья для производства продуктов на основе нитрата целлюлозы является хлопковая целлюлоза. Поскольку хлопок не возделывается на территории Союзного государства, возникает необходимость поисков альтернативных источников целлюлозного сырья для обеспечения вопросов технологической безопасности в случаях ограничения возможности использования источников хлопкового сырья.

Республика Беларусь занимает одно из лидирующих мест в мире по объемам производства и переработки льна-долгунца. В Беларуси в настоящее время функционирует более 20 льнозаводов [1]. Крупнейшим льноперерабатывающим предприятием является РУПТП «Оршанский льнокомбинат».

В настоящее время развитие льноводческой отрасли в Республике Беларусь осуществляется в рамках Плана мероприятий по повышению эффективности функционирования льняной отрасли на 2021–2025 годы. Согласно Плану мероприятий мощности действующих льнозаводов Республики Беларусь позволяют обеспечить переработку 180 тыс. т тресты в год с выработкой 55 тыс. т льняного волокна при посевных площадях льна-долгунца 49,6 тыс. гектаров, в том числе по областям: Брестская – 6,0; Витебская – 14,5; Гомельская – 4,8; Гродненская – 7,0; Минская – 10,0; Могилевская – 7,3.

Ежегодно в Республике Беларуси заготавливается порядка 130 тыс. т тресты льна, из которых вырабатывается 30–35 тыс. т льноволокна [2] и образуется около 100 тыс. т так называемых отходов, которые используют для изготовления канатов, а также в качестве пакли и топлива. Более половины всего льноволокна поступает в РУПТП «Оршанский льнокомбинат». Соотношение короткого и длинного волокна составляет 2 : 1. Длинное волокно направляется на производство пряжи, а короткое – подвергается котонизации с последующим отвариванием или отбеливанием. Одним из продуктов котонизации является очес.

Цель работы – изучить перспективность использования льноволокна в качестве сырья для получения целлюлозы специального назначения.

В качестве исходного волокнистого сырья использовали льноволокно, полученное из льна-долгунца [3, 4]. Выбор обусловлен следующими основными причинами. Во-первых, древесная целлюлоза отличается высоким содержанием лигнина, поэтому наиболее близкими свойствами по сравнению с хлопковой целлюлозой обладает целлюлоза, полученная из льняного и конопляного сырья. Во-вторых, возделывание конопли в настоящее время не ведется в промышленных масштабах и регламентируется законодательством. В-третьих, лен является наиболее возделываемой культурой как на территории Российской Федерации, так и Республики Беларусь, что делает его перспективным альтернативным источником целлюлозного сырья для получения материалов специального назначения. Кроме того, согласно литературным данным [5], льняная целлюлоза характеризуется высоким содержанием альфа-целлюлозы и удовлетворительной степенью полимеризации.

Практическая часть

Объектом исследования являлись продукты переработки льна РУПТП «Оршанский льнокомбинат» (табл. 1), различающиеся качественными и количественными показателями.

Таблица 1

Показатели качества исходных образцов льноволокна

Наименование образца	Наименование показателя			
	влажность, %	зольность, %	содержание, %	
			α-целлюлоза	лигнин
Длинное льноволокно	6,6	1,17	80,32	4,7
Котонизированное волокно	6,4	0,83	82,37	2,5
Очес	7,6	1,31	81,89	4,7
Отваренное волокно	6,2	1,36	89,23	2,8
Отбеленное волокно	5,1	0,98	94,29	1,4
Хлопок (образец сравнения)	4,3	0,12	97,24	0,4

Определение основных показателей осуществляли по стандартным методикам: содержание альфа-целлюлозы по ГОСТ 6840–78, влажность – ГОСТ 25133–82, зольность – ГОСТ 18461–93. Определение лигнина в образцах, полученных в результате обогащения целлюлозы льна альфа-модификацией, проводили серноокислым методом по Ф.П. Комарову.

Для морфологического исследования структуры волокон использовали сканирующий электронный микроскоп JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 (JEOL, Япония).

Выделение альфа-целлюлозы осуществляли из котонизированного и отбеленного волокна. Отработанные методы включали две стадии, различающиеся параметрами на каждой стадии, применяемыми химикатами, а также последовательностью проведения. В общем виде первая стадия включала обработку волокна кислотами (уксусной, серной, азотной) или щелочью в присутствии пероксида водорода, вторая – облагораживание химическими реагентами с использованием (или без использования) пероксида водорода. В процессе обработки применялась дистиллированная вода. Продолжительность обработки на каждой стадии составляла 0,5–2,0 ч, температура – от 25 до 100 °С.

Анализ полученных результатов (табл. 2) свидетельствует, что разработанные способы обработки льняного котонизированного и отбеленного волокна позволяют получить продукт, который по своим показателям и структуре (рисунок) близок к хлопку (табл. 1).

Таблица 2

Показатели качества экспериментальных (опытных) образцов целлюлозы

Условия получения целлюлозы, обогащенной α-модификацией	Содержание, %		
	α-целлюлоза	лигнин	зольность
Исходное сырье – котонизированное волокно			
Стадия 1: С (HNO ₃) = 0,53% Стадия 2: С (NaOH) = 1,61%, С (Na ₂ S) = 0,64%, С (ПАВ) = 0,16%. Стадия 3: С (NaOH) = 0,88%, С (H ₂ O ₂) = 1,41%	96,18	0,50	0,25
Исходное сырье – отбеленное волокно			
Стадия 1: С (NaOH) = 3,12%, С (Na ₂ S) = 1,25%, С (ПАВ) = 0,094%. τ = 2 ч Стадия 2: С (NaOH) = 0,91%, С (H ₂ O ₂) = 0,54%	96,40	0,40	0,22

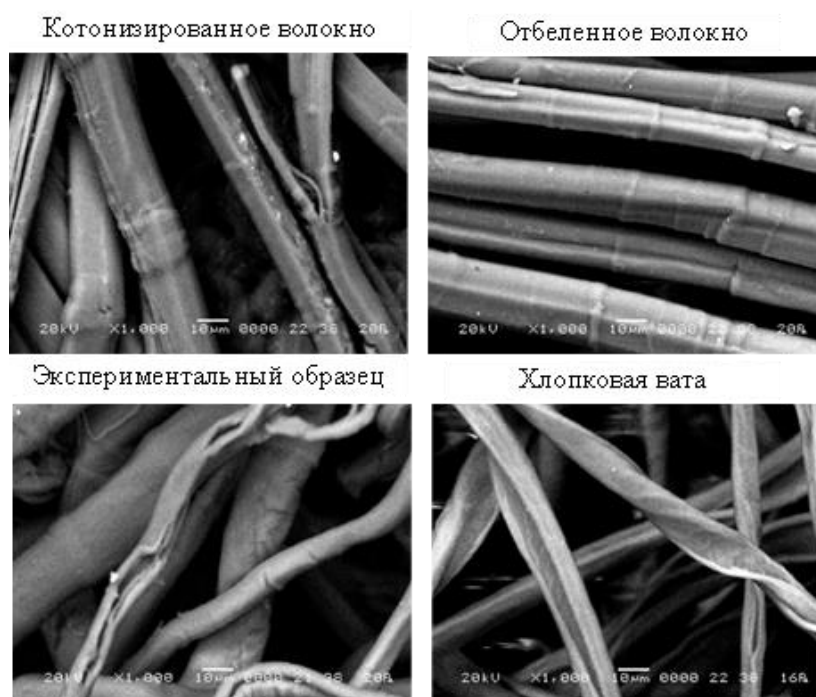


Рис. Структура волокон льна: исходных (котонизированного и отбеленного), экспериментального полученного и хлопковой ваты (образец сравнения)

Основными проблемами при переработке льноволокна является наличие костры и непроваров, что затрудняет проникновение реагентов в структуру волокна и приводит к повышенным значениям содержания лигнина. Одним из путей решения указанной проблемы является, на наш взгляд, предварительный размол волокна, что позволяет не только повысить степень фибриллирования, но и значительно снизить содержание нежелательной костры.

Заключение

Исследования в области переработки льноволокна позволили разработать способы, обеспечивающие получение целлюлозы со следующими характеристиками: содержание альфа-целлюлозы – от 96% и более (при норме не менее 97%), лигнина – не более 0,2–0,5% (при норме не более 0,5%), минеральных примесей 0,2–0,3% (при норме не более 0,3%). В основе принципов снижения содержания лигнина и повышения содержания альфа-целлюлозы лежат способы обработки льноволокна, отличающиеся от применяемых для древесной целлюлозы.

Список литературы

1. Министерство сельского хозяйства и продовольствия Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mshp.gov.by/ru/> – Дата доступа: 20.03.2024.
2. Национальный статистический комитет Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://belstat.gov.by/>. – Дата доступа: 24.02.2024.
3. Титок В.В., Леонтьев В.Н., Лугин В.Г. Современные инструментальные методы анализа льнопродукции. Минск: БГТУ. – 2011. – 278 с.
4. Zommere Z. Comparative Analysis of Fiber Structure and Cellulose Contents in Flax and Hemp Fibres / G. Zommere, A. Vilumsone, D. Kalnina, R. Solizenko, V. Stramkale // Materials Science Textile and Clothing Technology. 2013. Vol. 8. P. 96–104. DOI: 10.7250/mstct.2013.016.
5. Кукарина Е.А., Ожогин А.В. Анализ целлюлозы: методические рекомендации по выполнению лабораторных работ и организации самостоятельной работы студентов по дисциплине «Технология высокомолекулярной основы порохов и ТРТ» для студентов направления подготовки 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий» специализации «Химическая технология полимерных композиций, порохов и твердых ракетных топлив». – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2020. – 29 с.

**ПРОБЛЕМЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ
ПРОИЗВОДСТВА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

Грек А.А., Мелешко В.Ю., Павловец Г.Я.

ФГКВОУ ВО Военная академия РВСН имени Петра Великого

Аннотация: Представлен анализ проблемы обеспечения экологической безопасности производства нитроцеллюлозных порохов на основе целлюлозного сырья природного происхождения. Для обеспечения экологической безопасности предложено использовать в качестве их полимерной основы синтетическую целлюлозу или полимеры на основе нитротриазолов различной структуры. Показано, что использование полинитротриазолов будет также способствовать существенному увеличению энергетических характеристик порохов.

Ключевые слова: нитроцеллюлоза, полинитротриазолы, пороха, энергетические характеристики, экологическая безопасность.

**PROBLEMS OF ENSURING THE ENVIRONMENTAL SAFETY OF THE
PRODUCTION OF NITROCELLULOSE ENERGY-SATURATED MATERIALS**

Grekh A.A., Meleshko V.Yu., Pavlovets G.Ya.

The Great Peter Strategic Missile Forces Military Academy

Abstract: An analysis of the problem of ensuring the environmental safety of the production of nitrocellulose powders based on cellulosic raw materials of natural origin is presented. To ensure environmental safety, it is proposed to use synthetic cellulose or polymers based on nitrotriazoles of various structures as their polymer base. It is shown that the use of polynitrotriazoles will also contribute to a significant increase in the energy characteristics of powders.

Keywords: nitrocellulose, polynitrotriazoles, gunpowder, energy characteristics, environmental safety.

Первым этапом производства нитроцеллюлозных порохов является получение целлюлозы из растительного сырья, преимущественно хлопка. Техничко-экономическая специфика целлюлозного производства заключается в высокой материалоемкости и сопровождается образованием большого количества отходов. На производство 1 т целлюлозы расходуют в среднем 100 кг серы, 200 кг известняка, 50 кг сульфата натрия, 20 кг каустической соды и 500–650 м³ воды.

По объему токсичных выбросов в окружающую среду производство целлюлозы остаётся одним из проблемных с точки зрения негативного влияния на окружающую среду [1, 2]. В результате растворения нецеллюлозных компонентов (преимущественно, лигнинов) в зависимости от технологии варки при производстве 1 т целлюлозы образуется до 12 т сульфитных и сульфатных щелоков, а также газообразные отходы, содержащие оксиды углерода, азота, серы, сероводород, углеводороды и другие соединения.

Вторым этапом производства порохов является нитрация целлюлозы. Согласно материальному балансу нитрации и кислотоотжима, определяющему расход кислот

и производительность технологического оборудования, фактором, отрицательно влияющим на экономические и экологические показатели производства нитратов целлюлозы (НЦ), является образование большого количества опасных отходов. Например, для получения 1 тонны нитроцеллюлозы (хлопковой или льняной) требуется не менее 30,0 т реакционной смеси, состоящей из азотной кислоты (6,8 т), серной кислоты (18,0 т) и воды (4,7 т). Процесс регенерации кислот сопровождается выделением диоксида серы и тумана серной кислоты в воздухе рабочей зоны с концентрацией до 35 г/м³, так как существующие установки регенерации кислот с производительностью до 200 т в сутки не обеспечивают полную очистку газов от тумана серной кислоты. Ежегодные потери серной кислоты при таком способе регенерации составляют сотни тонн, что превышает объемы производства пороха.

Таким образом технологический цикл производства нитроцеллюлозных порохов, характеризующийся большим количеством отходов, оказывает крайне негативное воздействие на окружающую среду и обуславливает необходимость поиска новых решений, направленных на сокращение объема образующихся отходов.

Использование природных источников целлюлозы не снижает, а в некоторых случаях, напротив, увеличивает нагрузку на окружающую среду, так как общим их недостатком является нестабильность физико-химических и структурных свойств, зависящих от многих факторов природного характера (химический состав и структура почв, погодные-климатические условия и др.).

Достаточно реальной является возможность получения синтетической целлюлозы (СЦ) путем полимеризации водного раствора глюкозы [3]. Способ может быть использован для получения целлюлозы высокой чистоты и, в перспективе, лечь в основу промышленной технологии получения целлюлозы без использования природных источников сырья.

В связи с этим целью настоящей работы было изучение возможности замены природной целлюлозы в производстве нитроцеллюлозных порохов на синтетические материалы. В качестве таких материалов были выбраны: 1) синтетическая целлюлоза, полученная полимеризацией глюкозы с последующей нитрацией с образованием нитроцеллюлозы, а также 2) полимеры на основе нитротриазолов.

Образцы СЦ были предоставлены авторами патента [3], полученные по методике, описанной в патенте. Далее с образцами СЦ были проведены исследования по определению структурных свойств самой СЦ и нитратов целлюлозы на ее основе. В результате экспериментальных исследований было показано, что по структурным параметрам СЦ идентична структуре, модифицированной высоковязкой хлопковой целлюлозы (ХЦ). Экспериментальным путем подтверждено, что полученная синтетическая целлюлоза СЦ характеризуется содержанием α -целлюлозы не менее 99,4% и предполагает использование в процессе нитрования более жестких режимов, нежели в случае этерификации ХЦ, что может уменьшить количество образующихся побочных продуктов.

Однако использование СЦ не решает полностью экологические проблемы, а также проблему увеличения энергетических характеристик порохов. В связи с этим в качестве направления дальнейших исследований было предложено использовать в качестве полимерной основы порохов – высокоэнтальпийные синтетические полимерные соединения, получение которых исключает процесс нитрации полимера, а также позволяет повысить уровень энергетических характеристик порохов.

В работе [4] предложено использование полинитротриазолов в качестве структурно-механической основы порохов. Синтезированные полимеры обладают хорошей

растворимостью в нитроглицерине. Оценку целесообразности использования соединений данной структуры в порохах проводили по их вкладу в энергетические характеристики порохов применительно к пороху типа «Н» путем расчета силы пороха F_p в стандартных условиях.

Учитывая, что коэффициент обеспеченности окислительными элементами у НЦ достаточно высок, $\alpha = 0,63$, для проведения расчетов были выбраны полинитротриазолы с максимальными значениями α , т.е. ПТ-1 и ПТ-2. Результаты расчетов представлены на рисунке.

Из представленных на рисунке зависимостей следует, что при оптимальном соотношении полинитротриазол-нитроглицерин сила пороха может быть увеличена на 90–120 кДж/кг.

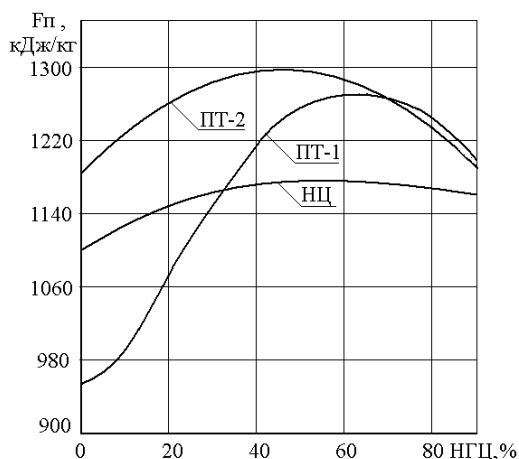


Рис. Влияние полинитротриазолов ПТ-1 и ПТ-2 на силу пороха в зависимости от соотношения полимера и нитроглицерина

Таким образом, проведенными исследованиями показано, что снижение экологической опасности производства нитроцеллюлозных порохов может идти по пути использования вместо НЦ на основе природного сырья синтетических полимеров, например, синтетической целлюлозы или высокоплотных энергонасыщенных полиазотистых соединений, например, полинитротриазолов различной структуры. Применение полинитротриазолов с повышенной энергетической плотностью позволит также повысить энергетические характеристики порохов и поэтому может рассматриваться как перспективное направление синтеза компонентов порохов с пониженной экологической опасностью.

Список литературы

1. Софронова Е.Д., Липин В.А. Современные технологии в целлюлозной промышленности. // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2018. – № 223. – С. 267–284.
2. Куликов А.В., Хрячков В.А., Яруллин Р.Н., Супырев А.В., Кашапов Н.Ф., Гильманшин И.Р. Исследования процесса химической очистки нитроцеллюлозных осадков. // Российский химический журнал. – 2016. – Т. 60(4). – С. 94–100.
3. Пат. 2663434 РФ, 2018.
4. Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Куликова Т.Л., Грек А.А. Диверсификация сырьевой базы производства порохов и баллистических твердых топлив // В сб. трудов XXIII Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы защиты и безопасности». – Санкт Петербург, НПО СМ-РАРАН. – 2020. – С. 131–135.

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ МОДЕЛЬНОЙ ПОРОХОВОЙ КОМПОЗИЦИИ

Сидорова П.Г., Сизов В.А.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: Исследовано влияние железосодержащих соединений (оксалат, глутаминат, резинат) в качестве модификаторов горения модельной пороховой композиции. В индивидуальном виде наибольшей эффективностью обладает глутаминат железа. При совместном использовании с сажей влияние модификаторов усиливается, оксалат железа увеличивает скорость горения в 3 раза при низких давлениях, а глутаминат в 2,3 раза при повышенных давлениях.

Ключевые слова: малотоксичные модификаторы горения, органические соли железа, двухосновные пороха

EFFECTIVENESS OF CERTAIN ORGANIC IRON SALTS ON THE BURNING RATE OF A LOW-CALORIE MODEL PROPELLANT COMPOSITION

Sidorova P.G., Sizov V.A.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The influence of iron organic salts (oxalate, glutamate, resinate) as combustion modifiers for a low-calorie model propellant composition has been investigated. In their individual form, iron glutamate demonstrates the highest effectiveness. When used in combination with carbon, the impact of the modifiers is enhanced: iron oxalate increases the burning rate by 3 times at low pressures, while iron glutamate at higher pressures increases it by 2.3.

Keywords: low toxicity burning rate modifiers, iron organic salts, double-based propellant

Регулирование баллистических характеристик пороховых композиций, в частности скорости горения и её зависимости от давления и начальной температуры, необходимо для обеспечения стабильной и безопасной работы ракетных двигателей, артиллерийских систем и при использовании в пиротехнических составах. Для управления скоростью горения в состав вводят модификаторы горения, которые также регулируют зависимость скорости горения от давления. Важную роль в этом процессе играет образование углеродного каркаса на поверхности горения композиций, который получается при пиролизе компонентов, а также при введении сажи в состав. На этом каркасе накапливаются частицы модификаторов без агломерации [1].

Соединения железа являются эффективными модификаторами горения нитроглицериновых порохов, к примеру оксид железа, несмотря на то что он снижает количество сажи на поверхности горения, позволяет значительно увеличить скорость горения за счет ускорения реакции сажи с оксидами азота, с образованием углекислого газа с более высокой теплотой образования [2]. Ранее на кафедре были изучены баллистические характеристики и чувствительность к тепловому импульсу модельных пороховых композиций с железосодержащими органическими модификаторами горения: салицилат [3] и ацетилацетонат [4] железа – в индивидуальном виде модификаторы не оказывают влияния

на скорость горения, ацетилацетонат железа вызывает аномальную зависимость скорости горения от давления в диапазоне 2–6 МПа. Добавление сажи повышает эффективность модификатора, сохраняя аномальный участок, но смещая его в область более низкого давления, салицилат железа в сочетании с сажой позволяет увеличить скорость горения в 2 раза во всем изученном интервале давления, а также снизить зависимость скорости горения от давления до 0,15 от 8 МПа.

В данной работе были синтезированы другие органические соли железа, значительно отличающиеся по содержанию железа в составе, и изучено их влияние на закономерности горения модельной низкокалорийной пороховой композиции модельной низкокалорийной двухосновной пороховой композиции (табл. 1):

1) Оксалат железа (ОЖ) – водные растворы щавелевой кислоты и гидроксида натрия смешивают для образования оксалата натрия, затем в полученный раствор добавляют раствор сульфата железа, предварительно подкислив серной кислотой для предотвращения гидролиза.

Таблица 1

Синтезированные модификаторы

Модификатор	Содержание Fe, %	Содержание Fe в композиции, %
Оксалат железа - C_2FeO_4	38,8	1,16
Глутаминат железа - $C_5H_7FeNO_4$	27,5	0,83
Резинат железа - $C_{60}H_{87}FeO_6$	6	0,18

2) Глутаминат железа (ГЖ) – к водной суспензии глутамината натрия прибавляют порциями гидроксид натрия. К гомогенному реакционному раствору присыпают небольшими порциями сульфат марганца при интенсивном перемешивании. Реакционную смесь охлаждают.

3) Резинат железа (РЖ) – в спиртовой раствор канифоли по каплям добавляют спиртовой раствор нитрата железа.

Исследования закономерностей горения проводили на цилиндрических образцах диаметром 7 мм и высотой 15 мм, бронированных по боковой поверхности. Образцы сжигали в приборе постоянного давления в атмосфере азота с регистрацией изменения давления от времени. Точность определения скорости горения $\pm 2\%$. Эффективность действия добавок оценивали величиной $Z = U_{доб}/U_0$, где $U_{доб}$ и U_0 – скорость горения топлива с добавками и без них, соответственно.

Все модификаторы вводили в пороховую композицию в количестве 3% за счет всех компонентов (сверх 100%) (табл. 2).

Таблица 2

Влияние индивидуальных модификаторов на параметры горения

Модификатор	Закон скорости горения $U=Br^v$		Z_2	Z_{10}
	B	v		
Без модификаторов	0,91	0,84	–	–
3% РЖ	0,96	0,80	1,0	1,0
3% ОЖ	0,83 1,42	0,96(1–4) 0,62(4–12)	1,0	0,9
3% ГЖ	1,05 2,09	0,92(0,6–4) 0,47 (4–12)	1,3	1,1

В индивидуальном виде оксалат и резинат железа не оказывают влияния на скорость горения композиции и также не влияют на зависимость от давления. При вводе глутамината железа показатель ν в законе горения снижается от 0,84 до 0,47 при давлении выше 4 МПа. Также глутаминат единственный из изученных модификаторов увеличивает скорость горения – в 1,3 раз при 4 МПа. С ростом давления эффективность добавок падает.

В табл. 3 и на рис. 1 приведены данные совместного влияния катализаторов с сажей (С).

Сажа в индивидуальном виде не оказывает значительного влияния на параметры горения композиции. При добавлении к модификаторам сажи эффективность действия значительно возрастает. На зависимости $Z(p)$ для каждого комбинированного катализатора наблюдается максимум, который зависит от количества железа в модификаторе, чем оно больше, тем при более низком давлении достигается максимальный эффект.

Таблица 3

Влияние модификаторов совместно с сажей на параметры горения

Модификатор	Закон скорости горения $U=Bp^\nu$		Z_2	Z_{10}
	B	ν		
Без модификаторов	0,91	0,84	—	—
1,5% С	1,19	0,76	1,2	1,1
3% РЖ + 1,5% С	0,97	0,72(0,5–2)	1,0	1,3
	0,59	1,42(2–6)		
	7,54	0,03(6–12)		
3% ОЖ + 1,5% С	1,27	1,96(0,5–2)	3,0	1,9
	4,34	0,47(2–12)		
3% ГЖ + 1,5% С	1,43	1,35 (0,5–4)	2,2	2,3
	5,44	0,43 (4–12)		

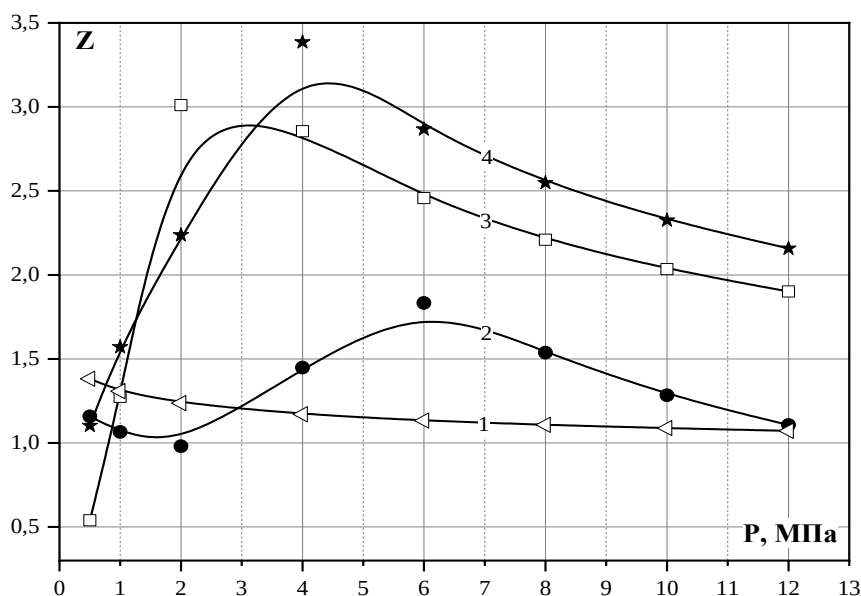


Рис. 1. Зависимость эффективности действия добавок совместно с сажей от давления:

1 – Сажа; 2 – РЖ + С; 3 – ОЖ + С; 4 – ГЖ + С

Сочетание оксалата железа с сажей увеличивает скорость горения в 3 раза при 2 МПа, однако при повышении давления эффективность падает. Глутаминат железа совместно с сажей имеет схожий характер эффективности действия на модельную композицию

с оксалатом железа, однако влияние на скорость горения остается выше. Отметим, что сочетание резината железа с сажей позволяет достигнуть $v = 0,03$ от 6 МПа. При использовании ГЖ или ОЖ с сажей позволяет снизить зависимость от давления от 0,83 до 0,47 и 0,43 соответственно.

Выводы

- 1) Индивидуальные модификаторы не оказывают влияния на параметры горения низкокалорийной пороховой композиции;
- 2) Сажа существенно увеличивает эффективность действия модификаторов, несмотря на то что сама не влияет на параметры горения;
- 3) Чем больше содержание железа в составе модификатора, тем выше скорость горения при низких давлениях.
- 4) В свою очередь, показатель v тем ниже, чем меньше содержание железа в модификаторе и, как следствие, в пороховой композиции.

Список литературы

1. Денисюк А.П. Ведущая зона горения баллиститных порохов с катализаторами / А.П. Денисюк, Л.А. Демидова, В.И. Галкин // Физика горения и взрыва. – 1995. – Т. 32, № 2. – С. 32–40.
2. Головина Л.А. и др. О механизме действия Fe_2O_3 при горении модельного нитроглицеринового пороха.pdf // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17, № 6. – С. 137–140.
3. Сидорова П.Г., Сизов В.А. Влияние салицилата железа с модифицированными углеродными материалами на скорость горения низкокалорийного баллиститного топлива // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. XXXVII, № 10. – С. 26–28.
4. Винокуров Д.А., Сидорова П.Г., Сизов В.А. Влияние ацетилацетоната железа на скорость горения низкокалорийного баллиститного топлива // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. XXXVII, № 10. – С. 10–12.

УДК 662.121

ИЗМЕРЕНИЕ И РАСЧЕТ ЦВЕТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕЛЕКТИВНО ИЗЛУЧАЮЩИХ ПЛАМЕН

Беляков А.В., Архипова К.К.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: исследована возможность применения современных цветовых моделей и аппаратного оформления для измерения цветовых характеристик селективно излучающего пиротехнического пламени. Приведены сравнительные результаты испытаний с использованием цифровой камеры и спектрального метода для различных пламен. Показано, что экспериментальные данные, полученные при определении цвета при помощи цифровой камеры и спектральным методом коррелируют между собой и адекватно описывают цветовые характеристики селективно излучающих пламен.

Ключевые слова: селективно излучающее пиротехническое пламя, доминирующая длина волны, насыщенность, HEX-код

MEASUREMENT AND CALCULATION OF COLOR CHARACTERISTICS OF SELECTIVELY EMISSION FLAMES

Belyakov A.V., Arkhipova K.K

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: the possibility of using modern color models and equipment for measuring the color characteristics of a selectively emitting pyrotechnic flame is investigated. Comparative results of tests using a digital camera and a spectral method for red, green, blue, as well as orange and violet colors are presented. It is shown that the experimental data obtained when determining the color using a digital camera and a spectral method correlate with each other and adequately describe the color characteristics of selectively emitting flames.

Keywords: selectively emitting pyrotechnic flame, dominant wavelength, saturation, HEX code

Составы цветных огней находят широкое применение как в военной, так и гражданской пиротехнике. Главное требование, предъявляемое к цветопламенным составам – создание максимального специального эффекта, который обусловлен заданными цветовыми характеристиками. Образующее при горении пиротехнического состава пламя должно быть определенного цветового тона и иметь высокую насыщенность.

Измерение цвета – это достаточно трудно решаемая проблема, поскольку цвет – это ощущение, возникающее при воздействии электромагнитного излучения на зрительный аппарат наблюдателя. Любое ощущение субъективно и задача специалистов заключается в разработке метода, который минимизировал субъективизм и давал объективные, адекватные измеряемые значения.

В настоящее время существует два основных метода определения цвета пламени: спектральный и фотометрический. Спектральный метод основан на измерении мощности излучения по всему видимому спектру, а фотометрический – на создании при помощи светофильтров модели красный-зеленый-синий или RGB -приемника, близкого к физиологии глаза человека. Как и любые методы они имеют свои преимущества и недостатки. Как правило требуют дорогого оборудования, не дают наглядности в представлении цвета и их использование несет определенные трудности в определении цветов, не являющихся спектральными.

С развитием цветовой фотографии, цветной печати и цифровых технологий на помощь колористам пришли новые технологии описания цвета, разработаны модели цветовых пространств, которые во многом упрощают получение информации о цвете.

Целью настоящей работы является исследование возможности применения современных цветовых моделей и аппаратного оформления для измерения цветовых характеристик селективно излучающего пиротехнического пламени.

Для проведения работы был выбран метод сканирования пиротехнического пламени при помощи цифровой фотокамеры с последующим определением цветового шестнадцатиричного кода цвета (HEX-кода), принятого в колористике и компьютерной технике при описании цветового излучения экрана монитора. HEX-код позволяет получить количественное значение содержания основных компонентов цвета – красного, зеленого и синего – в исследуемом цвете, его цветовые координаты в системе XYZ. Кроме того,

имеется наглядная картинка цвета, значение доминирующей длины волны и других характеристик цвета в различных цветовых системах.

Цветовое пространство RGB – это пространство, задаваемое в виде трёх координат цветности. Смешение цвета происходит по аддитивному принципу поэтому RGB используется в системах, построенных на излучении света, что делает её самой распространённой – с ней работают все экраны и мониторы. Цветовой оттенок в RGB создаётся смешиванием красного (Red), зелёного (Green) и синего (Blue) цветов с разной интенсивностью излучения. Яркость каждого из трёх основных цветов закодирована числом от 0 до 255, то есть занимает 256 бит или 32 байта. Например, RGB (90, 0, 157) соответствует фиолетовому, а RGB (255, 223, 0) – жёлтому. Для удобства записи придуманы HEX-коды обозначения цветов, в которых интенсивность каждого из трёх цветов задаётся через двузначное число в шестнадцатеричной системе, что даёт те же 256 комбинаций или 32 байта ($16 \times 16 = 256$). В шестнадцатеричной системе цифры обозначаются от 0 до 9 и буквы от A до F, в результате HEX-коды имеют следующий вид:

#5A009D – фиолетовый, #FFDF00 – жёлтый.

Преимущество такой записи – стандартизация и удобство копирования короткого цветового значения. Иногда HEX-код содержит только три знака, в таком случае каждый второй символ в записи совпадает с первым. То есть #F45 интерпретируется как #FF4455, #000 – #000000. На основе системы RGB созданы более информативные – цилиндрические цветовые системы (цилиндрические версии RGB), которые дают сведения о цветовом тоне (Hue), насыщенности (Saturation) и яркости цвета (Brightness) (рисунок 1). В HSB цветовой тон задаётся в градусах на цветовом круге (рисунок 16) от 0° до 360° , а насыщенность и яркость в процентах от 0% до 100%.

Для получения в системе HSB чёрный, надо уменьшить яркость до 0%, а тон и насыщенность не важны. Для получения белого нужно понизить насыщенность до 0%, то есть приблизить цвет к серому, а яркость повысить до 100%. Для получения чистых цветов яркость и насыщенность должны быть 100%. Разработано большое количество онлайн калькуляторов и конверторов, позволяющих осуществлять перевод из координат цветности rgb, хуз в системы HSB с присвоением HEX-кода.

В работе новый метод был апробирован на пиротехнических составах синего, зеленого красного огней и их оттенков, а также на штатных сигнальных средствах – фальшфейере и факеле красного огня. Для сравнения был применен используемый для определения цветовых характеристик пламен спектрофотометрический метод с использованием спектрометра UPRtek MK350N. Результаты сравнительных испытаний приведены в таблице.

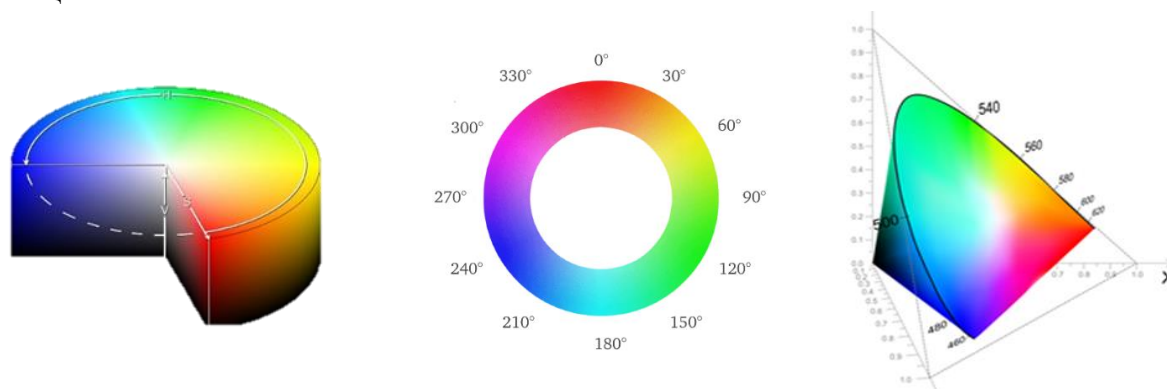


Рис. 1 – Визуализация цветового пространства в системах HSB и XYZ

Показано, что R, G и B составляющие, значение цветового тона, насыщенность цвета пламени, определенная по значениям цветовых координат в цветовом пространстве хуУ близки к значениям, полученным в ходе спектральных испытаний. Экспериментальные данные, полученные при определении цвета при помощи цифровой камеры и полученные в ходе спектральных исследований пламен хорошо коррелируют между собой и адекватно описывают цветовые характеристики селективно излучающих пламен. Поэтому, предложенные модели могут успешно применяться при определении цветовых характеристик пиротехнических пламен. HEX-код пиротехнического пламени позволяет быстро и удобно получить информацию о его цвете при наличии даже портативных устройств, имеющих выход в Интернет. При этом практически исключается субъективный фактор.

Таблица

Цветовые характеристики исследуемых пламен

Показатель	Средние значения, полученные при использовании			
	цифровая камера	спектрометр	цифровая камера	спектрометр
	Красное пламя		Зеленое пламя	
HEX-код	d51f23	—	4ca368	—
Доминирующая длина волны, нм	612	615	537	546
Насыщенность, %	85	87	53	59
	Синее пламя		Оранжевое пламя	
HEX-код	4682ed	—	f5332a	—
Доминирующая длина волны, нм	454	472	609	609
Насыщенность, %	53	70	83	92
	Фиолетовое пламя		Факел красного огня	
HEX-код	f94798	—	eb3320	—
Доминирующая длина волны, нм	499	493	609	614
Насыщенность, %	71	63	92	97
	Фальшфейер красного огня			
HEX-код	ff5b60	—		
Доминирующая длина волны, нм	610	613		
Насыщенность, %	87	91		

К недостаткам данного метода можно отнести трудность выбора области сканирования пламени, а также необходимо учитывать отличие свойств регистрирующей аппаратуры. Однако, при использовании одного и того же вида техники может минимизировать этот недостаток.

Таким образом, экспериментально показана принципиальная возможность применения нового метода определения и описания цвета селективно излучающего пиротехнического пламени с использованием современных, более доступных цифровых устройств и технологий обработки результатов.

Авторы выражают благодарность старшему преподавателю кафедры Химической технологии высокомолекулярных соединений РХТУ им. Д.И. Менделеева Д.Б. Михалеву и ассистенту С.Д. Готфрид за оказанную помощь в проведении эксперимента.

Список литературы

1. Готфрид С.Д., Михалев Д.Б., Беляков А.В. Петров В.А. Пиротехнические составы красно-синей цветовой гаммы // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27. – №9 – С. 85–89
2. Всероссийская научно-практическая конференция «Наука – Общество – Технологии– 2020» (Москва, 20 февр. 2020 г.): материалы / Московский Политех, 2020. – 492 с.
3. Лепаев А.Н., Ксенофонов С.И. Беляков А.В. Васильева О.В., Кипрова Л.А., Гаврилов А.В. Возбуждение ионов лития в пламени // Научно-технический вестник Поволжья, №12, 2020 г. – Казань: ООО «Раин Сайенс», 2020. – С. 42–45.
4. Михайлов О.М. Цветоведение – СПб.: СПбГУ кино и телевидения, 2012. – 55 с.

УДК 547.458.82

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Черенков П.Г., Петров В.А., *Гладченко М. А., *Лифшиц А. Б.*

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева;

* Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Аннотация: В статье представлены обобщенные результаты работ по разработке аэробной технологии переработки нитратов целлюлозы в отработанных сточных водах производства порохов на примере Алексинского химического комбината и утилизировать отходы производства с получением органоминерального почвогрунта.

Ключевые слова: аэробная переработка, нитрат целлюлозы, сточные воды

DISPOSAL OF WASTE FROM CELLULOSE NITRATE PRODUCTION

*Cherenkov P.G., Petrov V.A., *Gladchenko M.A., *Lifshits A.B.*

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

*Lomonosov Moscow State University

Abstract: the article presents the generalized results of works on the development of aerobic technology for processing cellulose nitrates in wastewater from gunpowder production using the example of the Aleksinsky Chemical Plant and the disposal of production waste with the production of organomineral soil.

Keywords: aerobic processing, cellulose nitrate, wastewater

Введение

Одним из приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в России и за рубежом в настоящее время, является создание замкнутого цикла производств, обеспечивающего экологическую, техногенную и технологическую безопасность. Особую актуальность приобретает проблема утилизации накапливающихся осадков сточных вод, в т. ч. производства нитратов целлюлозы, в виду того, что этот тип промышленных отходов становится вторичным источником загрязнения биосферы. В частности, водоочистные сооружения Алексинского химического комбината (АХК) в течение более 70 лет принимали промышленный сток в виде водной суспензии, содержащей отходы нитроцеллюлозы. При строительстве сооружений удаление и переработка осадка сточных вод (ОСВ) не предусматривались.

В результате, в технологических водоемах скопились значительные массы ОСВ, содержащие определенную долю нитратов целлюлозы, пороховой крошки и просто целлюлозы. Общий накопленный объем взрывоопасного осадка составил порядка 40000 тонн. В результате на территории АКХ возник мощный источник формирования чрезвычайной ситуации регионального масштаба, представляющий угрозу для микрорайонов города Алексина с населением более 30000 человек [1, 2].

Исходя из вышесказанного целью работы являлось разработка аэробной технологии утилизации нитрат целлюлозных осадков сточных вод производства нитратов целлюлозы с получением органоминеральных почвогрунтов.

Экспериментальная часть

Для достижения поставленной цели в работе проведен анализ методов утилизации и переработки осадков сточных вод производства нитратов целлюлозы пороховых производств, получены данные о химических, агрохимических и микробиологических характеристиках образцов нитрат целлюлоз содержащих осадков сточных вод (НЦСОСВ) производства нитратов целлюлозы предках-отстойниках ФКП «АХК». На основании проведенного анализа показано, что одним из перспективных методов утилизации нитратов целлюлозы является его жидкофазная и твердофазная ферментативная биодеструкция. Лабораторные установки представлены на рис. 1.



а – жидкофазной



б – твердофазной

Рис. 1. Лабораторный стенд для аэробной ферментации НЦСОСВ

В ходе проведенных экспериментальных исследований выявлены закономерности твердофазного и жидкофазного аэробного разложения НЦСОСВ, представленные в работе [3].

Выполненные исследования показали, что максимальная эффективность разложения НЦ достигается при последовательном проведении жидкофазной и твердофазной обработки осадка с использованием ферментного препарата.

В процессе проведения технологической обработки материала необходимо контролировать ряд таких ключевых параметров среды как рН, содержание кислорода и/или расход воздуха, температура, содержание биогенных элементов.



Рис. 2. Схема технологического процесса производства НЦСОСВ

На основании лабораторных исследований разработана технология переработки НЦСОСВ и получения органоминеральных почвогрунтов, представленная на рис. 2. [4–6]

Заключение

В результате проведенных работ получены зависимости условий аэробной переработки нитрата целлюлозы на их свойства, а также установлено влияние содержания ферментов на физико-химические свойства органоминеральных почвогрунтов.

На основе исследования твердофазного и жидкофазного аэробного разложения нитрат целлюлозных осадков сточных вод и свойств получаемых продуктов разработана технология их переработки с получением органоминеральных почвогрунтов с требуемыми характеристиками.

Список литературы

1. Гладченко М.А., Гайдамака С.Н., Мурыгина В.П., Лифшиц А.Б., Черенков П.Г. // Химическая физика. – 2015. – Т. 34. – № 6. – С. 30.
2. Гладченко М.А., Рогозин А.Д., Черенков П.Г., Мурыгина В.П., Гайдамака С.Н., Лифшиц А.Б. // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – № 6. – С. 78.
3. Черенков П.Г., Панкратов А.А., Лифшиц А.Б. Наука и промышленность: опыт взаимодействия в решении задач химической безопасности / Химическая безопасность, Москва, 2017. – Т. 1. – № 1. – С. 238–255.
4. Черенков П.Г., Гибадуллин М.Р., Гладченко М.А., Лифшиц А.Б., Петров В.А. Технология аэробной переработки нитроцеллюлозо-зосодержащих осадков сточных вод пороховых производств с получением органо-минеральных почвогрунтов «Вестник казанского технологического университета» Казань, 2015. – Т. 18. – № 12. – С. 51–53.
5. Черенков П.Г., Гибадуллин М.Р., Петров В.А. Технология переработки нитроцеллюлозосодержащих осадков сточных вод пороховых производств / Материалы докладов VII Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых 12–14 сентября 2018 года «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов», г. Бийск, Алтайский Край. – С. 77–78.
6. Черенков П.Г., Гибадуллин М.Р., Петров В.А. Инновационные технологии ликвидации источников химической опасности пороховых производств / Материалы IV Международной конференции «Актуальные научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» 17–18 октября 2018 г. – Москва. – С. 131.

СВОЙСТВА СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ СМЕСИ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИТРИАЗОЛЬНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Ильичева Н.Н., Кондакова Н.Н., Коротовская Е.В., Петров В.А.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: В статье рассмотрены механические свойства, температура стеклования и термостабильность композиций на основе смеси нитроцеллюлозы и 1,2,3-политриазола, определена термодинамическая совместимость с нитроглицерином. Методом Киссинджера рассчитаны параметры уравнения Аррениуса.

Ключевые слова: нитроцеллюлоза, 1,2,3-политриазол, нитроглицерин

PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON A MIXTURE OF NITROCELLULOSE WITH POLYTRIAZOLE POLYMERS

Ilicheva N.N., Kondakova N.N., Korotovskaya E.V., Muradov R.A., Petrov. V.A.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The article considers mechanical properties, glass transition temperature and thermal stability of compositions based on a mixture of nitrocellulose and 1,2,3-polytriazole, and determines thermodynamic compatibility with nitroglycerin. The Kissinger method was used to calculate the parameters of the Arrhenius equation.

Keywords: nitrocellulose, 1,2,3-polytriazole, nitroglycerin

Введение

Для создания активного горючего связующего (АГСВ) в энергонасыщенных композиционных материалах используют полимеры и пластификаторы, содержащие эксплозифорные группы. В области энергетических материалов нитроцеллюлоза (НЦ) остается одним из самых широко используемых энергетических полимеров. Однако, использование НЦ в качестве полимерной основы связующего композиционного материала весьма затруднительно, в связи с тем, что предельная деформация такого связующего, даже содержащего 50 % масс. пластификатора, не превышает 20%. В связи с этим, в настоящее время проводятся исследования по созданию АГСВ на основе смеси нитроцеллюлозы с различными полимерами: блок-сополимером полиимида с полиэфиром, 1,2-полибутадиеном, сополимером этиленоксидтетрагидрофурана с полиэфиром, с полиуретаном и энергетически активным глицидилазидным термоэластопластом [1–3]. В работах было показано, что с увеличением доли глицидилазида в связующем значительно улучшается термическая стабильность и механические свойства наполненной композиции, содержащей 69% гексогена [2].

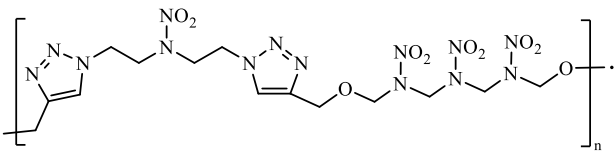
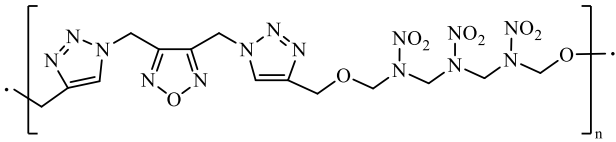
Экспериментальная часть

В настоящей работе исследовали свойства АГСВ на основе смеси нитроцеллюлозы с 1,2,3-политриазолами различного строения, синтезированными в ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН. Эти полимеры обладают положительной энтальпией образования и хорошо пластифицируются энергетическими пластификаторами. Они имеют более низкую

температуру стеклования и более высокую термическую стабильность по сравнению с нитроцеллюлозой. Структурные формулы 1,2,3-политриазолов (ПТ) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Структурная формула и энтальпия образования политриазолов

Индекс	Структурная формула	M_w	ΔH_f , кДж/кг
ПТ-1		546,42	+585,63
ПТ-2		526,39	+795,23

В качестве объектов исследования использовали нитроцеллюлозу (НЦ 12,0%N) и нитроглицерин (НГ), полученный в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Исследовали композиции состава НЦ:ПТ:НГ=1:1:2. Приготовление образцов проводили двух стадийным смешением в водной среде при 25 °С (1,5 часа) и 50 °С (2 часа). Полученную массу отжимали на воронке Бюхнера и затем вальцевали при 65 °С до получения однородного полотна.

Проведенный предварительно термодинамический расчет с использованием программы REAL показал, что замена в связующем половины нитроцеллюлозы на ПТ-1 и ПТ-2 приводит к снижению импульса и температуры горения на 1 и 2 с и 166 и 153 градуса, соответственно, по сравнению с композицией НЦ:НГ=1:1. Кроме этого введение в состав связующего ПТ способствует снижению мольной доли тяжелых и увеличению легких газов.

Интерференционным диффузионным микрометодом был определен предел термодинамической совместимости композиций, содержащих ПТ, с нитроглицерином. Известно, что нитроцеллюлоза имеет ограниченную совместимость с нитроглицерином, и ее предел совместимости равен 70% [4]. В результате проведенных исследований диффузии нитроглицерина в образцах, содержащих ПТ-1 и ПТ-2, были получены интерферограммы, на которых видна четкая граница между зоной взаимодиффузии и пластификатором, свидетельствующая об ограниченной совместимости нитроглицерина с композициями. Предел совместимости НГ с композицией, содержащей ПТ-1, равен 67,0%, а состава с ПТ-2 – 66,5%.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) была определена температура стеклования исследованных композиций при скорости сканирования 10 К/мин. Замена в полимерной основе 50 % масс. НЦ на ПТ приводит к повышению температуры стеклования (T_g). Для композиции с ПТ-1 $T_g = -39$ °С, а для состава с ПТ-2 $T_g = -41$ °С, что на 9–11 градусов выше температуры стеклования композиции без ПТ.

Методами ДСК и термогравиметрического анализа (ТГА) определяли влияние ПТ на термостабильность композиций. На ТГА термограммах потеря массы композиций, содержащих в своем составе ПТ-1 и ПТ-2, происходит практически в одну стадию (рис. 1).

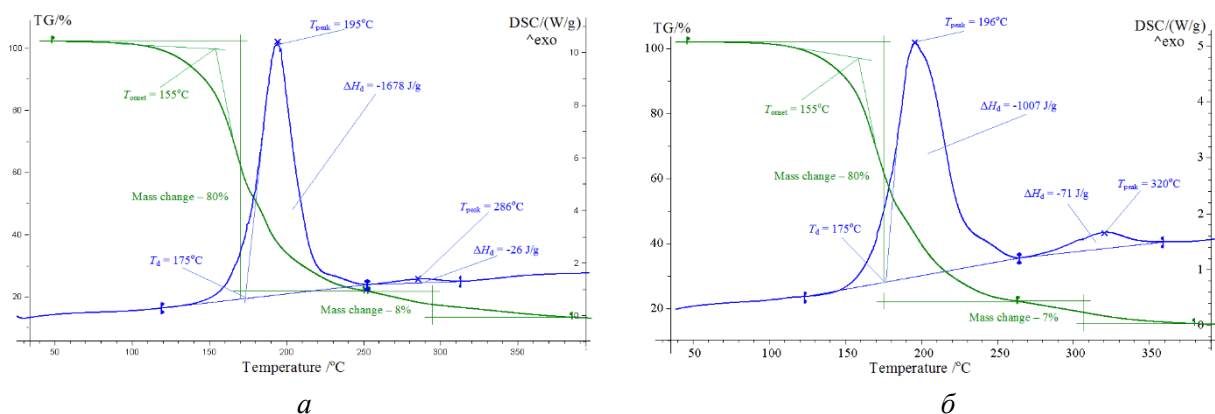


Рис. 1. – Термограммы НЦ:ПТ:НГ=1:1:2, содержащих а) – ПТ-1; б) – ПТ-2; Зеленая –ТГА кривая; синяя – ДСК кривая. Скорость нагрева 10 К/мин

Это обусловлено разложением как нитратных групп НЦ и НГ, так и нитраминных групп ПТ. На ДСК термограммах наблюдается две стадии разложения этих композиций. Вторая высокотемпературная стадия обусловлена, вероятно, разложением триазольного цикла в композиции с ПТ-1 (рис. 1а), а в композиции с ПТ-2 – разложением как триазольного, так и фуразанового циклов.

В условиях ДСК эксперимента разложение композиций, содержащих ПТ-1 и ПТ-2, начинается при 175 °С, что на 3 градуса выше, температуры начала разложения композиции без ПТ, в то же время температура максимальной скорости разложения на 8–9 градусов ниже. Используя метод Киссинджера, были определены энергии активации (E_a), предэкспоненциальный множитель и составлены уравнения зависимости константы скорости разложения от температуры исследованных композиций. Для составов с ПТ-1 и ПТ-2 E_a равна 96 и 132 кДж/моль, а уравнения имеют вид $k = 4,72 \cdot 10^8 \exp(-11,6/T)$ и $k = 3,72 \cdot 10^{12} \exp(-15,8/T)$, соответственно.

Деформационно-прочностные свойства композиций определяли методом одноосного растяжения с постоянной скоростью приложения нагрузки 0,67 г/с на приборе СМПП-РХТУ (табл. 2).

Таблица 2

Механические характеристики композиций НЦ:ПТ:НГ=1:1:2

1,2,3-Политриазол	σ , МПа	ε , %	E_0 , МПа
без ПТ (НЦ:НГ=1:1)	2,19	29	7,670
ПТ-1	1,45	270	0,311
ПТ-2	0,99	294	0,223

Выводы

Таким образом, замена половины НЦ на ПТ приводит к увеличению деформационных свойств в 9–10 раз по сравнению с аналогичными характеристиками композиции без ПТ. Высокий уровень деформационных свойств составов с ПТ позволит использовать эти композиции в качестве связующих смесевых топлив. Термодинамический расчет показал, что импульс композиции, содержащей 50% октогена, равен 246 ед.

Связующее на основе смеси НЦ с ПТ имеет термодинамическую совместимость полимерной основы с НГ на уровне совместимости НЦ с НГ. Термостабильность композиций, содержащих ПТ, также находится на уровне термостабильности смеси НЦ:НГ = 1:1.

Выражаем благодарность д.х.н. А.Б. Шереметеву, начальнику лаборатории ИОХ им. Н.Д. Зеленского, за предоставленные политриазолы.

Список литературы

1. Xiaobin Zou, Wenguo Zhang, Yongjun Gu, Xiuchong Fu, Zehao Zhang, Zhen Ge and Yunjun Luo. A study on the effect of four thermoplastic elastomers on the properties of double-base propellants // J. The Royal Society of Chemistry. – 2020. – No 10. – P. 42883–42889.
2. Maolin Guo, Zhongliang Ma, Liming He, Wei He, Yawei Wang. Effect of varied proportion of GAP-ETPE/NC as binder on thermal decomposition behaviors, stability and mechanical properties of nitramine propellants // J. Therm Anal Calorim. – 2017. – Vol. 130. – P. 909–918.
3. Toudjine S., Boulkadid K. M., Trache D., Belkhiri S., Mezroua A. Preparation and Characterization of Polyurethane / Nitrocellulose Blends as Binder for Composite Solid Propellants // Propellant Explosive Pyrotechnic. – 2022. – Vol. 47.
4. Lotmentsev Y.M., Pleshacov D.V. Phase State of Nitrocelluloses Plasticized with Trinitroglycerin // Propellants, Explosives, Pirotechnics, 1997. – Vol. 22. – P. 203–206.

УДК 678.074

СВОЙСТВА БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

*Ильичева Н.Н., Кондакова Н.Н., Тихонова Д.А., Петров В.А., Ветров С.Н.**

ФГБОУ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

* АО Федеральный центр двойных технологий «Союз»

Аннотация: В статье представлены результаты изучения физико-химических свойств пяти партий бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) различных производителей. Методами ИК спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и оптической интерферометрии показано различие в составах, температурах стеклования (T_g) и термодинамической совместимости с нитроэфиром у каучуков российского и индийского производства.

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, термодинамическая совместимость, релаксационные переходы

PROPERTIES OF NITRILE BUTADIENE RUBBERS FROM VARIOUS MANUFACTURERS

*Ilicheva N.N., Kondakova N.N., Tihonova D.A., Petrov V.A. Vetrov S.N.**

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

* JSC “Federal center for double-use technologies “Soyuz”

Abstract: The article presents the results of studying the physicochemical properties of five batches of butadiene-nitrile rubbers (BNR) from different manufacturers. The methods of IR spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and optical interferometry showed the difference in compositions, glass transition temperatures (T_g) and thermodynamic compatibility with nitroesters in rubbers of Russian and Indian production.

Keywords: butadiene-nitrile rubber, thermodynamic compatibility, relaxation transitions

Введение

Бутадиен-нитрильные каучуки широко используются в различных отраслях промышленности, благодаря своей невысокой стоимости и доступности. Однако многочисленные исследования [1, 2] указывают на структурную неоднородность БНК, которая зависит от условий изготовления. Любое изменение технологии производства может существенно сказаться на свойствах произведенного каучука и, как следствие, на свойствах связующего, изготовленного на его основе.

В данной работе было произведено сравнение свойств четырех партий бутадиен-нитрильных каучуков индийского производства (NBR1, NBR2, NBR3, NBR4) и каучука БНКС-40АМН отечественного производства. Определялись основные свойства исходных каучуков – их химический и фазовый составы, температуры стеклования, совместимость со смесевым нитроэфирным пластификатором ЛД-70. Образцы полимеров были предоставлены «ФЦДТ «Союз» и имели близкое содержание акрилонитрила ($35 \div 39\%$).

Экспериментальная часть

Исследования химического строения каучуков было проведено методом Фурье ИК-спектроскопии. Анализ произведен в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева на ИК спектрометре Nicolet 380 методом НПВО (оптический материал – селенид цинка).

Положение основных полос поглощения ИК-спектров всех образцов каучуков совпадает и соответствует характерному их расположению для бутадиен-нитрильных каучуков. Содержание нитрильных групп оценивалось по интенсивности полосы 2240 см^{-1} [3]. Было установлено, что у каучуков индийского производства интенсивность этой полосы на $10 \div 11\%$ выше, чем у каучука БНКС-40АМН. Это может указывать на большее содержание нитрильных групп в каучуках NBR. Несколько отличается и интенсивность полос, соответствующих валентным (1668 см^{-1}) и деформационным (967 см^{-1}) колебаниям двойных связей.

Изучение фазового состава каучуков проводилось методом ДСК на модуле DSC822^e фирмы «Mettler Toledo» в интервале температур от $-100 \div +100\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагревания $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в минуту. На рис. 1 представлены термограммы каучуков БНКС-40АМН, NBR1, NBR2, NBR3 и NBR4, а в таблице приведены характеристики релаксационных переходов.

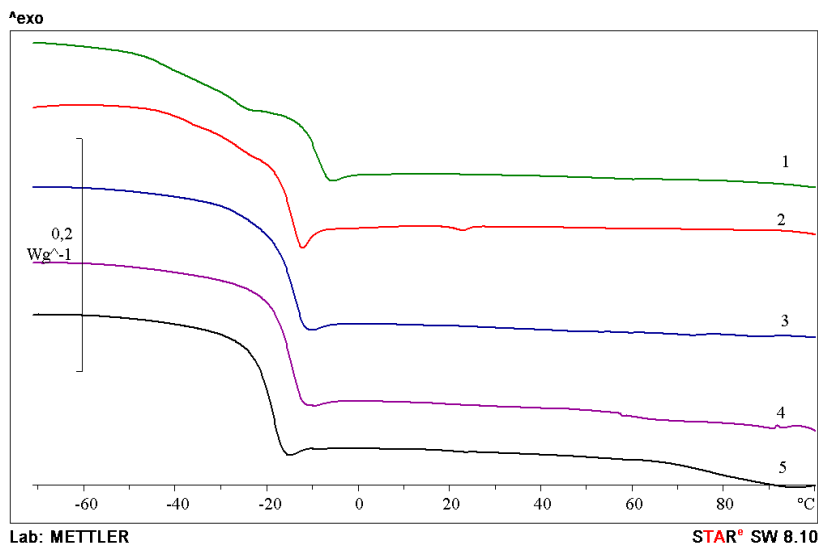


Рис. 1. – Термограммы ДСК каучуков: 1-NBR3; 2-NBR1; 3-NBR2; 4-NBR4; 5-БНКС-40АМН

**Характеристики релаксационных переходов в образцах
БНКС-40АМН, NBR1, NBR2, NBR3, NBR4.**

Марка каучука	$T_{c1}, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_{p1}, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	$T_{c2}, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_{p2}, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$
NBR1	-16	0,302	-40	0,200
NBR2	-16	0,556	—	—
NBR3	-10	0,279	-35	0,275
NBR4	-16	0,557	—	—
БНКС-40АМН	-20	0,587	—	—

На термограммах каучуков БНКС-40АМН, NBR4 и NBR2 (рис. 1) присутствует только один релаксационный переход. При этом каучук БНКС-40АМН имеет самую низкую температуру стеклования $-20\text{ }^\circ\text{C}$, а каучуки NBR2 и NBR4 имеют температуру стеклования $-16\text{ }^\circ\text{C}$. Как известно, с повышением содержания полярных групп в молекуле полимера повышается температура стеклования каучука. Так в ряде сополимеров бутадиена и акрилонитрила температура стеклования с увеличением содержания акрилонитрила возрастает: для СКН-18 $T_c = -50\text{ }^\circ\text{C}$, СКН-26 $T_c = -30\text{ }^\circ\text{C}$, СКН-40 $T_c = -20\text{ }^\circ\text{C}$, СКН-50 $T_c = -10\text{ }^\circ\text{C}$. Можно предположить, что повышение T_c в каучуках NBR 2 и NBR 4 связано с содержанием большего количества полярных нитрильных групп в их составе.

На термограммах каучуков NBR1 и NBR3 (рис. 1) имеются две области стеклования. Это свидетельствует о наличии в этих каучуках двух отдельных фаз. Низкотемпературное стеклование в каучуках NBR1и NBR3 происходит при $T_c = -40\text{ }^\circ\text{C}$ и $-35\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Возможно, эти фазы имеют более низкое содержание акрилонитрила, близкое к его содержанию в каучуках СКН-26 и СКН-18. Высокотемпературный релаксационный переход у каучуков NBR1и NBR3 происходит при $T_c -16\text{ }^\circ\text{C}$ и $-10\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

Для оценки совместимости каучуков с нитроэфирным пластификатором ЛД-70 при комнатной температуре был использован интерференционный микрометод [4].

На рис. 2 представлены интерферограммы зон взаимодиффузии каучуков БНКС-40 АМН (а) и NBR3 (б) со смесевым нитроэфирным пластификатором ЛД-70 при $20\text{ }^\circ\text{C}$. Интерферограмма каучука БНКС-40 АМН имеет вид характерный для неограниченно совместимых систем. Интерференционные линии плавно переходят из области полимера в область пластификатора. Аналогичный вид имеют интерферограммы каучуков NBR2 и NBR4.

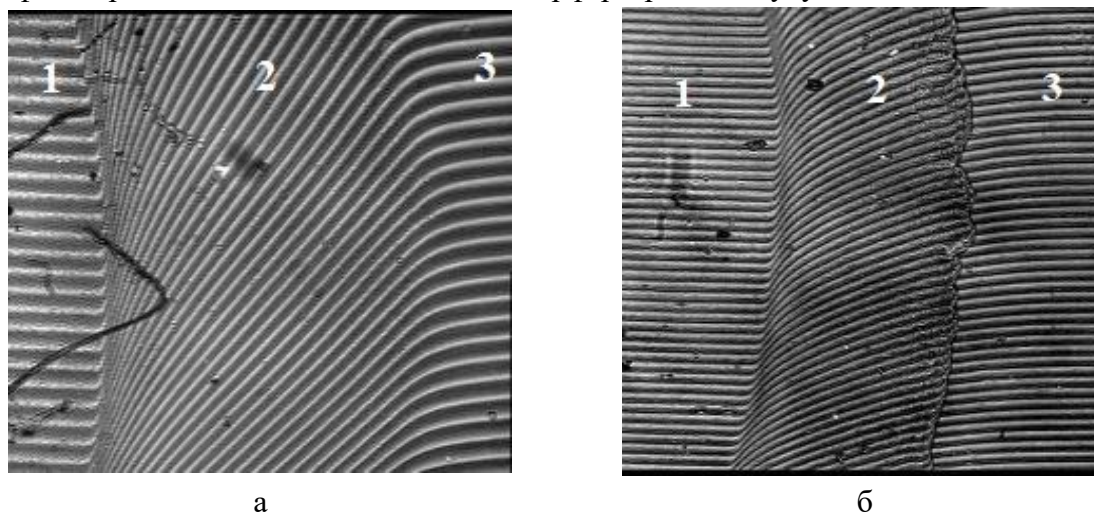


Рис. 2. – Интерферограммы зон взаимодиффузии каучуков: БНКС-40АМН (а) и NBR 3 (б) с пластификатором LD-70. $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$. 1– полимер; 2– зона взаимодиффузии; 3– пластификатор

На интерферограмме каучука NBR3 видна фазовая граница, отделяющая зону набухшего полимера от пластификатора. Наличие фазовой границы указывает на ограниченную совместимость каучука NBR3 с ЛД-70. Концентрация пластификатора в области фазовой границы составляет 94% при температуре 20 °С. Аналогичный вид имеют и интерферограммы зоны взаимодиффузии каучука NBR1 с пластификатором ЛД-70. Концентрация пластификатора вблизи фазовой границы составляет 91%.

Выводы

Проведенные исследования показывают, что каучуки, полученные в разных условиях производства, различаются, как по фазовому составу, так и по их совместимости с пластификатором ЛД-70. Эти различия обусловлены, по-видимому, разницей в химическом строении каучуков.

Список литературы

1. Соколова Л.В., Татаринов Г.А. К вопросу о различии в структурной организации каучуков СКН и БНКС // Каучук и резина. – 2017. – Т. 76. – № 5. – С. 274.
2. Соколова Л.В., Матухина Е.В. О различии в строении бутадиен-нитрильных каучуков // Каучук и резина. – 2011. – № 6. – С. 23.
3. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Под ред. И. Деханта. – 1972. – 472 с.
4. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А.Я. Малкин, А.Е. Чалых. – Москва: «Химия», 1979. – 304 с.

УДК 662.352.5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ЗАДАНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Ярмизина М.В., Михалев Д.Б., Петров В.А.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: Регулирование баллистических характеристик топлив является актуальной задачей в связи с их повсеместным использованием в вооружении. Для регулирования скорости горения в состав топлив вводят добавки: углеродсодержащие, галогенсодержащие и др.

В статье представлены результаты термодинамического расчета по влиянию УМ-76, Ф-4, АСД-4 на энергетические характеристики модельного баллистического топлива.

Ключевые слова: баллистическое топливо, термодинамическое проектирование, энергетические характеристики

THERMODYNAMIC DESIGN OF A MODEL DOUBLE-BASED PROPELLANTS WITH SPECIFIED CHARACTERISTICS

Yarmizina M.V., Mikhalev D.B., Petrov V.A.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: Regulation of the ballistic characteristics of ballistic-type fuels is an urgent task in connection with the development of new methods of combating. To regulate the burning rate, additives are introduced into the composition of model double-based propellants (DBP): carbon-

containing, halogen-containing, etc. The article presents the results of thermodynamic calculations based on the effect of UM-76, F-4, and ASD-4 on the energy characteristics of model DBP.

Keywords: double-based propellant, thermodynamic design, energy performance

Введение

Двухосновные топлива продолжают использоваться в разных сферах промышленности: от военной до гражданской. В гражданской промышленности находят применение вкладные баллиститные твердотопливные заряды: для двигателей вспомогательного назначения, аккумуляторов давления, газогенераторов, источников мощности. [1]

Боеприпас для поражения БЛА состоит из двух частей: боевой и части, обеспечивающей тягу, то есть РД. Ракетный двигатель работает на баллиститном ракетном топливе, заряд является вкладным.

Для того, чтобы сформулировать параметры технического задания, необходимо ознакомиться с общими требованиями, предъявляемыми к БРТ.

Двухосновные пороха и топлива содержат в своем составе различные модифицирующие добавки, позволяющие регулировать их баллистические, реологические, эксплуатационные и специальные характеристики [1, 2, 3, 4].

Анализ литературных источников показал, что наиболее эффективными модификаторами для регулирования баллистических характеристик топлив являются: галогенсодержащие вещества, сажа и углеродные нанотрубки. В работах [4, 5, 6] было исследовано влияние модифицирующих добавок на модельное баллиститное ракетное топливо типа РНДСИ.

Экспериментальная часть

Термодинамическое проектирование проводилось в программе «REAL», за основу было взято баллиститное топливо типа РНДСИ-5К, на основе нитроцеллюлозы и нитроэфиров с уменьшенной зависимостью скорости горения от давления, содержащее катализаторы: оксид свинца и оксид кобальта. Состав и характеристики состава из литературных источников представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Компонентный состав топлива типа РНДСИ-5К [1]

Компонент	Содержание компонента в % масс.
Коллоксилин	59,0
НГЦ	16,5
ДНДЭГ	15,5
ДНТ	2,0
Ц-1	2,5
ВМ	1,0
Окись свинца	2,0
ДФА	0,5
Окись кобальта	0,5
Мел	0,5

Таблица 2

Характеристики модельного состава [1]

Характеристика	Числовое значение
ν при 4-12 МПа	0,36
$I_{уд}$, с	208,6
T_r , К	2245

Как известно, температура горения зависит от длины ведущей зоны горения для катализированных топлив. Температура горения модифицированных композиций будет примерно равна температуре модельной композиции, а именно, 2245 К, так как добавки, введенные в качестве модификаторов в столь малых количествах, не должны оказывать значительного влияния на теплопередачу. Результаты термодинамических расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты термодинамического расчета

Состав	Температура горения при 10 МПа, К	Единичный удельный импульс в вакууме, с	Масса конденсированной фазы, моль
Исходный	2257,6	241,3	0,002
1,0 % АСД-4	2326,8	244,2	0,021
2,0 % АСД-4	2381,7	246,9	0,040
3,0 % АСД-4	2441,3	249,7	0,060
4,0 % АСД-4	2499,2	252,3	0,070
0,5 % Ф-4	2251,5	241,1	0,022
1,0 % Ф-4	2245,3	240,7	0,022
1,5 % Ф-4	2239,0	240,4	0,022
2,0 % Ф-4	2236,1	240,0	—
0,5 % УМ-76	2194,5	238,5	—
1,0 % УМ-76	2131,5	235,8	—
1,5 % УМ-76	2068,5	233,3	—
2,0 % УМ-76	2005,6	230,8	—
1,0 % АСД-4+ 0,5 % Ф-4	2325,0	243,9	0,002
1,0 % АСД-4+ 1,0 % Ф-4	2318,4	243,6	0,020
1,0 % АСД-4+ 1,5 % Ф-4	2312,4	243,2	0,020
1,0 % АСД-4+2,0 % Ф-4	2307,4	242,8	0,020
2,0 % АСД-4+ 0,5 % Ф-4	2375,0	246,7	0,002
2,0 % АСД-4+ 1,0 % Ф-4	2368,1	246,3	0,040
2,0 % АСД-4+ 1,5 % Ф-4	2363,1	245,9	0,040
2,0 % АСД-4+2,0 % Ф-4	2358,1	245,5	0,040
3,0 % АСД-4+ 0,5 % Ф-4	2434,2	249,4	0,002
3,0 % АСД-4+ 1,0 % Ф-4	2428,3	249,0	0,050
3,0 % АСД-4+ 1,5 % Ф-4	2423,3	248,6	0,050
3,0 % АСД-4+2,0 % Ф-4	2418,2	248,2	0,050
4,0 % АСД-4+ 0,5 % Ф-4	2492,1	252,1	0,002
4,0 % АСД-4+ 1,0 % Ф-4	2487,2	251,7	0,070

Состав	Температура горения при 10 МПа, К	Единичный удельный импульс в вакууме, с	Масса конденсированной фазы, моль
4,0 % АСД-4+ 1,5 % Ф-4	2482,0	251,3	0,070
4,0 % АСД-4+2,0 % Ф-4	2476,8	250,9	0,070
0,5% УМ-76+0,5 % Ф-4	2210,7	239,4	—
0,5% УМ-76+1,0 % Ф-4	2204,7	239,0	—
0,5% УМ-76+1,5 % Ф-4	2200,9	238,7	—
0,5% УМ-76+2,0 % Ф-4	2197,6	238,3	—
1% УМ-76+0,5 % Ф-4	2170,0	237,7	—
1% УМ-76+1,0 % Ф-4	2164,2	237,4	—
1% УМ-76+1,5 % Ф-4	2162,4	237,1	—
1% УМ-76+2,0 % Ф-4	2158,5	236,8	—

Удельный импульс баллистических топлив определяется свойствами нитратов целлюлозы и активного пластификатора, основными составляющими структурно-энергетической основы, а также добавленным металлическим горючим или высокоэнергетическими соединениями, входящими в состав. Снижение удельного импульса даже на одну единицу может оказать значительное влияние на дальность полета ракеты, потому является нежелательным результатом для модифицированных топлив.

Результаты термодинамических расчетов, как видно из рис. 1, показывают, что температура горения и удельный импульс при вводе фторопласта незначительно падают, все составы с фторопластом по результатам термодинамического расчета удовлетворяют требованиям, предъявляемым к композициям.

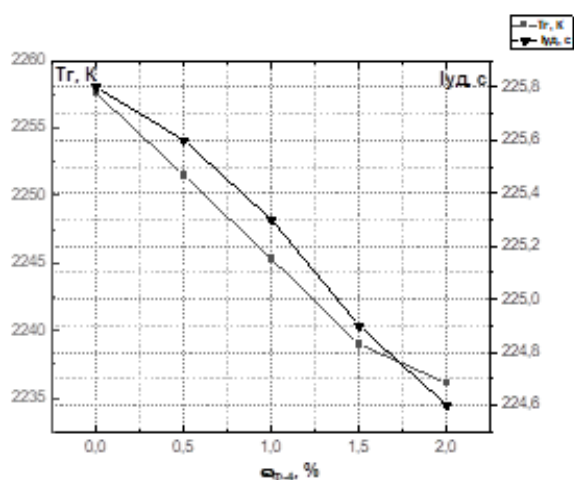


Рис. 1. Зависимость температуры горения и удельного импульса от содержания фторопласта

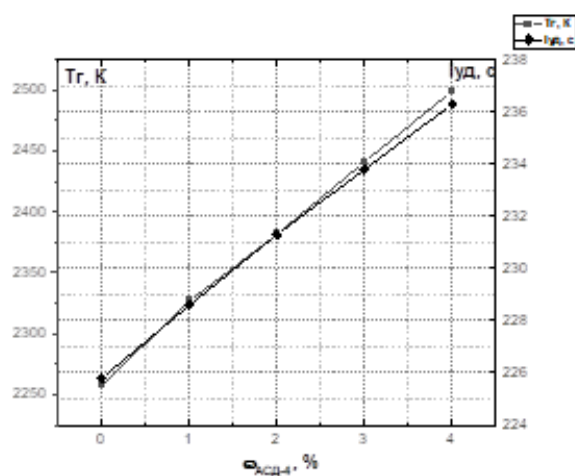


Рис. 2. Зависимость температуры горения и удельного импульса от содержания алюминия

Алюминий добавляется для нивелирования отрицательного действия политетрафторэтилена на энергетику топлива. Ввод алюминия положительно отражается на удельном импульсе, температура горения также растет, что может быть связано с увеличением теплоты горения системы (рис. 2). При вводе политетрафторэтилена от 0,5 до 2,0%.

Добавка УМ-76 при вводе до 0,5% (рис. 3) незначительно снижает удельный импульс и температуру горения: 2200 К и 223 с. Составы с содержанием сажи свыше 0,5% приводят к снижению единичного импульса более, чем на единицу и температуры горения до 300 К.

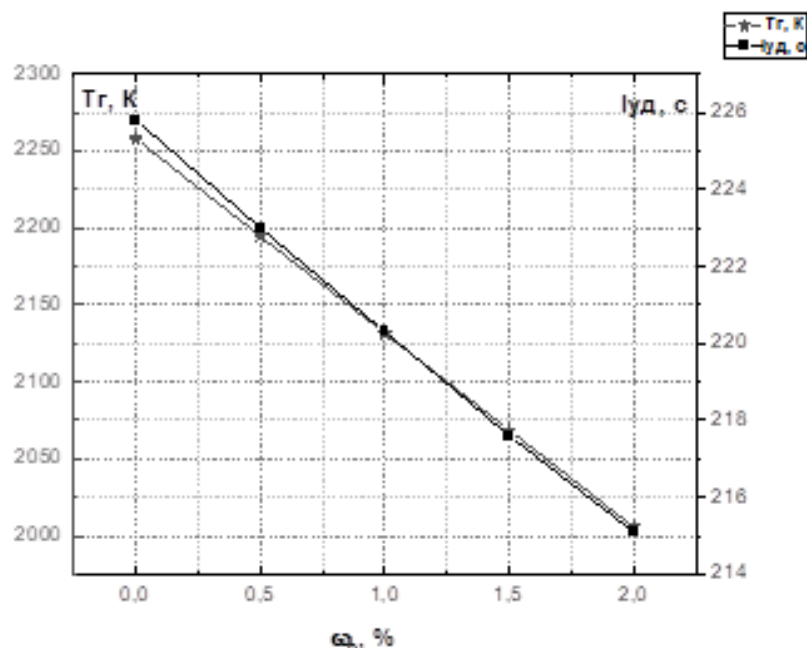


Рис. 3. Зависимость температуры горения и удельного импульса от содержания сажи

Заключение

По итогам термодинамического расчета были выбраны оптимальные количества добавок, при вводе которых энергетические характеристики находятся на удовлетворительном уровне, а именно: 0,5–2,0% Ф-4, 0,5–4,0% АСД-4 и 0,5% УМ-76.

Список литературы

1. Жуков Б.П. Краткий энциклопедический словарь: «Энергетические конденсированные системы». – М.: Янус-К, 2000. – 596 с.
2. Жегров Е.Ф. Химия и технология баллиститных порохов, твердых ракетных и специальных топлив. – М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. – 221 с.
3. Русин Д.Л. Основы комплексного модифицирования полимерных композитов, перерабатываемых проходным прессованием. – М.: Издат. центр, 2008. – 221 с.
4. Шведова А.В., Крутилин А.В., Сизов В.А., Денисюк А.П. Влияние углеродных материалов на закономерности горения баллиститных порохов // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – № 13. – С. 87–89.
5. Ярмизина М.В., Готфрид С.Д., Михалев Д.Б., Сизов В.А. Разработка и оптимизация баллистических, реологических и механических характеристик топлива // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – № 13. – С. 210–211.
6. Ярмизина М.В., Готфрид С.Д., Сизов В.А., Михалев Д.Б., Петров В.А., Харитонов В.Ф. Влияние модифицирующих добавок на баллистические характеристики топлива типа РНДСИ-5К // Вестник СамГТУ. Серия «Взрывчатые вещества, пороха и твердые ракетные топлива. Синтез, свойства, технология». – 2023 – № 16. – Часть II. – С. 36–41.

ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ НЕГОРЮЧИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

*Лямкин Д.И., Лунев А.А., Петров В.А., *Романов Б.С., *Лукьянова О.С.*

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

*АО Особое конструкторское бюро кабельной промышленности

Аннотация: Исследовано влияние строения линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) на механические свойства высоконаполненных в том числе негорючих композиций. Показано, что механические свойства наполненных композиций улучшаются с увеличением длины бокового радикала в ЛПЭНП, используемого в качестве полимерной основы, за счет снижения степени кристалличности. Для производства негорючих компаундов предложено использовать композиции на основе Эт-1-октена и гидроокиси алюминия, имеющие характеристики близкие к свойствам зарубежных компаундов.

Ключевые слова: полиолефины, наполнение, механические свойства

HIGHLY FILLED NON-COMBUSTIBLE COMPOSITIONS BASED ON LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE

*Lyamkin D.I., Lunev A.A., Petrov V.A., *Romanov.B.S., *Lukianova O.S.*

D.I. Mendelev Russian University of Chemical Technology

*JSC Special Design Bureau for Cable Industry

Abstract: The influence of the structure of linear low-density polyethylene (LLDPE) on the mechanical properties of highly filled, including non-combustible, compositions has been studied. It has been shown that the mechanical properties of filled compositions improve with an increase in the length of the side radical in LLDPE used as a polymer base, due to a decrease in the degree of crystallinity. properties of foreign compounds.

Keywords: polyolefins, filling, mechanical properties

Введение

В настоящее время возник острый дефицит импортных полимерных компаундов, в частности, высоконаполненных безгалогенных негорючих композиций (HFFR) для кабельной техники. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка новых наполненных компаундов на основе отечественного или доступного зарубежного сырья. В качестве полимерной основы безгалогенных компаундов обычно используется полиэтилен или сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА), пропиленом, малеиновым ангидридом. Однако из-за высокой степени кристалличности полиэтилен вообще мало пригоден для наполнения. Кристаллиты в таких системах сами по себе могут рассматриваться как частицы наполнителя [1]. Введено даже понятие «межструктурного наполнения», когда частицы наполнителя располагаются между кристаллитами, что приводит к увеличению локальной степени наполнения в аморфных областях по отношению к общей степени наполнения и вызывает ухудшение механических и, прежде всего, деформационных свойств. Однако на рынке имеется так называемый линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), представляющий собой сополимер этилена с 1-бутеном, 1-гексеном и 1-октеном в боковом

положении. ЛПЭНП вследствие меньшей степени кристалличности обладает лучшей деформационной способностью и возможно более пригоден для наполнения.

В задачу настоящей работы входило исследование возможности использования ЛПЭНП в качестве полимерной основы высоконаполненных полимерных компаундов, в частности безгалогенных негорючих композиций для кабельной техники.

Экспериментальная часть

Исследованы композиции, наполненные 50–72% гидроокиси алюминия на основе ЛПЭНП различного химического строения (сополимеры этилена с 1-бутеном, 1-гексеном и 1-октеном). С учетом снижения сырьевой себестоимости за счет наполнения, они являются перспективными для изготовления различных изделий в строительной и кабельной технике. В общем случае с увеличением длины бокового углеводородного радикала от C4 до C8 прочность и разрывная деформация наполненных композиций увеличивается, а величина энтальпии плавления ΔH (определенная методом ДСК), пропорциональная степени кристалличности снижается.

Существует гипотеза о необходимости аморфизации полиолефинов для их использования в качестве полимерной основы наполненных композиций. Однако, как следует из полученных данных однозначная корреляция между механическими свойствами и энтальпией плавления полимеров отсутствует. Между тем используемые полимеры существенно отличаются друг от друга по величине молекулярной массы, характеристикой которой может служить вязкость по Муни (М). В общем случае увеличение молекулярной массы полимера обычно приводит к улучшению механических свойств. Поэтому для характеристики механических свойств композиций на основе ЛПЭНП предложено использовать объединенный показатель – отношение $M/\Delta H$ [2].

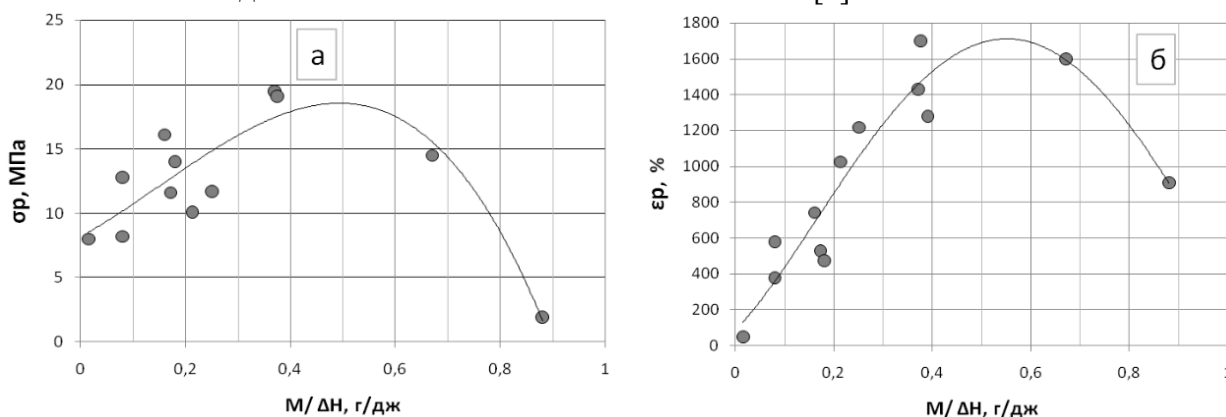


Рис.1. Зависимости прочности (а) и разрывной деформации (б) от объединенного показателя $M/\Delta H$ для наполненных композиций (50% мела) на основе ЛПЭНП

Как следует из данных рис. 1 зависимости прочности и разрывной деформации от показателя $M/\Delta H$ имеют сложный экстремальный характер с максимумом в области 0,4–0,6 г/Дж. Снижение прочности и деформации на правой ветви кривых связано с затруднением смещения и прессования при высоких молекулярных массах полимера.

Полученные зависимости позволяют одновременно регулировать как величину молекулярной массы, так и степень кристалличности полимера для достижения оптимальных механических свойств наполненных композиций. Сделан вывод, что в качестве полимерной основы наполненных композиций целесообразнее использовать ЛПЭНП типа Эт-1-октен с высоким значением вязкости по Муни.

В качестве антипирена использовали наиболее распространенный компонент – гидроксид алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Таблица

Характеристики наполненных композиций на основе Эт-1-октена (LC 180) и $\text{Al}(\text{OH})_3$

$\text{Al}(\text{OH})_3$, % масс.	ρ , г/см ³	σ_p , МПа	ϵ_p , %	КИ, % O_2
65	1,5	12,4	1038	32
70	1,58	9,8	930	38
72	1,62	7,2	870	42

Как видно из табличных значений, композиция с 70% $\text{Al}(\text{OH})_3$ имеет характеристики близкие к свойствам зарубежных компаундов.

Заключение

1. Показано, что в общем случае механические свойства наполненных композиций улучшаются с увеличением длины бокового радикала в ЛПЭНП, используемого в качестве полимерной основы, за счет снижения степени кристалличности.

2. Для характеристики механических свойств наполненных композиций на основе ЛПЭНП предложено использовать объединенный показатель – отношение $M/\Delta H$, представляющего собой отношение вязкости по Муни и энтальпии плавления кристаллитов полимера.

3. Установлено, что в качестве полимерной основы наполненных композиций целесообразно использовать ЛПЭНП типа Эт-1-октен с высоким значением вязкости по Муни и низкими значениями ΔH .

4. Для производства негорючих компаундов предложено использовать композиции на основе Эт-1-октена с 70 % гидроокиси алюминия, имеющие характеристики близкие к свойствам зарубежных компаундов.

Список литературы

1. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. – Киев: Наукова думка, 1980. – 264 с.

2. Дудочкина Е.А., Лямкин Д.И., Жемерикин А.Н., Черкашин П.А. Модифицирование структурно-механических свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций // Пластические массы. – №1. – 2 – 2016. – С. 40–42.

**КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОРИДОВ БАРИЯ
И СТРОНЦИЯ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ
ЦВЕТНЫХ ОГНЕЙ**

Видякин Е. А., Павлов Б. Д.

ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

Аннотация: В статье рассмотрены вопросы образования хлорида бария и стронция в волне горения пиротехнического состава. Показано, что образующийся при разложении поливинилхлорида (ПВХ) и хлорпарафина (ХП) хлористый водород взаимодействует с твёрдыми частицами нитратов бария и стронция ещё в зоне прогрева волны горения с образованием хлоридов этих металлов. Разработан метод количественной оценки выхода этих хлоридов в результате реакции.

Ключевые слова: нитрат бария, нитрат стронция, хлорирование, поливинилхлорид, высокохлорированные парафины

**QUANTITATIVE ASSESSMENT OF BARIUM AND STRONTIUM CHLORIDE
FORMATION IN THE COMBUSTION WAVE OF PYROTECHNIC COMPOSITIONS
OF COLOURED LIGHTS**

Vidyakin E. A., Pavlov B. D.

Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

Abstract: In the article the questions of barium and strontium chloride formation in the combustion wave of pyrotechnic composition are considered. It is shown that hydrogen chloride formed at decomposition of polyvinyl chloride and chloroparaffin interacts with solid particles of barium and strontium nitrate in the zone of combustion wave heating with formation of chlorides of these metals. A method of quantitative estimation of the yield of these chlorides as a result of the reaction has been developed.

Keywords: barium nitrate, strontium nitrate, chlorination, polyvinyl chloride, highly chlorinated paraffins

Введение

Пиротехнические составы, образующие при горении цветные пламёна, находят широкое применение для изготовления сигнальных, трассирующих и фейерверочных изделий.

Цветное пламя образуется, как правило, за счёт атомарного и молекулярного излучения атомов и молекул некоторых элементов. Однако наиболее широкое применение для придания пиротехническому пламени зелёной и красной окраски получили соли бария и стронция соответственно, при этом установлено, что наиболее хороший цвет можно получить за счёт излучения монохлоридов этих металлов. [1]

Монохлорид образуется в пламени при диссоциации хлорида. Существует несколько способов получения хлорида в пламени. Один из способов – использование соединений, которые при разложении образуют соответствующий хлорид, например, перхлорат или хлорат бария или стронция. Однако составы с данными соединениями характеризуются

высокой чувствительностью к механическим воздействиям, что существенно осложняет их изготовление и переработку. Поэтому обычно применяют способ получения соответствующих хлоридов при сочетании нитратов с хлорсодержащими соединениями, в качестве последних обычно применяют ПВХ, ХП и др.

Согласно уравнению Ломакина – Шайбе, сила излучения пропорциональна количеству излучателя. Таким образом, эффективность образования хлорида из нитрата напрямую влияет на количество монохлорида и на цветовые характеристики состава.

$$I = a \times C^b \quad (1)$$

где I – интенсивность спектральной линии, C – концентрация химического элемента, a и b – постоянные величины, зависящие от аналитической линии и свойств источника света.

Экспериментальная часть

В качестве исследуемых веществ были использованы предварительно измельчённые, рассеянные по фракциям и просушенные компоненты: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (ч, ГОСТ 1713-79), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (ч, ГОСТ 5429-74), ПВХ (ГОСТ 14039-78), ХП СР-70 (CAS № 63449-39-8).

В работах [2–4] было высказано предположение, что образование хлорида бария и стронция возможно ещё в подготовительной зоне волны горения при температурах $250\div 350$ °С, при которых происходит разложение ПВХ и ХП с выделением хлористого водорода. Последний вступает в реакцию с ещё твёрдыми при данных температурах частицами нитратов.

Как показывают термодинамические расчёты эти реакции протекают с выделением тепла, что и фиксируется при проведении дериватографических исследований (рис. 1–4) на дериватографе Q1500D при скорости нагрева 12 град./мин.

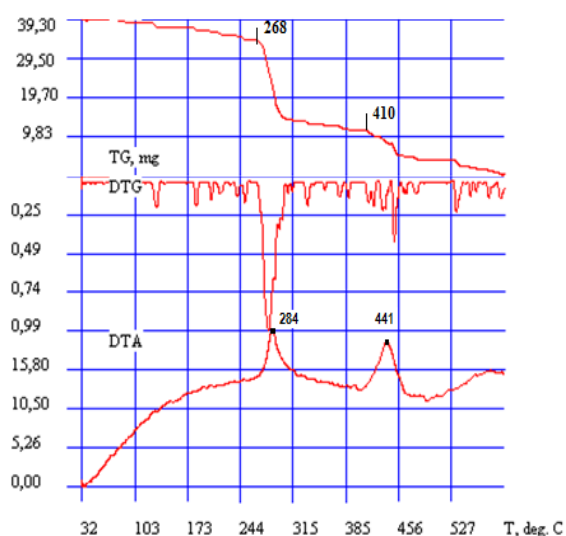
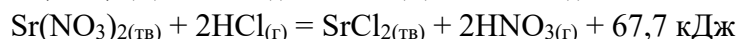


Рис. 1. Дериватограмма смеси ПВХ/нитрат бария

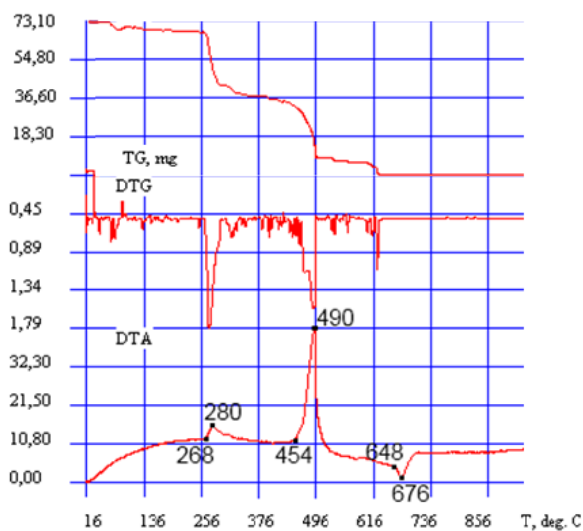


Рис. 2. Дериватограмма смеси ПВХ/нитрат стронция

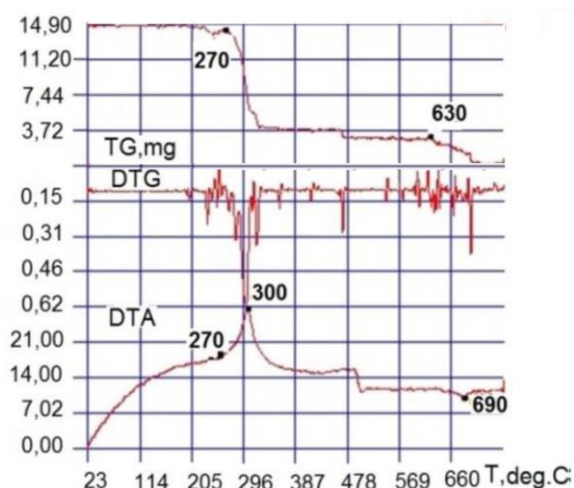


Рис. 3. Дериватограмма смеси XII/нитрат бария

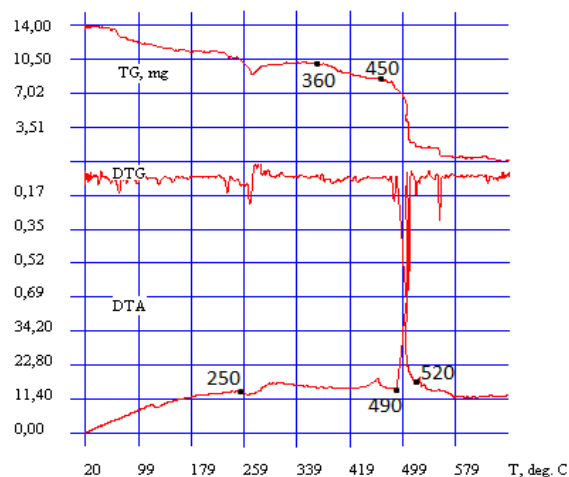


Рис. 4. Дериватограмма смеси XII/нитрат стронция

Обработка и анализ дериватограммы не позволяет определить количественный выход образующегося хлорида. В связи с этим для проведения экспериментальных исследований было предложено использовать муфельную печь СНОЛ-6/11 с датчиком программируемого нагрева ПТ200.

Поскольку ранее было показано, что реакция нитратов бария и стронция с хлороводородом протекает в подготовительной зоне волны горения, то более целесообразно проводить исследования смесей без участия других компонентов пиротехнического состава. Для исследования механизма хлорирования нитратов было решено взять двойные смеси – нитрат бария-ПВХ/ХП и нитрат стронция-ПВХ/ХП.

Смесь в количестве 1–2 г помещалась в глубокий тигель и прикрывалась крышкой, что в значительной мере предотвращало выброс вещества из тигля в процессе реакции. Тигель помещали в предварительно нагретую до 800 °С муфельную печь и выдерживали при этой температуре 20 мин, что способствовало полному протеканию всех реакций, включая: дегидрохлорирование ПВХ и ХП, взаимодействие хлористого водорода с нитратом бария и стронция, окисление углеродного остатка кислородом воздуха, разложение непрореагировавшего нитрата. В результате в тигле должен был оставаться только хлорид, а также оксид, образовавшийся при разложении нитрата, не прореагировавшего с хлористым водородом.

Полученную смесь разделяли путём растворения хлорида в малом количестве воды и отделяли от осадка с помощью центрифуги. Воду из раствора удаляли посредством выпаривания, в результате чего и получали массу хлорида.

Таблица 1

Процент прореагировавших нитратов бария и стронция после нагревания с ПВХ при различной дисперсности нитратов

Размер частиц, мкм	Процент прореагировавшего, %	
	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$
< 56 мкм	33,9	64,6
(+180 - 315) мкм	36,9	49,5
> 315 мкм	39,9	38,8

В табл. 1 и 2 представлены результаты хлорирования нитратов бария и стронция ПВХ и ХП, по которым можно судить о том, что более полно реакция хлорирования нитратов идет при использовании ХП в качестве хлорирующей добавки, что связано с большим количеством хлора в соединении. Также можно сделать вывод, что масса хлорида возрастает при увеличении размера частиц нитрата бария, однако в случае нитрата стронция наблюдается обратная зависимость.

Таблица 2

**Процент прореагировавших нитратов стронция и бария после нагревания с ХП
при различной дисперсности нитратов**

Размер частиц, мкм	Процент прореагировавшего, %	
	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
< 56 мкм	36,1	67,1
(+180 - 315) мкм	43,7	53,4
> 315 мкм	68,5	45,7

Заключение

В ходе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- 1) Была разработана методика количественной оценки образования хлоридов бария и стронция в волне горения пиротехнического состава. Методика включает в себя реакцию в муфельной печи, отделение и удаление органического осадка, выделение и количественное определение хлорида.
- 2) Выявлено влияние дисперсности нитратов бария и стронция на выход хлоридов этих металлов
- 3) Изучен процесс образования хлоридов бария и стронция, которые образуются в ходе взаимодействия нитратов этих металлов и хлористого водорода, выделяющегося при термическом разложении ПВХ и ХП.

Список литературы

1. Батунова Г.С. Характеристики цветного пиротехнического пламени: учебное пособие / Г.С. Батунова [и др.]; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 126 с.
2. Коваленко Е.П., Павлов Б.Д., Кремлева А.Д., Сусли А.П. Исследование процесса горения цветопламенных составов // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2015. – № 32(58). – С. 47–50.
3. Павлов Б.Д., Дудырев А.С., Коваленко Е.П. Сусли А.П., Степанова Н.В. Применение хлорпарафина в цветопламенных пиротехнических составах // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2019. – № 50(76). – С. 42–46.
4. Видякин Е.А., Павлов Б.Д., Коваленко Е.П. Исследование механизма образования хлорида бария в волне горения пиротехнического состава зелёного огня // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2024. – № 69(95). – С. 29–32.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА
ИЗ ЭКС НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОПРЕНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО
В ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

*Пчелинцев К.А., Словинская Н.Ю., Козлов А.А., Чивилёв И.О.,
Бахитов Р.Д., Даньшина Т.А.*

АО Федеральный центр двойных технологий «Союз»

Аннотация: Проведены исследования по разработке способов снижения интенсивности процесса массопереноса трансформаторного масла из энергетических конденсированных систем на основе полиизопренового связующего в теплозащитные материалы. Показано, что в теплозащитном покрытии изделий из изопреновых ЭКС целесообразно использование бутадиен-нитрильных резин, ограниченно набухающих в рассматриваемом пластификаторе.

Ключевые слова: диффузия, пластификатор, теплозащитный материал, пограничный слой, тепловое старение

**STUDYING DIFFUSION PROCESS OF TRANSFORMER OIL FROM
ENERGETIC MATERIAL BASED ON POLYISOPRENE INTO HEAT-PROTECTIVE
MATERIALS**

Pchelintchev K.A., Slovinskaya N.U., Kozlov A.A., Chivilev I.O., Bakhitov R.D., Danshina T.A.
JSC Federal center for double-use technologies «Soyuz»

Abstract: The ways of decrease intensity diffusion process of transformer oil from energetic material based on polyisoprene into heat-protective materials are researched. Shown that butadiene nitrile rubbers are advisable to use in products based on polyisoprene because of their limited compatibility with used plasticizer.

Keywords: diffusion, plasticizer, heat-shielding material, boundary layer, thermal aging

В настоящее время для создания изделий для технических сложных комплексов применяются энергетические конденсированные системы (ЭКС) на основе полиизопренового связующего. Такие ЭКС имеют ряд важных преимуществ: широкий температурный диапазон эксплуатации, высокий уровень энергомассовых и механических характеристик, низкая зависимость механических характеристик от температуры, длительные гарантийные сроки хранения (ГСХ) и др. Одним из существенных недостатков изделий на основе изопреновых ЭКС при использовании в теплозащитном покрытии (ТЗП) корпуса этиленпропиленовой (ЭП) резины является диффузия трансформаторного масла (ТМ) в теплозащитные материалы (ТЗМ), что значительно ухудшает эксплуатационные характеристики как ЭКС в пограничном слое (ПГС) с ТЗП, так и изделия в целом.

В связи с этим целью настоящего исследования является разработка способов снижения интенсивности процесса массопереноса ТМ из ЭКС в ТЗМ корпуса изделия.

В работе рассмотрены следующие направления решения данной задачи:

– поиск пластификаторов ЭКС изопренового типа, в которых ЭП резина набухает в меньшей степени;

– использование барьерного слоя из бутадиен-нитрильной (БН) резины в составе ТЗП из ЭП резины;

– замена ЭП резины в ТЗП на БН резину.

Объектами исследования являются образцы ЭКС на основе полиизопренового связующего размерами 90/0–150 мм, отверждённые в контакте с образцами ЭП и БН резин. Образцы резин Ø 90 мм изготавливались из листов ЭП резины толщиной 4 мм и БН резины толщиной 1 мм. Перед закладкой в пресс-форму образцы резин взвешивали на аналитических весах с точностью $1 \cdot 10^{-4}$ г и выкладывали на дно формы послойно до достижения толщины ~13 мм. Отверждение ЭКС с образцами резин проводили при температуре 60 °С в течение 7 суток, после чего образцы подвергали форсированному тепловому старению при температуре 70 °С в течение 60 суток, что эквивалентно требуемым ГСХ. После теплового старения образцы ЭКС отделяли от образцов резин и определяли:

– содержание ТМ в пограничных слоях ЭКС на глубину до 50 мм по результатам определения плотности ЭКС;

– содержание ТМ в слоях ТЗМ весовым методом (по разнице массы образцов резин до закладки и после испытаний).

Кроме того, определена равновесная степень набухания ЭП резины в различных пластификаторах и время её достижения весовым методом.

Одним из способов снижения интенсивности процесса диффузии ТМ из ЭКС в ТЗМ в данной работе предложено использование в ЭКС пластификаторов с низкой диффузионной активностью. Для этого изучено набухание ЭП резины при температуре 40 °С в течение ~30 суток в различных углеводородных и сложноэфирных пластификаторах (рис. 1).

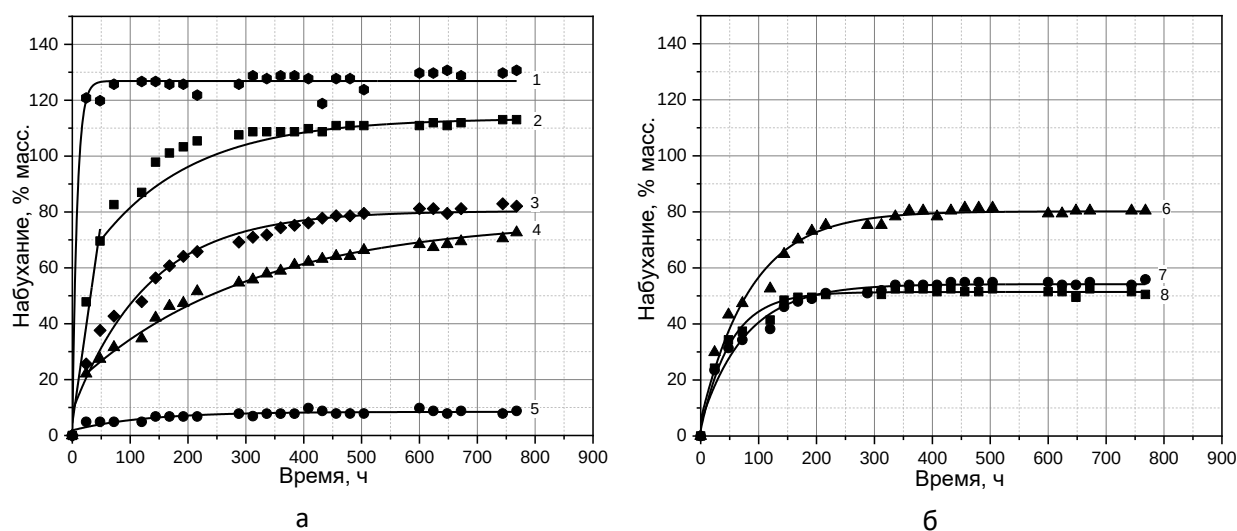


Рис. 1. Набухание образцов ЭП резины в углеводородных (а) и сложноэфирных (б) пластификаторах: 1 – изопропилбензол (кумол); 2 – ТМ; 3 – полиизобутилен; 4 – ПАОМ; 5 – СКДН-Н; 6 – бис(2-этилгексил)себацат; 7 – диоктилсебацат (ДОС); 8 – трибутилфосфат (ТБФ)

Из представленных на рис. 1 экспериментальных данных следует, что степень набухания ЭП резины в пластификаторе – ТМ составляет более 100 % масс., при этом время достижения равновесного состояния составляет ~12 суток. Степень набухания ЭП резины в ТБФ и ДОС составляет 50–55 % масс., что может быть обусловлено ограниченной

термодинамической совместимостью этих соединений и неполярного ЭП каучука. Наименее диффузионно-активным пластификатором по отношению к ЭП резине является цис-бутадиеновый олигомер СКДН-Н, степень набухания резины в котором составляет не более 10 % масс., что очевидно связано с его высокой молекулярной массой (~3000).

С учетом высокой вязкости бутадиенового каучука СКДН-Н опытным путем установлено, что для достижения необходимого уровня реологических характеристик, его содержание в ЭКС не должно превышать 1,3 % масс. Оценка эффективности использования СКДН-Н проводилась на образцах модифицированной ЭКС с содержанием пластификаторов: СКДН-Н – 1,0 % масс., ТМ – 3,4 % масс., ТБФ – 1,5 % масс., ДОС – 1,5 % масс.

На рис. 2 представлено распределение ТМ в ПГС штатной и модифицированной ЭКС в контакте с ЭП резиной после отверждения и после теплового старения.

Из представленных данных следует, что частичная замена ТМ на смесь пластификаторов (СКДН-Н, ТБФ, ДОС) не привела к снижению скорости процесса диффузии пластификатора из ЭКС в ЭП резину.

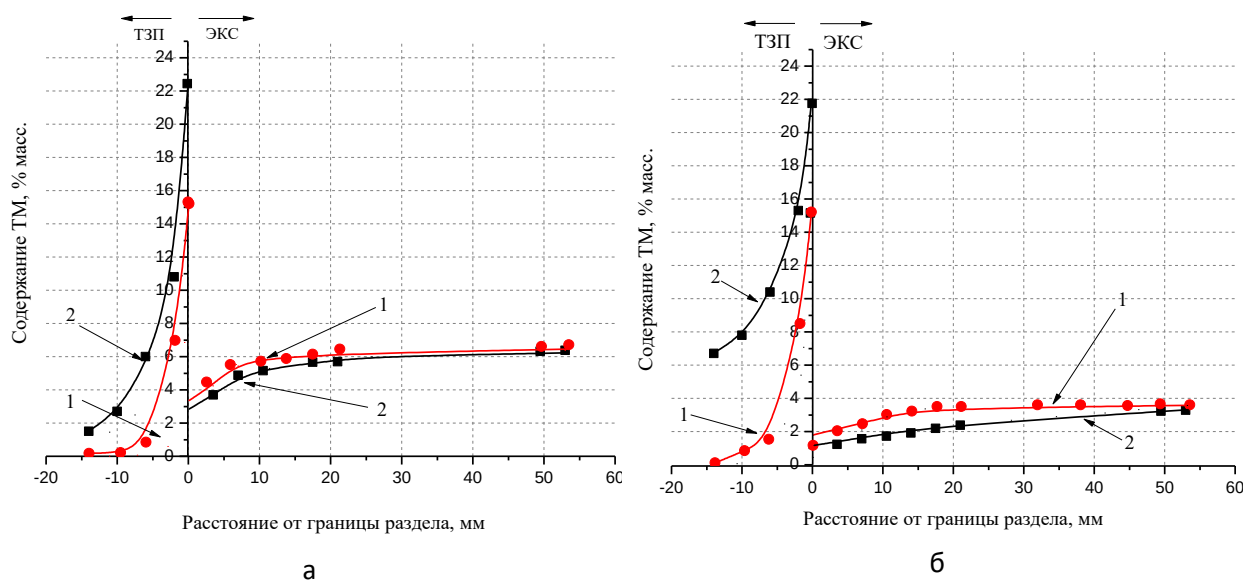


Рис. 2. Содержание ТМ в ЭКС штатного (А) и модифицированного состава (Б) и ТЗП на основе ЭП резины после: 1 – отверждения; 2 – после теплового старения

В образцах резины после контакта как со штатной, так и модифицированной ЭКС, содержание ТМ в граничном слое после отверждения составляет ~15 % масс. После теплового старения наблюдается перераспределение ТМ вглубь слоев резины, и в граничном слое содержание ТМ составляет 22–23 % масс. Изменение содержания ТМ в ЭКС после отверждения наблюдается на глубину до 10–15 мм, после старения – на глубину до 20–25 мм. При этом, снижение концентрации ТМ в граничном с ТЗП слое ЭКС в обоих случаях составляет 35–40 % отн. после отверждения и 45–60 % отн. после теплового старения. Следует отметить, что процесс диффузии за время теплового старения не завершается, равновесного значения концентрации ТМ в ЭП резине за время эксперимента не достигается.

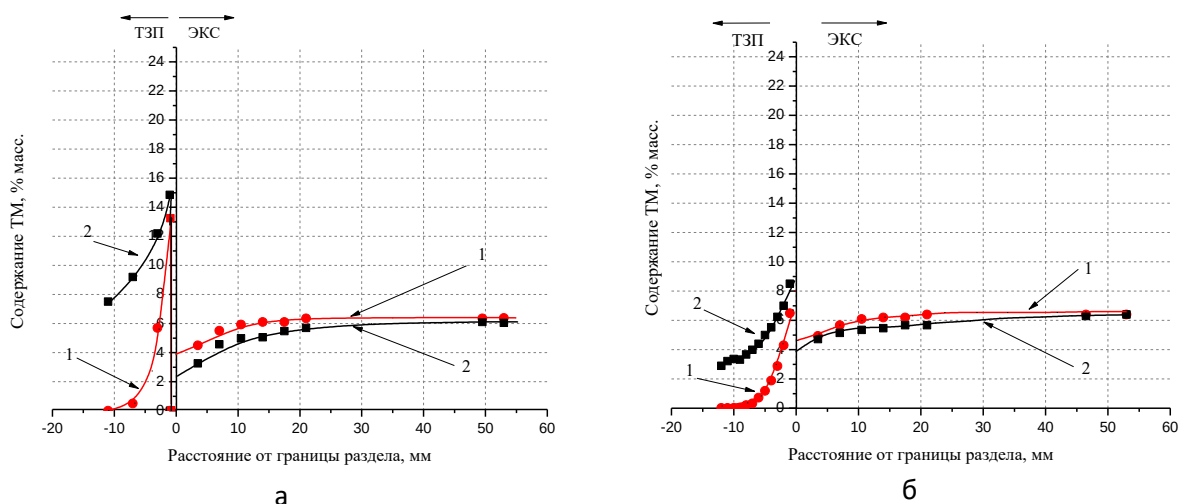


Рис. 3. Содержание ТМ в ЭКС штатного состава и ТЗП на основе ЭП с использованием барьерного слоя (а) и ТЗП на основе БН резины (б):
1 – после отверждения; 2 – после теплового старения

В качестве резины для барьерного слоя между ЭКС и ТЗП на основе ЭП резины, предложено использовать БН резину, характеризующуюся ограниченным набуханием в ТМ – не более 8 % масс., обусловленным ограниченной термодинамической совместимостью масла и резины. Кроме того, проведены исследования процесса диффузии ТМ в ТЗМ при полной замене ЭП резины на БН. Исследования эффективности применения барьерного слоя толщиной 1 мм из БН резины между штатной ЭКС и ЭП резиной, а также при замене ЭП резины на БН, проведены при аналогичных условиях эксперимента. На рис. 3 показано распределение ТМ в ЭКС и ТЗП на основе ЭП резины с использованием барьерного слоя из БН резины и ТЗП из БН резины. Как следует из представленных данных, ТМ практически не диффундирует в барьерный слой толщиной 1 мм из БН резины (рис. 3а) – изменения массы не зафиксировано, но, по-видимому, этот слой не препятствует набуханию последующих слоев ЭП резины. После отверждения и теплового старения процесс диффузии не завершается и содержание ТМ в слоях ЭП продолжает увеличиваться. Изменение концентрации ТМ в граничных слоях ЭКС за время отверждения наблюдается на глубину 5–7 мм, за время теплового старения – на глубину до 17 мм. При этом снижение концентрации ТМ в граничном слое ЭКС составляет 30 и 45 % отн. соответственно после отверждения и после старения, что практически одинаково с образцами штатной ЭКС и ЭП резины (рис. 2).

При полной замене ЭП резины на БН установлено (рис. 3б), что равновесное содержание ТМ в ней за время отверждения и ускоренного старения не превышает 7–9 % масс. Снижение концентрации ТМ в граничных слоях ЭКС наблюдается на глубину 5 мм после отверждения и 7 мм – после теплового старения. Снижение концентрации ТМ в граничном слое ЭКС не превышает 25 % отн. Полученные данные свидетельствуют о существенном снижении интенсивности процесса диффузии ТМ в ТЗП на основе БН резины.

Таким образом, одним из способов, позволяющих существенно снизить интенсивность процесса диффузии ТМ из ЭКС на основе полиизопренового связующего в ТЗП является использование БН резины, ограниченно термодинамически совместимой с рассматриваемым пластификатором. При этом, содержание ТМ в данной резине не превысит ~8 % масс., изменения концентрации ТМ в граничном слое ЭКС будут наблюдаться на глубину 5–7 мм и не более, чем на 25 % отн.

ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ПРОГНОЗИРУЕМЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭКС НА ОБРАЗЦАХ В ПРОЦЕССЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ

Словинская Н.Ю., Пчелинцев К.А., Жуков И.О., Андреева М.А., Забурянная Е.А.

АО Федеральный центр двойных технологий «Союз»

Аннотация: Проведены исследования изменения физико-химических и механических характеристик ЭКС на образцах в процессе длительного хранения. Подтверждена идентичность физико-химических процессов, протекающих в ЭКС при эксплуатации, с процессами, установленными форсированным методом. Показаны закономерности изменения свойств ЭКС различных типов, определяющих работоспособность изделий в течение требуемых гарантийных сроков.

Ключевые слова: термическая стабильность, прогноз, механические характеристики, длительное хранение

VERIFICATION OF FORECASTED CHANGES PHYSICOCHEMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ENERGETIC MATERIALS BY STUDYING SAMPLES DURING LONG-TERM STORAGE

Slovinskaya N.U., Pchelintchev K.A., Zhukov I.O., Andreeva M.A., Zaburyannaya E.A.

JSC "Federal center for double-use technologies "Soyuz"

Abstract: Changes of physicochemical and mechanical properties of energetic materials (EM) are researched by studying samples during long-term storage. Identity of physicochemical ongoing processes in energetic materials is confirmed. Patterns of changes properties of various types EM, which determine performance of products during warranty period, have been established.

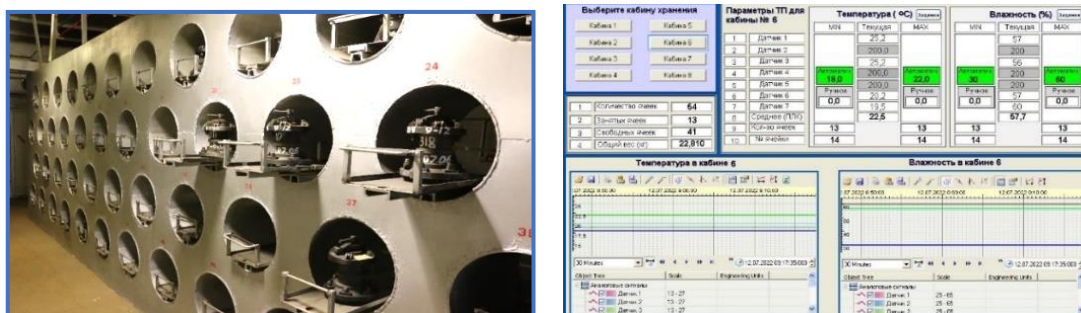
Keywords: thermal stability, forecast, mechanical properties, long-term storage

Гарантийные сроки (ГС) и сроки эксплуатации (СЭ) изделий на основе энергетических конденсированных систем (ЭКС) являются одними из важнейших показателей, определяющих как тактико-технические характеристики образцов военной техники, так и научно-технический уровень их разработки. Для оценки ГС изделий ЭКС применяется научно обоснованный методический подход, который базируется на проведении фундаментальных исследований природы физико-химических процессов, протекающих в ЭКС, выявлении ведущих стадий, экспериментальном получении исходных данных и кинетических констант форсированными методами [1, 2]. Данный подход позволяет прогнозировать с высокой точностью степень изменения комплекса характеристик ЭКС в течение требуемых ГС изделий.

По завершении ГС изделий ЭКС часто ставится задача продления их СЭ при обеспечении требуемой работоспособности, надежности и безопасности эксплуатации, что требует подтверждения выданных на этапе отработки форсированными методами расчетных прогнозов по изменению характеристик ЭКС и определению соответствующих запасов. Одним из способов решения данной научно-технической задачи является одновременное проведение экспериментальных работ по испытанию опытных образцов

ЭКС в процессе длительного хранения и образцов, вырезанных из изделий после эксплуатации.

В АО «ФЦДТ «» создана база длительного хранения опытных образцов изделий ЭКС, позволяющая проводить комплексные физико-химические исследования их характеристик в процессе длительного хранения при температурно-влажностных условиях (ТВУ), соответствующих реальным условиям хранения и эксплуатации (рис. 1).



Кабины с индивидуальными ячейками
для хранения образцов

Информационное табло с данными о ТВУ
хранения образцов

Рис. 1. Кабина базы длительного хранения

Используемое техническое оснащение в режиме реального времени производит контроль показателей температуры в диапазоне от минус 40 °С до плюс 110 °С и влажности от 30 % отн. до 100 % отн. Закладка образцов ЭКС на длительное хранение на этапе начала серийного производства изделий позволяет своевременно оценить изменение характеристик в течение требуемых сроков, получить опережающую информацию об изменении свойств ЭКС, набрать статистику по определяемым параметрам и более точно прогнозировать ГС и СЭ для изделий-аналогов.

Одновременно разработан методический подход к вырезке образцов ЭКС из наиболее критичных зон изделий, включая технологические процессы и схемы разрезки. Исследования образцов от изделий позволили объективно оценивать уровень характеристик изделий в процессе длительной эксплуатации с учетом их конструкции.

За 25 лет в рамках работ по продлению СЭ различных изделий ЭКС проведены исследования свойств ЭКС на основе полибутадиенового (ПБ), полиизопренового (ПИ) и полиэфируретанового (ПЭУ) связующих на образцах в процессе длительного хранения и образцах от изделий после эксплуатации. В процессе исследований изучен комплекс физико-химических и механических характеристик ЭКС по утвержденным методикам и принятым отраслевым стандартам.

Результаты исследований образцов ЭКС на основе ПБ связующего, отверждаемого хиноловым эфиром, показали, что в процессе их естественного старения определяющим процессом является структурирование полимерного связующего за счет протекания процесса доотверждения и вторичных химических реакций. При этом за 25 лет наблюдается повышение модуля упругости топлива на ~50 % и снижение деформации ЭКС на ~30 %, что подтверждается результатами испытаний как образцов в процессе длительного хранения, так и образцов от изделий после эксплуатации (рис. 2).

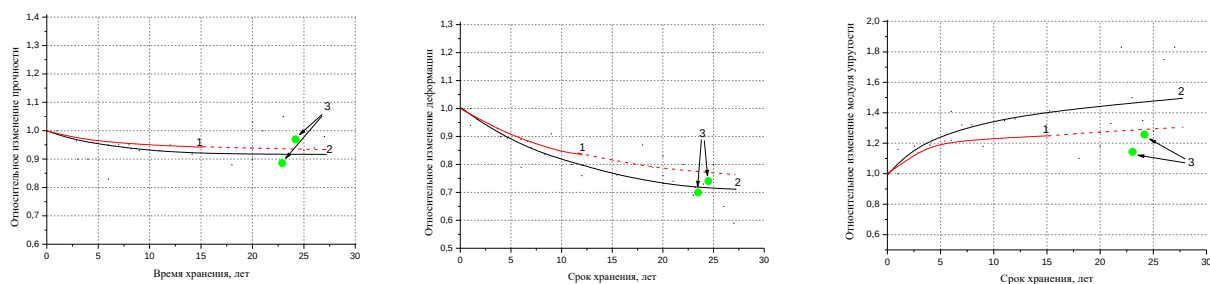


Рис. 2. – Изменения механических характеристик ЭКС на основе ПБ связующего:
1 – прогноз (штрих – данные получены экстраполяцией); 2 – на образцах в процессе длительного хранения; 3 – на образцах, вырезанных из изделий после эксплуатации

Кинетические параметры процесса газовыделения из ЭКС на ПБ связующем в течение 25 лет не претерпевают существенных изменений, скорость газовыделения при нормальных условиях не превышает $1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{час})$. Структурно-морфологические свойства таких ЭКС в течение 25 лет также практически не изменяются, адгезия полимерного связующего к частицам наполнителей обеспечивается.

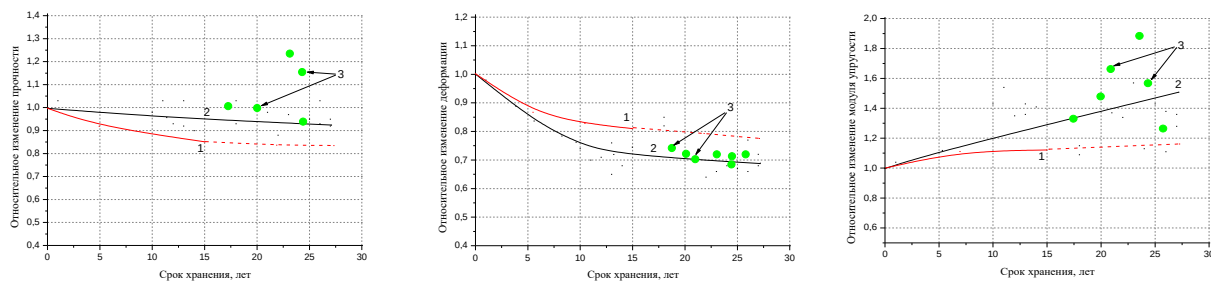


Рис. 3. Изменения механических характеристик ЭКС на основе ПИ связующего:
1 – прогноз (штрих – данные получены экстраполяцией); 2 – на образцах в процессе длительного хранения; 3 – на образцах, вырезанных из изделий после эксплуатации

Аналогичные изменения механических характеристик наблюдаются на образцах ЭКС на основе ПИ связующего с использованием отвердителя хинолового эфира (рис. 3). Физико-химические характеристики данного состава также практически не изменяются в течение 25 лет, термическая стабильность обеспечивается.

Для ЭКС с применением активного нитроэфирного связующего на основе ПЭУ установлено, что наиболее значимым для обеспечения стабильности характеристик и безопасной эксплуатации изделия ЭКС является процесс самопроизвольного термического разложения нитроэфиров и взаимодействие продуктов их разложения с ПЭУ и другими компонентами ЭКС, приводящее к ускорению процесса их деструкции. После длительного хранения в течение более 22 лет на образцах ЭКС установлено автокаталитическое ускорение процесса термического разложения (рис. 4) с повышенным тепловыделением. Кроме того, наблюдается существенное ухудшение механических (рис. 5) и структурно-морфологических свойств ЭКС: деформация возрастает более, чем в 2 раза, модуль упругости снижается в ~ 2 раза вследствие разрушения вулканизационной сетки каучука, значительно ухудшается адгезия на границе наполнитель-связующее. Следовательно, хранение или эксплуатация изделий из рассматриваемого ЭКС в течение более 22 лет должны быть прекращены.

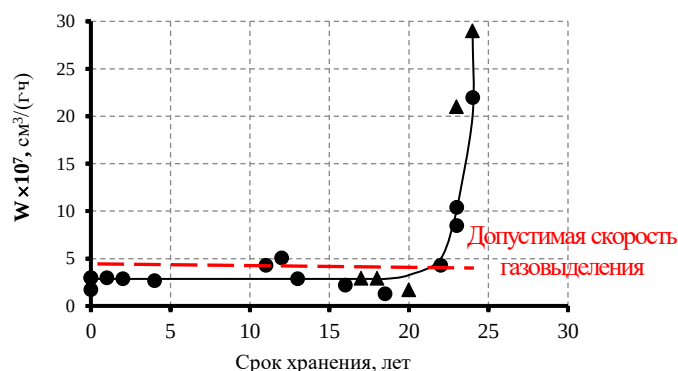


Рис. 4. Изменение скорости газовыделения (при температуре 20 °С) из ЭКС на основе ПЭУ связующего: ● – на образцах в процессе длительного хранения, ▲ – на образцах, вырезанных из изделий после эксплуатации

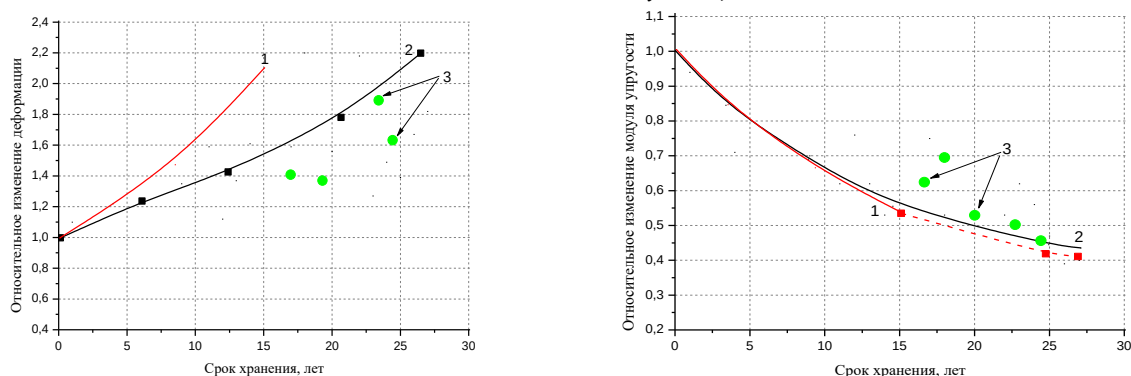


Рис. 5. Изменения механических характеристик ЭКС на основе ПЭУ связующего: 1 – прогноз (штрих – данные получены экстраполяцией); 2 – на образцах в процессе длительного хранения; 3 – на образцах, вырезанных из изделий после эксплуатации

Таким образом, результаты исследований образцов ЭКС в процессе длительного хранения и образцов от изделий после эксплуатации в сравнении с результатами, полученными форсированными методами, подтверждают идентичность протекающих в ЭКС физико-химических процессов, определяющих сохраняемость свойств изделий ЭКС в течение требуемых ГС, СЭ.

Учитывая положительные результаты экспериментальных работ по изучению комплекса характеристик ЭКС на образцах в процессе длительного хранения, необходимо провести модернизацию и технические переоснащение базы длительного хранения. Целесообразно усовершенствовать условия хранения образцов в части обеспечения напряженно-деформированного состояния, соответствующего условиям эксплуатации изделий, возможности проведения длительного хранения малогабаритных изделий, обеспечения автоматическими системами контроля количества и состава выделяющихся при хранении образцов газов, расширить линейку закладываемых образцов для моделирования диффузионных процессов, геометрических параметров и др. Внедрение предлагаемых научно-технических решений даст возможность повысить точность оценки ГС и СЭ изделий ЭКС.

Список литературы

- 1 Жуков Б.П., Кривошеев Н.А., Гойхман Б.Д. и др. Математическое моделирование процессов старения материалов. – Дзержинский, 1981.
- 2 ГОСТ 9.707-81. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение, 1981.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСНОЙ
СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОВЫШЕННОЙ РЕАКЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТЬЮ В РЕАКЦИЯХ ЭТЕРИФИКАЦИИ**

Баранова Н.В., Никитина Н.Н., Гараева М.Р., Гучева Н.И.

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Аннотация: Проведена модификация облагороженной древесной сульфитной целлюлозы водными растворами бисульфита натрия. Показано, что модификация способствует увеличению удельной площади поверхности целлюлозных волокон, их дополнительной очистке от примесей, а также обеспечивает большую глубину превращения при этерификации по сравнению с исходной целлюлозой.

Ключевые слова: целлюлоза, модификация, реакционная способность

**PREPARATION AND INVESTIGATION OF MODIFIED WOOD SULFITE
CELLULOSE WITH INCREASED REACTIVITY IN THE ESTERIFICATION
REACTION**

Baranova N.V., Nikitina N.N., Garaeva M.R., Gucheva N.I.

Kazan National Research Technological University

Abstract: The refined wood sulfite cellulose was modified with aqueous solutions of sodium bisulfite. It is shown that the modification leads to an increase in the specific surface area of cellulose fibers, their purification and provides a greater degree of esterification compared with unmodified cellulose.

Keywords: cellulose, modification, reactivity

Введение

Эфиры целлюлозы (ЭЦ) являются одним из самых востребованных видов сырья в различных отраслях промышленности. В настоящее время развитие технологии эфиров целлюлозы связано с проблемой диверсификацией исходного целлюлозного сырья. Традиционно основным сырьем для производства ЭЦ в РФ и других странах является хлопковая целлюлоза, однако для России это импортное сырье, поставки и качество которого не отличаются стабильностью. Для достижения импортонезависимости в этой сфере в последние десятилетия активно ведутся работы по возрождению производства отечественной древесной целлюлозы для химической переработки. В настоящее время в России налажено производство древесной сульфитной хвойной целлюлозы, отвечающей требованиям к целлюлозе для этерификации, на двух предприятиях целлюлозно-бумажной отрасли: АО «Сясьский ЦБК» и АО «Туринский ЦБЗ».

Полный переход на отечественную древесную целлюлозу связан, помимо прочего, со сложностью проведения гетерогенных химических превращений целлюлозы древесного происхождения. Волокна древесной целлюлозы отличаются от волокон хлопковой целлюлозы:

- плотностью упаковки и порядком укладки микрофибрилл, формирующих клеточную стенку,
- отсутствием объемного внутреннего канала волокна,

- большим содержанием и иной химической природой органических примесей – гемицеллюлоз и лигнина,
- большим количеством неорганических примесей, смол, жиров, восков и других гидрофобных соединений.

Различия в свойствах волокон связаны также с тем, что в технологическом процессе выделения целлюлозных волокон из древесины используются намного более агрессивные реагенты и более жесткие температурные режимы, чем в технологии, которая применяется для очистки хлопковой целлюлозы. Следствием этого является более глубокий гидролиз макромолекул целлюлозы и других полисахаридов с образованием олигомерных и низкомолекулярных продуктов. При промывке целлюлозы водой они осаждаются на поверхности волокон, образуя тонкие монолитные пленки, и перекрывают поры. Уменьшению пористости волокон способствуют также высокие температуры сушки готовой целлюлозы в производственном процессе. Все это в совокупности приводит к снижению реакционной способности древесной целлюлозы в гетерогенных химических превращениях из-за затруднения диффузионного переноса реагентов к активным центрам целлюлозы.

Учитывая вышесказанное, для полноценного перехода от хлопковой целлюлозы к древесной в технологии ЭЦ необходимо, прежде всего, повысить ее реакционную способность. Решение этой задачи возможно путем модификации древесной целлюлозы для химической переработки физико-химическими либо химическими методами, обеспечивающими:

- увеличение удельной площади поверхности материала за счет увеличения пористости и снижения плотности упаковки микрофибрилл,
- снижение содержания гидрофобных и иных примесей,
- снижение степени кристалличности целлюлозы,
- увеличение межмолекулярных расстояний за счет набухания или встраивания боковых фрагментов в макромолекулы целлюлозы.

Существует целый ряд физических, физико-химических и химических методов модификации целлюлозы, позволяющих решить вышеуказанные задачи:

- высокоскоростное механическое и ультразвуковое воздействие,
- набухание целлюлозных волокон в растворах щелочей (мерсеризация),
- обработка целлюлозных волокон жидкими реагентами, вызывающими гидролиз и растворение олигосахаридов и других примесей (горячей водой, растворами неорганических и органических оснований и кислот, органическими растворителями),
- инклюдирование (обработка волокон, включающая стадии набухания водой, обезвоживания полярным растворителем и фиксирования активированной структуры инертным летучим растворителем),
- обработка сверхкритическими флюидами,
- предварительная химическая модификация целлюлозы с получением низкозамещенных производных целлюлозы с разупорядоченной структурой, вследствие разрушения системы водородных связей при замещении малой части гидроксильных групп,
- получение лабильных соединений с последующей регенерацией целлюлозы в активированной форме и другие.

Каждый метод имеет свои плюсы и минусы, которые должны быть учтены при выборе метода активации целлюлозы перед ее химической переработкой в то или иное

производное. Так, наиболее известный метод активации целлюлозы – мерсеризацию – целесообразно применять в тех случаях, когда последующее химическое превращение целлюлозы будет происходить в основной среде. Метод инклюдирования требует применения больших объемов дорогостоящих и токсичных растворителей. Он позволяет существенно увеличить удельную площадь поверхности целлюлозы и дополнительно очистить волокна, но его реализация требует предварительной разработки технологии регенерации растворителей. Методы аморфизации целлюлозных волокон за счет высокоскоростного механического воздействия приводят к сильной деструкции волокон, что в большинстве случаев неприемлемо.

Экспериментальная часть

В данной работе для решения задач по повышению реакционной способности древесной целлюлозы в реакциях этерификации после проведения предварительных исследований был выбран метод модификации, основанный на обработке целлюлозы растворами бисульфита натрия. В качестве исходного целлюлозного материала использовались образцы от нескольких партий еловой сульфитной облагороженной целлюлозы в форме «папка», предоставленные АО «Сясьский ЦБК».

Модификация заключалась в обработке предварительно разволокненного целлюлозного материала водными растворами бисульфита натрия ($\text{pH}=4,3\text{--}4,5$) в течение 1–3 часов при температуре 30–60 °С и модуле 30–35. Основные химические реакции, происходящие в ходе обработки:

- гидролитическое расщепление поверхностно расположенных олиго- и полисахаридов;
- восстановление карбонильных групп целлюлозы, образовавшихся при отбелке и вызывающих пожелтение целлюлозы при хранении.

После обработки отработанный слабокислый раствор ($\text{pH} = 3,7\text{--}3,9$), содержащий растворенные продукты взаимодействия олигосахаридов с бисульфит-ионами, отжимался, целлюлозные волокна промывались горячей водой до нейтральной реакции промывных вод и подсушивались при температуре не выше 50 °С. Перед этерификацией модифицированная целлюлоза разрыхлялась и, при необходимости, подсушивалась до влажности 3–5%.

Образцы исходной и модифицированной целлюлозы были проанализированы стандартными и общепринятыми методиками. Определение характеристик пористой структуры целлюлозы проводилось на анализаторе удельной поверхности и размеров пор «TOP 200» (Altamira Instruments, LLC) статическим волюметрическим методом низкотемпературной адсорбции азота. Удельная поверхность рассчитывалась многоточечным методом по БЭТ. Термический анализ образцов целлюлозы проводили на термическом анализаторе STA 3000 (Xiang Yi Instruments) в атмосфере азота. Температура начала интенсивного термического разложения определялась как температура начала эндотермического пика на кривой ДСК.

Обсуждение результатов

Основные физико-химические характеристики исходной и модифицированной целлюлозы сведены в таблицу.

Из данных таблицы видно, что модифицированная целлюлоза отличается от исходной большей чистотой, а именно повышенным на 2% содержанием альфа-целлюлозы и пониженной в 3–4 раза зольностью, улучшенным на 15 единиц показателем смачиваемости водой, большей степенью полимеризации и увеличенной на 30% удельной

площадью поверхности волокон. При этом модификация практически не влияет на содержание лигнина в целлюлозном материале, термическое поведение и термическую устойчивость целлюлозы.

Таблица

**Физико-химические показатели исходной и модифицированной
еловой облагороженной сульфитной целлюлозы**

Наименование показателя	Значение показателя	
	Исходная целлюлоза	Модифицированная целлюлоза
1. Внешний вид	Плотный лист белого цвета	Рыхлая волокнистая масса белого цвета
2. Массовая доля α -целлюлозы, %	91,0–93,0	94,0–95,0
3. Массовая доля β и γ -целлюлоз, %	7,4–8,6	4,9–5,6
4. Массовая доля золы, %	0,08–0,20	0,01–0,05
5. Массовая доля смол и жиров, %	0,6–0,7	0,3–0,4
6. Массовая доля лигнина, %	0,3–0,4	0,3–0,4
7. Массовая доля пентозанов, %	2,0–2,2	1,0–1,5
8. Степень полимеризации (из растворов в кадоксене)	1300–1400	1600–1700
9. Смачиваемость водой, г	90–95	110–115
10. Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	6,8–8,6	8,7–9,9
11. Температура начала интенсивного термического разложения (ДСК), °С	338–342	338–342

Для сравнительной оценки реакционной способности исходной и модифицированной целлюлозы была проведена этерификация образцов кислотной смесью состава $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ – вода с содержанием воды 8 % масс. в условиях: температура процесса 20–23 °С, продолжительность 30 мин, модуль 50. Кислые полупродукты стабилизировались по температурно-временным режимам, близким к производственным: кислая варка 8 часов; первая содовая варка 8 часов; измельчение; вторая содовая варка 8 часов; водная варка 2 часа. Было установлено, что эфиры модифицированной целлюлозы отличаются более высокой степенью этерификации по сравнению с эфирами исходной целлюлозы, полученными в аналогичных условиях: 2,62–2,72% против 2,48–2,58% в зависимости от партии исходной целлюлозы, что подтверждает рост реакционной способности целлюлозы в результате модификации.

Заключение

Проведен сравнительный анализ существующих методов модификации целлюлозы, направленных на увеличение ее реакционной способности. Выбран и реализован способ модификации, заключающийся в обработке целлюлозных волокон слабокислыми водными растворами бисульфита натрия, вызывающими гидролиз и растворение олигосахаридов и других примесей. Показано, что модификация способствует увеличению удельной площади поверхности целлюлозных волокон и их дополнительной очистке от примесей. Повышение реакционной способности модифицированной целлюлозы по сравнению с исходной подтверждено большей глубиной превращения в реакции этерификации.

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТРУДНОЛЕТУЧИХ «ЗЕЛЕННЫХ»
РАСТВОРИТЕЛЕЙ-ПЛАСТИФИКАТОРОВ**

Тимофеев Д.Н., Никитина Н.Н., Енейкина Т.А., Баранова Н.В., Мингазова В.К.

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Аннотация: В качестве труднолетучих растворителей-пластификаторов нитратов целлюлозы рассмотрены эфиры – этиллактат и пропиленкарбонат, относящиеся к растворителям с пониженным уровнем воздействия на окружающую среду. Исследованы термомеханические свойства композиций нитрат целлюлозы – труднолетучий растворитель в диапазоне температур от -100°C до $+100^{\circ}\text{C}$.

Ключевые слова: нитрат целлюлозы, труднолетучий растворитель, термомеханический анализ

**THE THERMO-MECHANICAL PROPERTIES OF CELLULOSE NITRATE
COMPOSITIONS BASED ON LOW-VOLATILE «GREEN» SOLVENTS-
PLASTICIZERS**

Timofeev D.N., Nikitina N.N., Eneykina T.A., Baranova N.V., Mingazova V.K.

Kazan National Research Technological University

Abstract: Ethyl lactate and propylene carbonate, which are classified as solvents with a reduced environmental impact, are considered as low-volatility solvent-plasticizers for cellulose nitrates. The thermomechanical properties of cellulose nitrate compositions with low-volatility solvents were investigated over a temperature range from -100°C to $+100^{\circ}\text{C}$. **Keywords:** cellulose nitrate, low-volatile solvent, thermo-mechanical analysis.

Keywords: cellulose nitrate, low-volatile solvent, thermomechanical analysis

Введение

Производственные процессы, связанные с переработкой нитратов целлюлозы (НЦ) в изделия, как правило, включают стадию растворения или пластификации полимера. Растворители и пластификаторы, помимо снижения температур стеклования и текучести, а также расширения температурных диапазонов высокоэластического и вязкотекучего состояний композиций, способствуют достижению требуемых реологических характеристик материала, необходимых для его переработки по экструзионной технологии. Кроме того, они обеспечивают возможность включения в состав наполнителей и других функциональных компонентов.

Одной из ключевых современных тенденций в производственной сфере, в том числе в сфере переработки НЦ, является минимизация экологического ущерба окружающей среде. Применение «зеленых» растворителей также является важным шагом в реализации стратегии снижения экологического вреда, так как они уменьшают токсичное воздействие на окружающую среду, разлагаясь на безопасные компоненты. Их использование в производственных процессах позволяет сократить накопление вредных отходов и снизить нагрузку на экосистемы, что согласуется с современными требованиями к экологически ориентированному производству.

Перспективными представителями «зеленых» растворителей для переработки НЦ являются труднолетучие пропиленкарбонат и этиллактат. Пропиленкарбонат (ПК) – циклический эфир угольной кислоты, содержащий в молекуле пятичленное кольцо

с карбонильной и эфирной группами. ПК обладает низкой токсичностью и не представляет значительной опасности для здоровья человека и окружающей среды, биоразлагаем [1, 2]. Этиллактат (ЭЛ) – сложный эфир молочной кислоты и этанола. Содержит в молекуле сложноэфирную и гидроксильную группы. Имеет низкую токсичность, биоразлагаем [3, 4].

Экспериментальная часть

В данной работе была поставлена задача изучения термомеханических свойств нитрата целлюлозы, пластифицированного этиллактатом и пропиленкарбонатом, а также сравнения их со свойствами нитратцеллюлозных композиций, пластифицированных другими труднолетучими растворителями, применяемыми в технологиях переработки НЦ: этилкарбитолом (ЭК), диацетоновым спиртом (ДАС) и этилцеллозольвом (ЭЦ).

Образцы для термомеханического анализа, содержащие 57 % об. труднолетучего растворителя, получали непосредственным смешением компонентов с последующим вальцеванием смеси при комнатной температуре для получения однородных пластинок.

Термомеханический анализ (ТМА) проводили с помощью прибора ТМА/SDTA840 (Mettler Toledo). Был использован метод анализа с динамической нагрузкой на образец (ДНТМА). Прикладываемую к образцу силу меняли от 0,01 до 0,2 Н по закону квадратной волны с периодичностью 12 с. Испытания проводили в интервале температур от -100 до $+100$ °С со скоростью нагрева 10 градусов в минуту.

Обсуждение результатов

На рис. 1 и 2 показаны экспериментальные кривые ДНТМА исследуемых образцов в координатах «толщина образца – температура» и «модуль упругости – температура». Кривая ДНТМА на рис. 1а и кривая 1 на рис. 2 получены для композиции НЦ–этиллактат. При этом необратимые деформации образца в вязкотекучем состоянии, составляющие в конце испытания порядка 12%, сопровождаются обратимыми деформациями, то есть данные композиции относятся к вязкоупругим жидкостям. Температура текучести T_t композиции НЦ–этиллактат находится в области 20 °С, следовательно, переработка таких составов возможна при более высоких температурах. Композиция НЦ–диацетоновый спирт ведет себя аналогично композиции НЦ–этиллактат, что обусловлено близкими физическими свойствами этих жидкостей.

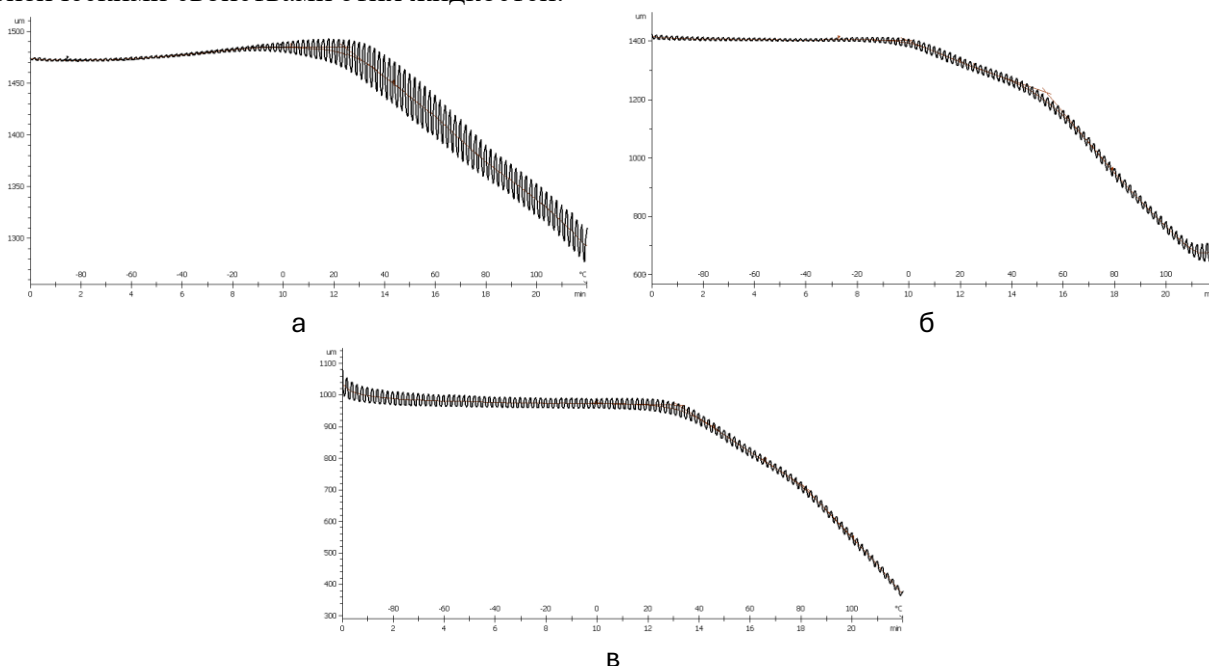


Рис. 1. Экспериментальные кривые ДНТМА композиций НЦ–труднолетучий растворитель:
а – НЦ–этиллактат; б – НЦ–этилкарбитол; в – НЦ–пропиленкарбонат

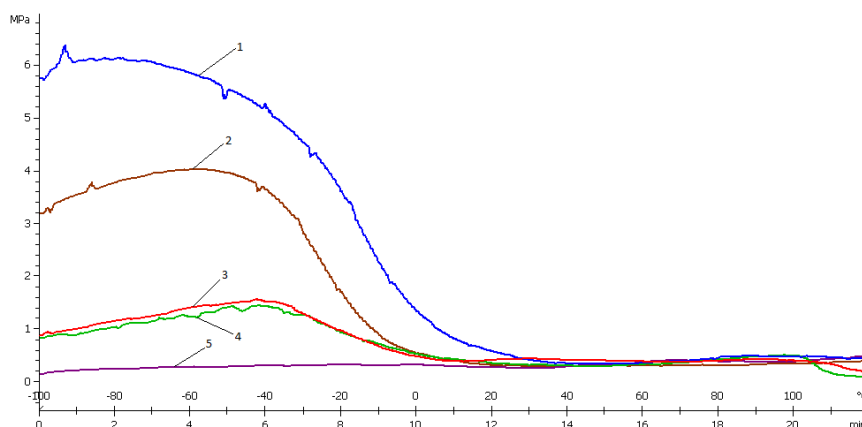


Рис. 2. Зависимость модуля упругости композиций НЦ–труднолетучий растворитель от температуры: 1 – этиллактат; 2 – диацетоновый спирт; 3 – этилкарбитол; 4 – этилцеллозольв; 5 – пропиленкарбонат

Характер деформации образца под действием периодически прикладываемой нагрузки и изменение модуля упругости при изменении температуры указывают на последовательный переход композиции из стеклообразного в высокоэластическое и далее в вязкотекучее состояние.

Кривая ДНТМА на рис. 1б и кривая 3 на рис. 2 получены для композиции НЦ–этилкарбитол. В целом поведение этой композиции схоже с вышеописанным, однако на рис. 1б можно заметить, что при температурах выше температуры текучести ($T_T = 2,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) кривая ДНТМА состоит из двух участков, отличающихся углом наклона. Это связано с ускорением развития необратимых деформаций $\varepsilon_{необр}$ образца при температурах выше 53°C , вследствие чего к концу испытания величина $\varepsilon_{необр}$ намного выше, чем у композиций с этиллактатом: 46,6% и 12,0% соответственно. Термомеханические свойства композиций НЦ–этилкарбитол и НЦ–этилцеллозольв близки.

Поведение композиции НЦ–пропиленкарбонат (кривая ДНТМА на рис. 1в и кривая 5 на рис. 2) при температурах ниже температуры текучести ($T_T = 34,4\text{ }^{\circ}\text{C}$) существенно отличается от вышеописанных. Высокоэластичность образца сохраняется вплоть до минимальной температуры испытания: минус $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Переход стеклования в условиях эксперимента не фиксируется. При температурах выше T_T композиция НЦ–пропиленкарбонат ведет себя аналогично композиции НЦ–этилкарбитол и так же значительно деформируется к концу испытания: $\varepsilon_{необр} = 49,2\text{ }\%$.

На рис. 3 приведены термомеханические кривые всех исследованных образцов в координатах «необратимая деформация – температура» и «обратимая деформация – температура», которые наглядно показывают характер изменения деформационных свойств пластифицированных композиций при изменении температуры.

Температура стеклования (T_C) композиций определялась по кривым модуля упругости (рис. 2) как средняя температура интервала расстекловывания, в котором происходит резкое снижение модуля. T_C всех изученных композиций находится в области отрицательных температур в интервале от -10 до -25°C , за исключением композиции на основе ПК.

Количественные характеристики термомеханических и деформационных свойств изученных композиций сведены в таблицу.

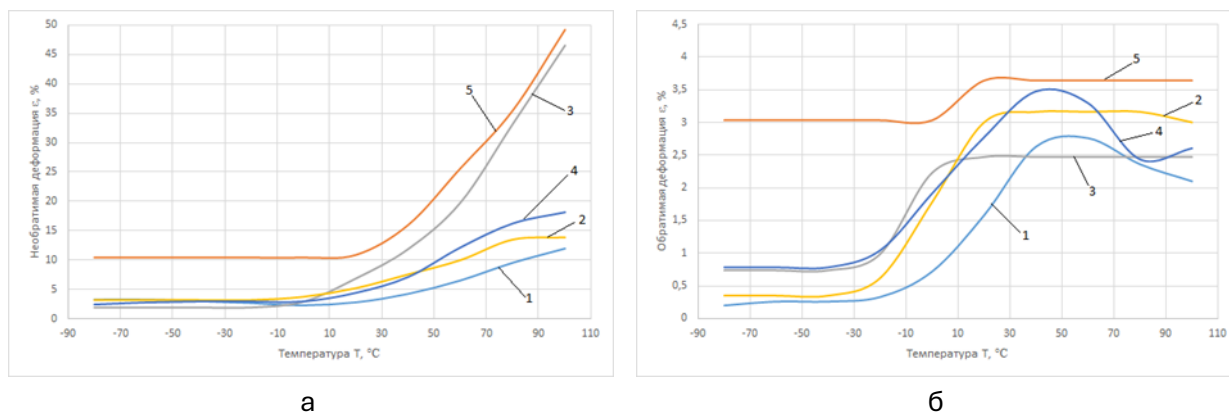


Рис. 3. Зависимости необратимой (а) и обратимой (б) относительных деформаций от температуры (термомеханические кривые) для композиций нитрат целлюлозы – труднолетучий растворитель: 1 – этиллактат; 2 – диацетоновый спирт; 3 – этилкарбитол; 4 – этилцеллозольв; 5 – пропиленкарбонат

Таблица
Термомеханические и деформационные свойства пластифицированных нитратцеллюлозных композиций

Наименование растворителя	Модуль упругости, МПа	$\varepsilon_{обр}$ максимальная, %	$\varepsilon_{необр}$ максимальная, %	$\varepsilon_{необр}$ через 100°C после T_C , % (T , °C)	Температура стеклования T_C , °C	Температура текучести T_T , °C
Этиллактат	6,15	2,6	12,0	9,6 (80,5)	–19,5	18,7
Диацетоновый спирт	4,17	3,2	13,8	12,5 (75,6)	–24,4	18,8
Этилкарбитол	1,56	2,5	46,6	36,2 (81,7)	–18,3	2,2
Этил-целлозольв	1,43	2,9	18,2	17,5 (89,2)	–10,8	4,3
Пропиленкарбонат	0,38	3,6	49,2	35,5* (80,0)	не определяется	34,4

Примечание* В связи с невозможностью определения T_C для композиции НЦ-пропиленкарбонат приведены данные по величине деформации при 80 °C.

Выводы

В работе с помощью метода термомеханического анализа с динамической нагрузкой на образец (ДНТМА) выявлены особенности термомеханических свойств композиций нитрат целлюлозы–труднолетучий растворитель в диапазоне температур от –100 °C до +100 °C. Показано, что композиции НЦ с этиллактатом и диацетоновым спиртом имеют близкие значения температур релаксационных переходов стеклования и текучести и схожее деформационное поведение. Для композиций НЦ с этилкарбитолом и этилцеллозольвом характерно наличие двух участков на экспериментальных кривых ДНТМА в области вязкотекучего состояния, более низкие температуры текучести и узкий интервал высокоэластического состояния. Композиции НЦ с пропиленкарбонатом отличаются от остальных по термомеханическим свойствам при температурах ниже температуры текучести и сохраняют высокоэластичность вплоть до температуры – 100 °C.

Список литературы

1. Bello Forero J. S., Hernández Muñoz J. A., Jones Junior J., da Silva F. M. Propylene Carbonate in Organic Synthesis: Exploring its Potential as a Green Solvent // Green Chemistry – 2016. – Vol. 13. – № 6. – P. 834–846.
2. Jessop P. G., Jessop D. A., Fu D., Phan L. Solvatochromic parameters for solvents of interest in green chemistry // Green Chemistry. – 2012. – Vol. 14. – P. 1245.
3. Pereira C. S. M., Silva V. M. T. M., Rodrigues A. E. Ethyl lactate as a solvent: Properties, applications and production processes – a review // Green Chemistry. – 2011. – Vol. 13. – P. 2658.
4. Clark J. H., Tavener S. J. Alternative Solvents: Shades of Green // Organic Process Research & Development. – 2007. – Vol. 11. – P. 149–155.

УДК 62.403/-405; 662.19

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОМПОЗИЦИЯХ ПОЛУЧЕННЫХ ПО ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Выборнов С.А., Абрарова Л.М., Бородина О.Б., Якимова А.Р.

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Аннотация: Для обеспечения эффективного сгорания любых композиций необходимо знать механизм и закономерности процессов, протекающих во время горения гетерогенной системы. При горении пиротехнического состава, прежде чем образуются конечные продукты сгорания, в исходных веществах протекают ряд сложных последовательных физико-химических процессов и рассматривать процесс химического превращения необходимо в совокупности.

Ключевые слова: гетерогенная система, дисперсионное приготовление, фазовый анализ

PHYSICO-CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN COMPOSITIONS OBTAINED BY WATER-SUSPENSION TECHNOLOGY

Vybornov S.A., Abrarova L.M., Borodina O.B., Yakimova A.R.

Kazan National Research Technological University

Abstract: To ensure effective combustion of any compositions, it is necessary to know the mechanism and patterns of the processes occurring during the combustion of a heterogeneous system. Gorenje During the gorenje of pyrotechnic composition, before the final products of combustion are formed, a number of complex sequential physico-chemical processes take place in the starting materials and it is necessary to consider the process of chemical transformation in its entirety.

Keywords: heterogeneous system, dispersion preparation, phase analysis

Для обеспечения эффективного сгорания любых энергонасыщенных композиций необходимо знать механизм и закономерности процессов, протекающих во время горения гетерогенной системы, где одно из основных влияний оказывает технология изготовления. На основании анализа многочисленных исследований.

М.М. Арш предложил схему горения металлсодержащих энергонасыщенных составов. В этой схеме автор исходит из многократно установленного факта, что при горении таких составов в конденсированной фазе протекают суммарно-экзотермические процессы, которые являются определяющими для горения. Однако химическая часть взаимодействия компонентов между собой как при нормальных условиях, так и при различных нагружениях температурного и динамического характера изучена поверхностно и оставляет открытыми ряд вопросов, требующих детального рассмотрения.

Приготовление гранул дисперсионным методом основано на подготовке дисперсной фазы непосредственно в дисперсионной среде, который пригоден для приготовления гомогенных систем, например, плавких материалов, растворов полимерных систем без добавок различных порошкообразных материалов или при небольшом их содержании. Дисперсионный способ является единственно возможным для гранулирования гетерогенных композиций.

В работе были использованы компоненты с сильно различающейся полярностью, что способствовало лучшему адсорбированию фтор полимера на частицы состава. Изменение технологии приготовления составов, не изменяя рецептур сильно повлияло на специальные характеристики горения. В связи с чем исследовали состав термитного типа, приготовленного традиционным способом путем смешения и гранулированием по водно-дисперсионной технологии.

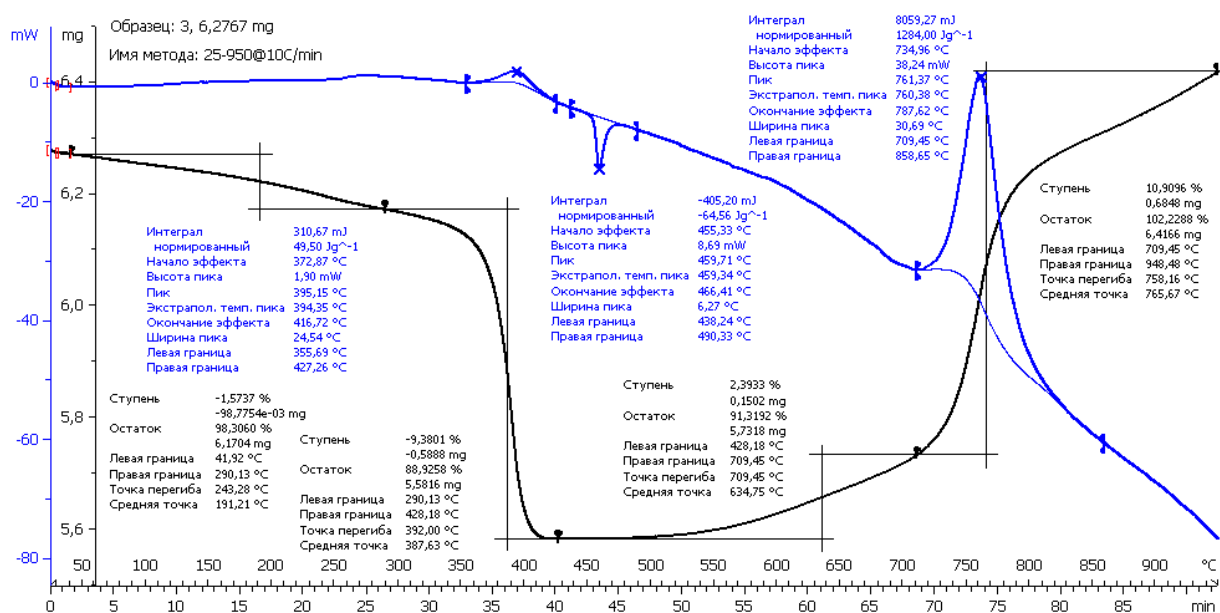


Рис. 2. Термограмма пиротехнического состава на основе термита

При горении композиции, прежде чем образуются конечные продукты сгорания, в исходных веществах протекают ряд сложных последовательных физико-химических процессов и рассматривать процесс химического превращения необходимо в совокупности. Для изучения физико-химических превращений составах на основе термита при высокотемпературных воздействиях был проведен ряд экспериментов на дифференциальном сканирующем калориметре. Образцы состава помещались в калориметр с программируемой скоростью нагрева 10 град/мин до температуры 900 °C. На рис. 2 представлены результаты испытаний.

В ходе анализа кривой термограммы для состава было выявлено наличие трех температурных пиков: два с экзотермическим (температурные пики при 395 °C и 761 °C)

и один с эндотермическим эффектом (при 460 °С). В ходе нагрева при достижении температуры 373 °С начинается экзотермический процесс (с небольшим пиком) с резкой убылью массы (в интервале температур 350–430 °С). По-видимому, экзотермичность эффекта объясняется одновременным протеканием эндотермического процесса разложения фтор полимера выполняющего роль связующего и экзотермического процесса окисления части образующихся продуктов.

Разложение фтор полимера сопровождается образованием олигомеров и продуктов, среди которых в зависимости от температуры могут быть HCl или HF, а также F₂. При высокотемпературном разложении основную часть продуктов образует сажа.

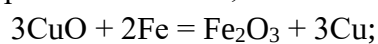
Второй пик (эндотермический) зафиксирован в интервале температур 455–466 °С с медленным возрастанием массы образца, что характерно для процесса плавления сплава алюминия с магнием с последующим медленным окислением его продуктами распада фтор полимера, а также, возможно, кислородом и азотом воздуха.

Оксиды магния и алюминия взаимодействуют с выделяющимися фтористым и хлористым водородом с образованием соответствующих фторидов и хлоридов.

В интервале температур 734–787 °С на кривой можно увидеть третий пик – экзотермическая реакция с резким увеличением массы образца. Вероятнее всего, произошел процесс термического разложения оксида меди по реакции (Тразл = 1100 °С, пик сместился влево, предположительно, за счет присутствия компонента в составе смеси) и бурное окисление металла, выделившимся кислородом:



Оксид меди, выполняющего роль окислителя, также восстанавливается до



При более высоких температурах (выше 790 °С) пиков не наблюдалось, однако по кривой убыли массы (масса образца увеличивается) можно предположить, что идет процесс доокисления металлов.

Процессы, происходящие с железной окалиной, не было возможности зафиксировать термическим методом анализа, так как по литературным данным ее разложение начинается одновременно с плавлением при температуре 1500 °С.

Таблица

Результаты фазового анализа

Вещество	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cu	Вещество	Фториды	Хлориды
Содержание, % масс.	17,08	14,32	68,74	3,48	Содержание, мг/кг	16,4	10,7

Согласно результатам фазового анализа (таблица) по продуктам сгорания, полученным при горении запрессованного образца, основными конденсированными продуктами сгорания являются оксиды магния, алюминия и железа (III), фториды и хлориды, в незначительном количестве медь. Согласно рецептуре состава термитного типа и термодинамическим расчетам присутствие данных компонентов закономерно.

Образование оксидов, фторидов, хлоридов магния и алюминия в продуктах объясняется реакцией окисления сплава продуктами разложения фтор полимера и кислородом воздуха. При нагревании в присутствии воздуха оксид железа (II, III) разлагается до оксида железа (III). Основные превращения при горении разбавляются следующими вторичными реакциями: при контакте с воздухом железо может вновь

окислиться до Fe_3O_4 или прореагировать с оксидом меди CuO , что подтверждает результаты исследования продуктов сгорания методом РФА.

Исследования водных смывов следа продуктов сгорания методами ионной хроматографии и оптической эмиссионной спектроскопии показали наличие катионов магния ($7,32 \text{ мг/дм}^3$), небольшим количеством катионов алюминия ($0,026 \text{ мг/дм}^3$) и меди ($0,016 \text{ мг/дм}^3$), также фторид-анионы ($5,37 \text{ мг/дм}^3$) и хлорид анионы ($4,51 \text{ мг/дм}^3$).

Это исследование говорит о том, что при взаимодействии оксидов магния и алюминия с хлористым водородом образуются растворимые хлориды и фториды соответствующих металлов. Однако, по всей видимости, эти реакции являются вторичными.

Для систем с наполнителем важным фактором является количество наполнителя в полимере, его удельная поверхность, размер частиц, состояние и морфология поверхности частиц. С этой точки зрения полезным и даже необходимым является привлечение положений теорий по реологии и структурообразованию в суспензиях.

Установлено, что между физико-механическими свойствами наполненных полимеров и адгезией полимера к наполнителю имеется взаимосвязь.

Адсорбция полимеров на границе раздела фаз с твердым телом играет важную роль в усиливающем действии наполнителей, адгезии, склеивании и т.п. Адсорбционное взаимодействие является одним из важнейших факторов, определяющих свойства наполненных полимеров. Для понимания свойств систем и нахождения путей их регулирования крайне важно знать структуру адсорбционных слоев в таких гетерогенных полимерных материалах.

Список литературы

1. Мадякин Ф.П. Компоненты и продукты сгорания пиротехнических составов: учебное пособие: в 2 т. / Ф.П. Мадякин, Н.А. Тихонова. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 492 с.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: «Химия», 1975. – 512 с.
3. Никольский Б.П. и др. Справочник химика. Изд-во «Химия», Москва, 1966. – 1072 с.
4. Адгезионная прочность композиционных материалов: учебное пособие / Т.В. Бурдикова, А.М. Коробков, Е.Г. Белов. – Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2018. – 148 с.

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЗОТНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ,
ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НЕТРАДИЦИОННЫХ ОБЛАСТЯХ**

Муллагалиев В.Р., Валишина З.Т., Газизов Б.Т., Хадиев Л.Р.**

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

*ФКП Казанский государственный казенный пороховой завод

Аннотация: Представлены научно-практические подходы создания отечественного высокоазотного нитрата целлюлозы марки СНV с заданными свойствами для нетрадиционных областей применения. Получены и исследованы исходные компоненты, используемые при получении НЦ марки СНV, и продукт, не уступающий по своим физико-химическим свойствам зарубежному аналогу.

Ключевые слова: азотнокислые эфиры целлюлозы, вязкость, фракционный состав измельченного волокна, структура

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF NITRIC ACID ESTERS OF CELLULOSE,
THEIR APPLICATION IN NON-TRADITIONAL AREAS**

Mullagaliev V.R., Valishina Z.T., Gazizov B.T., Khadiev L.R.**

Kazan National Research Technological University

* Kazan State Gunpowder Plant

Abstract: Scientific and practical approaches to the creation of domestic high-nitrogen cellulose nitrate of the CHV brand with specified properties for non-traditional applications are presented. The initial components used in the production of HC of the CHV brand and a product that is not inferior in its physico-chemical properties to its foreign counterpart have been obtained and investigated.

Keywords: cellulose nitric acid esters, viscosity, fractional composition of crushed fiber, structure

Введение

В рамках диверсификации производства спецхимии и создания технологии производства высокоазотных нитратов целлюлозы (НЦ) двойного и гражданского назначения актуальной является задача расширения выпуска различных видов и марок НЦ с улучшенными физико-химическими характеристиками, отвечающими уровню лучших зарубежных стандартов. Актуальность исследования по данной теме подтверждает национальный проект по обеспечению технологического лидерства «Новые материалы и химия» (2025–2030 гг.).

Разработанный нитрат целлюлозы марки СНV создается на основе смешения в определенном соотношении частных партий высокоазотных НЦ и НЦ с содержанием азота 12,4%. Данная марка НЦ применяется для ракетных систем залпового огня, элитного спортивно-охотничьего пороха. В таблице 1 представлена сравнительная характеристика физико-химических свойств НЦ марки СНV с известными отечественными марками и зарубежным аналогом.

**Сравнительная характеристика физико-химических свойств известных марок НЦ,
разработанной марки СНV с зарубежным аналогом.**

Наименование показателя	Известные марки НЦ				Зарубежный аналог
	ВА-1*	1П*	2П*	СНV	Тип HV
Содержание азота, %	13,1	13,1	11,8–12,5	13,2	13,17–13,3
Вязкость, мПа·с	19–60	–	–	57	45–60
Условная вязкость, °Э	–	8÷12	8÷12	–	–
Растворимость сп/эф, %	22	4	96	28,3	28–35
Растворимость в спирте, %	–	–	–	1,3	3
Химическая стойкость, не более, млNO/г	3	3,5	2,5	1,68	2,5
Содержание золы, не более, %	0,5	05	0,5	0,21	0,4
Щелочность, не более, %	0,25	–	–	0,05	0,1
Степень измельчения: объем волокна, не более, мл/10г	–	80	90	95	95
Массовая доля воды, %, не более	3,2	–	–	3,0	4,0
Массовая доля спиртоводной влаги, %	25–33	–	–	31,3	28–32

* - В.И.Гиндич, *Технология пироксилиновых порохов*, Т.1. 1995. – с.11.

Целью данной работы является создание продукта (НЦ) с заданными свойствами, не уступающего зарубежному аналогу путем направленного регулирования физико-химических и структурных характеристик составляющих его компонентов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являются образцы НЦ, полученные в условиях предприятия ФКП «КГКПЗ» на основе специально подобранной хлопковой целлюлозы марки 25 и/или марки 35 (α -целлюлоза – не менее 99,0%, степень кристалличности – не менее 93%), по качественным и структурным показателям отличающейся от промышленной марки ХЦ сорта 2 и 3.

Для получения высококачественного НЦ марки СНV с заданными свойствами и их регулирования был использован комплекс подходов:

- изготовление опытных партий одного из компонентов смесового НЦ марки СНV на базе современного модульного комплекса нитрования;
- контроль за качеством и характером измельчения компонентов создаваемой НЦ марки СНV с помощью усовершенствованного измельчительного агрегата;
- использование качественного совмещенного спиртоводоотжима на непрерывно действующей центрифуге Р-80;

- исследование параметров морфологической структуры новых образцов НЦ методом экспресс-анализа свойств волокна на современном анализаторе типа Metso FS5, необходимых для получения НЦ марки СНV с заданной степенью дисперсности.

Определение молекулярно-массового распределения НЦ методом гелепроникающей хроматографии проводилось на жидкостном хроматографе «Стайер» (хроматографическая колонка – Phenogel с размерами 300×7,8 мм, диапазон молекулярных масс 10000–1000000, размер пор – 105Å). Колонка калибруется по полистирольным монодисперсным стандартам (производства Polymer Standards Service, США). В качестве подвижной фазы используется ТГФ марки х.ч.

Значения характеристической вязкости $[\eta]$ изученных растворов НЦ определяли из вискозиметрических измерений разбавленных ацетоновых растворах на вискозиметре ВПЖ-3 с диаметром капилляра $0,56 \pm 0,02$ мм. ИК–спектры образцов НЦ снимали на ИК-Фурье спектрометре инфракрасный (исследовательская модель Nicolet IS 10) в виде прессованного волокна с KBr.

Величину удельной поверхности рассчитывали методом БЭТ на приборе «Сорби» фирмы ЗАО «МЕТА». Термические характеристики образцов НЦ были получены методом термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Физико-химические анализы изученных образцов проводились по стандартным методам и методикам.

Обсуждение результатов

Полученный продукт НЦ марки СНV отличается более развитой пористой структурой, нежели известные марки (табл. 2).

Следует отметить, что полученные образцы НЦ в качестве компонентов получаемого НЦ марки СНV отличаются от известной марки НЦ более однородным фракционным составом по длине волокна и по своей структуре (табл. 2), но величина характеристической вязкости ацетоновых растворов изученных образцов НЦ изменяется от 3,20 до 6,64, что видимо связано наличием молекулярной неоднородности.

Таблица 2

Структурные свойства компонентов и самого образца НЦ марки СНV в сравнении с известной маркой НЦ

Образец НЦ №	Содержание азота, %	Вязкость, $[\eta]$ 100 мл/г	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	Коэффициент неоднородности по длине волокна	$S_{уд}, м^2/г$
Образец № 1П-1	13,36	5,48	139	666	4,8	1,22	10,2
Образец № 1П-2	13,3	4,31	177	623	3,5	1,35	7,8
Образец № 2П-1	12,4	6,64	190	872	4,6	1,18	5,41
Образец № 2П-2	12,4	3,2	173	655	3,8	1,08	6,5
Образец № 1П-3	13,34	5,74	198	698	3,5	1,35	6,4
Отечественный аналог НЦ марки СНV	13,20	5,9	187	599	3,2	1,26	7,3
Известная марка НЦ	13,20	4,7	140	678	6,9	0,79	5,4

Наиболее узким распределением ММР характеризуются образцы №1П-2 и №2П-2 в сравнении с известной маркой НЦ, полученным на базовой технологии: $M_w/M_n = 3,5-3,8$ и $4,9$ соответственно.

Вязкостные характеристики и ММР изученных образцов НЦ (компонентов смесового НЦ) формируются окончательно после измельчения и повторного переизмельчения по схеме ДМК-ДМК и/или МД-ДМК, где происходят структурные и частично деструктивные процессы в щелочной среде за счет изменения фракционного состава волокна и изменения капиллярно-пористой структуры волокна. Об этом свидетельствуют данные ММР изученных образцов НЦ после переизмельчения в сравнении с известным образцом (табл. 2).

НЦ марки СНV отличается повышенной термостойкостью, нежели известные марки НЦ: начало разложения $196,16\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $195,12\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно.

Выводы

1. Предложен способ и разработана технология изготовления отечественного аналога НЦ марки СНV на основе высококачественной хлопковой целлюлозы на уровне качества лучших зарубежных аналогов, адаптированной к модернизированной технологической линии производства на базе одного из предприятий специальной химии;

2. Высококачественный отечественный аналог НЦ марки СНV характеризуется с заданными узкими интервалами значений содержания азота ($13,17-13,30\%$), показателем динамической вязкости ($45-60\text{ мПа}\cdot\text{с}$), степенью дисперсности – не более 95 мл/10г ; содержанием воды – не более 3% масс.; отличается большей молекулярной однородностью (коэффициент полидисперсности – $3,2$), а также однородностью по длине волокна, более развитой пористой структурой в равнении с известными марками нитратов целлюлозы.

Список литературы

1. Косточко А.В., Валишина З.Т., Шипина О.Т. Структурно-химические аспекты формирования свойств азотнокислых эфиров целлюлозы // Пластические массы. – 2011. – № 11. – С. 56–61.

2. Валишина З.Т., Матухин Е.Л., Ибушева Р.А., Хакимзянова Р.И., Косточко А.В. Комплексная система аналитического контроля качества исходного сырья для оперативного управления производством нитратов целлюлозы // Вестник Казанского технологического университета. – 2018. – № 12. – Т. 21. – С. 46–51.

3. Валишина З.Т., Храпковский Г., Мингазова В.К., Косточко А.В. Химическая стойкость нитратов целлюлозы и композитов на их основе / Казан. нац. исслед. технол. ун-т. Казань : Изд-во КНИТУ, 2021. – 254с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИСКРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА СПЕЦИАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ

Якимова А. Р., Бородина О. Б., Выборнов С. А.

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Аннотация: На сегодняшний день искристо-форсовые составы (ИФС) активно используются при проведении различных праздничных мероприятий. В рамках данной работы было проведено исследование, направленное на создание универсальной основы для ИФС и сравнение эффективности двух основных искрообразователей (ИО). При испытании, образцы продемонстрировали значительную разницу в высоте форса, что объясняется различными характеристиками оксидных пленок ИО.

Ключевые слова: искрообразователь, искристо-форсовый состав, горение, оксидная пленка

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SPARK GENERATORS ON A SPECIAL EFFECT

Yakimova A. R., Borodina O. B., Vybornov S. A.

Kazan National Research Technological University

Abstract: To date, spark-force compositions are actively used during various festive events. As part of this work, a study was conducted aimed at creating a universal basis for a spark-force composition and comparing the effectiveness of two main spark generators. During testing, the samples showed a significant difference in the height of the force, which is explained by the different characteristics of the oxide coatings of the spark generators.

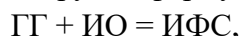
Keywords: spark generator, spark-force composition, burning, oxide coating

На сегодняшний день искристо-форсовые составы широко применяются на каких-либо праздничных событиях. Самые первые фейерверочные составы были искристо-форсовые (ИФС). Они создавались путем введения в дымный порох или его производные крупного древесного угля или чугуновой дробы.

ИФС называют пиротехнические смеси, горение которых сопровождается образованием газов и выбросом искр.

В общем случае искристые составы содержат термическую газообразующую основу и искрообразователь. Термическая основа служит источником газов, производящих работу по выталкиванию искр из зоны пламени, а также осуществляет первичный нагрев искр. Термическая основа может быть весьма разнообразной по составу – от обычной пороховой мякоти до быстрогорящих цветопламенных составов и баллиститных основ [1].

Данное описание можно привести к грубой формуле создания ИФС:



где ГГ – газогенерирующий состав, ИО – искрообразователь.

В работе проведено исследование по созданию универсальной основы для искристо-форсового состава и сравнение работоспособности двух основных искрообразователей.

Одним из универсальных и перспективных окислителей для разработки рецептур являются нитраты и перхлораты щелочных металлов.

Проанализировав существующие пиротехнические составы с горючими (идитол, эпоксидные смолы, уголь, металлы, каучуки, полиэфирные смолы), самой эффективной оказалась двойная смесь нитрата щелочного металла с идитолом. Кроме того, для обеспечения движущей силы ИО добавляют легко возгораемое органическое горючее, например – уротропин, которое предназначено как для повышения энергетики состава, а также как дополнительный порообразователь.

Таблица 1

Характеристики искрообразователей

А.е.м.	Температура, °С			Оксид металла	Температура, °С	
	плавления	кипения	воспламенения		плавления	кипения
Нерастворимый оксид						
27	660	2500	1000	Al ₂ O ₃	2050	3527
Растворимый оксид						
47	1677	3277	300	TiO ₂	1855	4227

В качестве ИО желательно использовать металлы, сгорающие в кинетическом режиме. Данный механизм горения характерен для порошков металла с относительной атомной массой 27 а.е.м. (прочная оксидная пленка, покрывающая частицу металла, не позволяет ему испариться и создает эффект разрывающихся звездочек), а также 47 а.е.м. (в процессе горения частицы сильно агломерируются, что делает искры очень крупными). Характеристики выбранных искрообразователей представлены в табл. 1.

Выбрав компоненты и их процентное содержание в смеси, рассчитали термодинамические характеристики предлагаемых составов (табл. 2).

Таблица 2

Термодинамические характеристики предлагаемых ИФС

№	Компонентный состав	$T_{см},$ К	$C_{см},$ кДж/кг*К	$Q_{см},$ кДж/кг	$Z_{кф}$	$V_{гф},$ л/кг
1	Нитрат щелочного металла	2214	1,31	2900	0,39	3990
	Идитол					
	Уротропин					
	27					
2	Нитрат щелочного металла	2166	1,23	2664	0,54	3657
	Идитол					
	Уротропин					
	47					

Примечание: * - конденсированные продукты сгорания.

При экспериментальных исследованиях оба образца показали наличие большого содержания дыма при горении и сильно отличающуюся высоту форта (рис. 1).

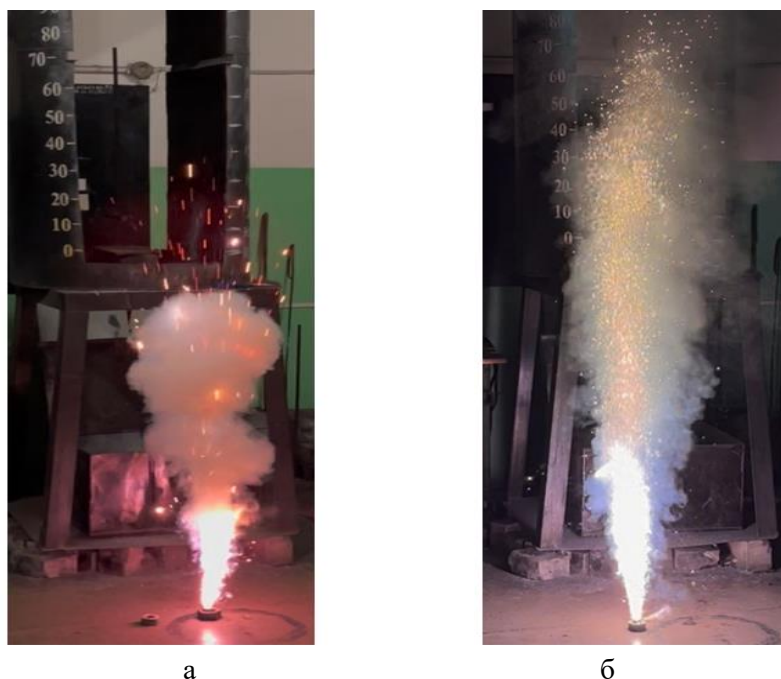


Рис. 2 – Горение ИФС а - искрообразователь 27; б – искрообразователь 47

Поведение искрообразующей способности составов объясняется свойствами оксидной пленки. Температура плавления металла с 27 а.е.м. намного ниже температуры плавления его оксидной пленки, в связи с чем, можно сделать вывод, что горение металла происходит внутри термической основы до его выталкивания газами. Наблюдается частичное диффузионное горение металла, когда температура горения состава выше температуры кипения металла: кипящий внутри нерастворимого оксида металл разрывает частицу на мелкие осколки, которые успевают прогреться до образования оксида, испаряют и сгорают в паровой фазе. Вследствие этого азот, который напрямую участвует в газификации ИО полностью взаимодействует с металлом образуя AlN в конденсированном виде (рис. 2, а).

Температура плавления оксидной пленки металла с 47 а.е.м. ниже оксидной пленки металла с 27 а.е.м, но температура плавления металла с 47 а.е.м. намного выше металла с 27 а.е.м, что свидетельствует о начале инициирования титана термической основой и действию его в процессе полета. Оксидная пленка металла с 47 а.е.м. с высокой температурой кипения служит щитом в термитной основе, в связи с чем, в продуктах сгорания наблюдается свободное образование азота, который создает движущую силу для эффективного действия металла с 47 а.е.м. (рис. 2, б).

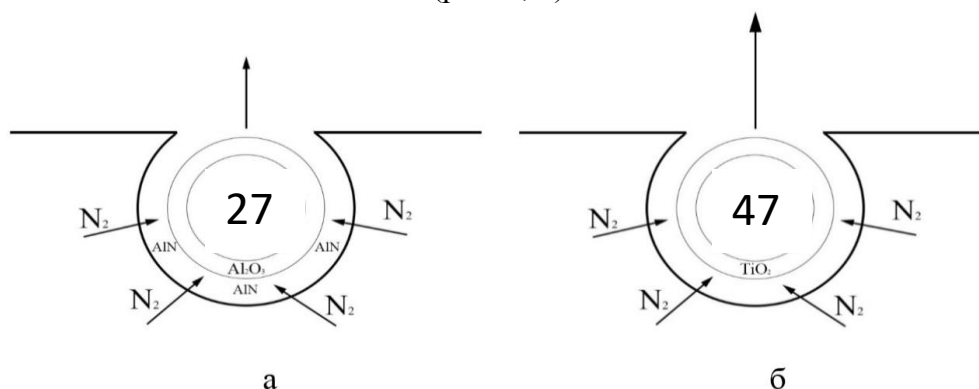


Рис. 3. Горение частиц ИО
а - горение частицы металла с 27 а.е.м; б - горение частицы металла с 47 а.е.м

Таким образом, в работе было проведено исследование, направленное на создание универсальной основы для ИФС и сравнение эффективности двух основных ИО. При испытании оба образца показали наличие большого содержания дыма при горении и сильно отличающуюся высоту фора, объясняемая различными свойствами оксидных пленок ИО.

По результатам эксперимента, лучшей рецептурой является композиция с металлом с 47 а.е.м:

- 1) столб фора образца в 2 раза больше, чем металла с 27 а.е.м;
- 2) большое количество искр;
- 3) меньше дыма, чем в рецептуре металла с 27 а.е.м;
- 4) состав горел дольше.

В дальнейшем продолжается создание универсальной рецептуры по компонентному составу, а также исследование поведения горения других искрообразователей.

Список литературы

1. Мельников В.Э. Современная пиротехника. – М.:2014. – 480 с.
2. Абдуллин И.А. Гражданская пиротехника: учебное пособие / И.А. Абдуллин [и др.]; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2013. – 340 с.

УДК 547.458.68:547+620.172.2

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРАЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЁНОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИТРАТАМИ β - И γ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ

Бороздин И.А., Лукьянова А.А., Ворожейкин М.И., Даровских А.В., Михайлов Ю.М.
ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка

Аннотация: Проведено исследование образцов нитрацеллюлозных пленок с использованием разрывной машины. Найдено, что добавление нитратов циклодекстринов в количестве не более 5% положительно влияет на прочность пленок, что позволяет сделать вывод о перспективности их использования в качестве модифицирующих добавок для улучшения физико-механических свойств нитратцеллюлозных материалов.

Ключевые слова: нитрат целлюлозы, нитраты циклодекстринов, физико-механические характеристики

SYNTHESIS AND STUDY OF NITROCELLULOSE FILMS MODIFIED BY β - AND γ -CYCLODEXTRIN NITRATES

Borozdin I.A., Lukyanova A.A., Vorozheykin M.I., Darovskikh A.V., Mikhailov Yu.M.
FRC for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka

Abstract: The study of film samples using a tensile testing machine revealed a dependence of film strength on the content of cyclodextrin nitrates. It was found that the addition of CDNs in an amount of no more than 2.5–5% positively affects the strength of the films. This allows us to conclude that the use of cyclodextrin nitrates as modifying additives is promising for improving the properties of nitrocellulose materials.

Keywords: nitrocellulose, cyclodextrin nitrates, physico-mechanical properties.

Нитраты целлюлозы (НЦ) – основной компонент порохов и твёрдых ракетных топлив. В чистом виде нитратцеллюлозные плёнки (НЦ-плёнки) прочны, но хрупки, что ограничивает их применение. Добавление пластификатора повышает эластичность, но снижает прочность и может привести к «выпотеванию» пластификатора из плёнки, а модификаторы физико-механических свойств нитратцеллюлозных плёнок ухудшают энергетические свойства готового продукта. Вместе с тем, известны такие соединения как нитраты циклодекстринов (НЦД) – природные олигосахариды, состоящие из глюкопиранозных звеньев. По своим взрывчатым свойствам НЦД аналогичны нитратам целлюлозы.

С научной и практической точек зрения большой интерес представляет установление возможности использования НЦД в качестве модификатора физико-механических и энергетических свойств НЦ-плёнок. На рис. 1 представлена схема внедрения НЦД в матрицу НЦ.

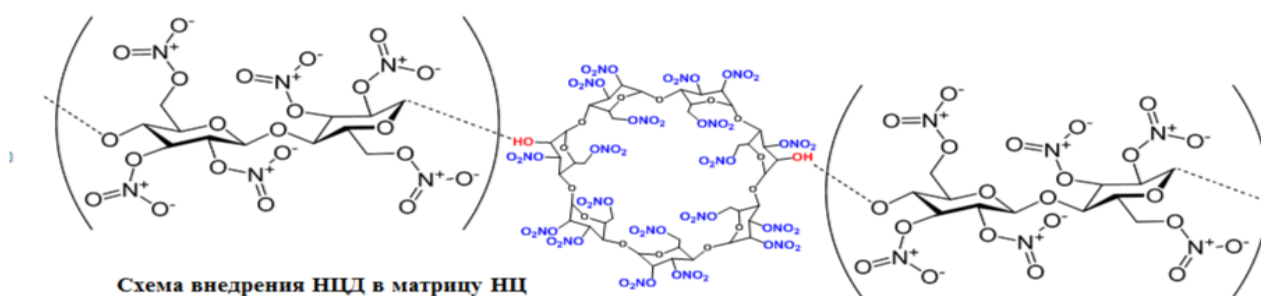


Рис. 1. Схема внедрения НЦД в матрицу НЦ

Объектами исследования в данной работе являлись нитраты β - и γ -циклодекстринов с различной степенью замещения гидроксильных групп на нитратные, которые были синтезированы по методике, представленной в [1].

Для получения пленок готовился 10% раствор в 646 растворителе [2] с различными соотношениями штатного НЦ и исследуемых НЦД. Лак наносили на подложки из фторопласта с помощью многодиапазонного щелевого аппликатора.

После высыхания пленки снимали с подложки и нарезали специальным ножом на лопатки для испытаний на разрывной машине. Вырубленные лопатки соответствовали ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012).

Найдено, что НЦД совмещается с НЦ с образованием однородных пленок (рис. 2).



Рис. 2. Пленка на фторопластовой подложке

Установлено, что введение до 5% НЦД в состав полимерной матрицы приводит к возрастанию прочности материала. Так, на рис. 3 представлены зависимости деформации, разрывной прочности и модуля упругости от количества НЦД в системе.

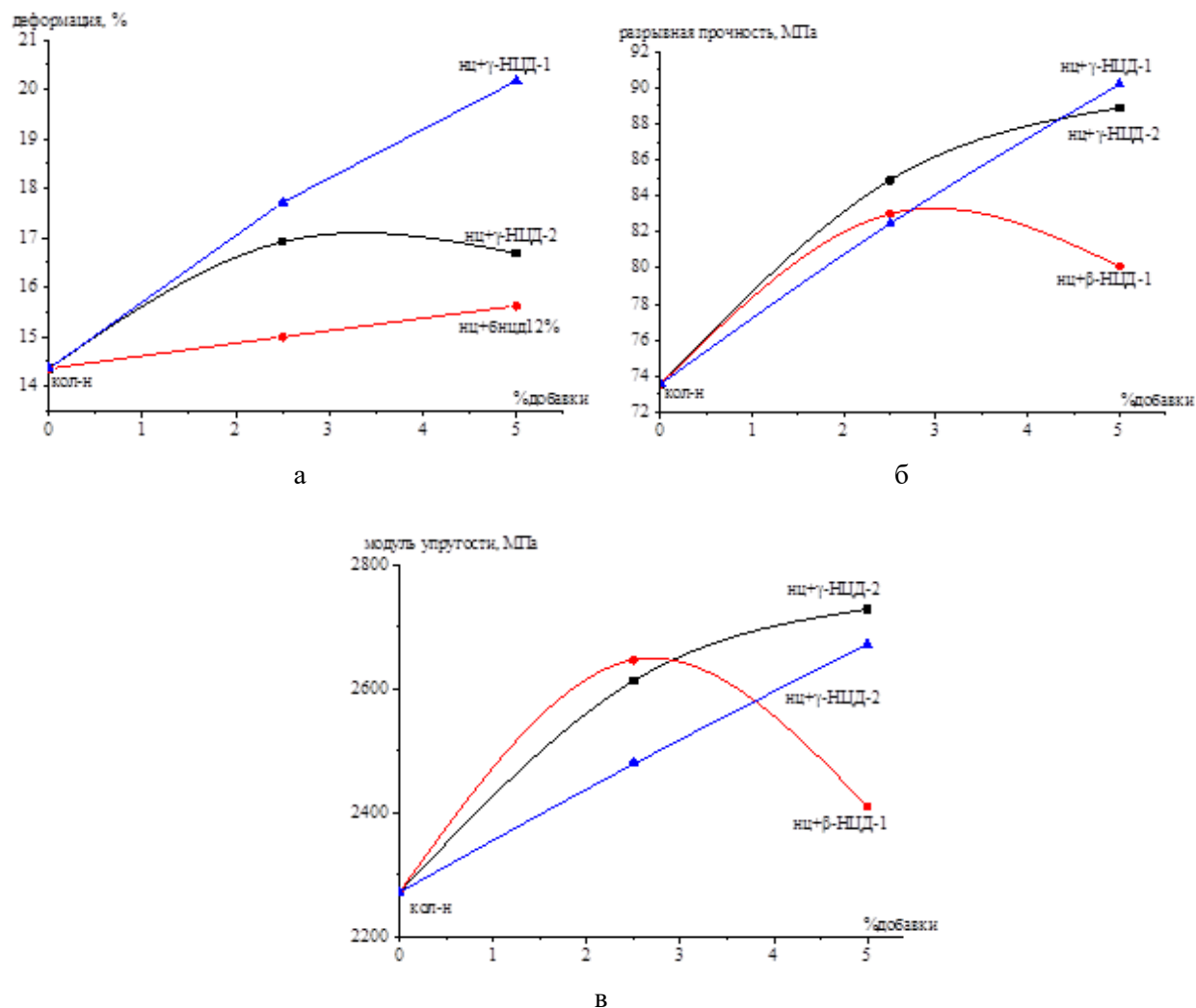


Рис. 3. – Графики зависимости деформации (А), разрывной прочности (Б) и модуля упругости (В) от % добавки в системах: кол-н: β-НЦД-1; кол-н : γ-НЦД-1; кол-н: γ-НЦД-2

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН в рамках выполнения государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН № 124020100045-5.

Список литературы

1. Михайлов Ю.М., Романова Л.Б., Тарасов А.Е., Рахимова М.А., Даровских А.В., Барина Л.С. Исследование процесса получения нитратов циклодекстринов // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, № 7. – С. 1049–1054.
2. ГОСТ 646-84. Хлорбензол технический. Технические условия. – Введ. 1986-01-01. – М.: Стандартинформ, 1984. – 10 с.

**О ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕИМУЩЕСТВАХ СОЛЬВАТОТЕРМИЧЕСКОЙ
МОДИФИКАЦИИ НАНОРАЗМЕРНЫМ ОКСИДОМ МЕДИ (II)
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ**

Жуков Е.Е., Ильясов С.Г.

ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения
РАН (ИПХЭТ СО РАН)

Аннотация: В работе представлены результаты исследований о влиянии сольватотермической обработки поверхностей неорганических окислителей наноразмерным оксидом меди (II) на технологические свойства. Показано, что модификация позволяет снизить их гигроскопичность и слеживаемость, а также исключить проблемы с равномерным перемешиванием смесей компонентов разных фракций.

Ключевые слова: наночастицы, оксид меди (II), модификация поверхностей, сольватотермолиз, пиротехнические составы

**ON THE TECHNOLOGICAL ADVANTAGES OF SOLVOTHERMAL MODIFICATION
OF INORGANIC OXIDIZERS WITH NANO-SIZED COPPER (II) OXIDE
FOR PYROTECHNIC COMPOSITIONS**

Zhukov E.E., Il'yasov S.G.

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the
Russian Academy of Sciences

Abstract: The paper presents the study results on how the solvothermal surface treatment of inorganic oxidizer with nano-sized copper (II) oxide influences the technological properties. This modification is shown to reduce their hygroscopicity and caking, as well as eliminate problems with the homogeneous mixing of mixed constituents of different fractions.

Keywords: nanoparticles, copper (II) oxide, surface modification, solvothermal treatment, pyrotechnic compositions

Введение

Модифицирование веществ является одним из видов изменения их свойств. Введением небольших количеств добавок можно регулировать (или корректировать) различные характеристики вещества, что в свою очередь влияет на эксплуатационные и технологические свойства.

Технологические свойства веществ особенно важны на этапе изготовления продукции, ведь от них зависит не только качество, но и затраченные ресурсы (материальные, трудовые).

При производстве энергонасыщенных материалов, включающих в свою рецептуру порошкообразные компоненты, важным свойством является отсутствие слеживаемости порошков при хранении. Слеживаемость материалов зависит от многих факторов, однако одним из наиболее распространенных является гигроскопичность веществ. При хранении происходят перепады температуры и влажности, которое приводит к массообмену влаги между кристаллами и окружающей средой с образованием кристаллических мостиков (одной из причин слеживаемости) [1].

Для решения данных проблем нами было предложено использовать реакцию сольватотермического разложения медьсодержащих солей динитромачевины (ДНМ) для модификации поверхностей порошкообразных веществ (металлы, неметаллы, органические и неорганические соли) наноразмерным оксидом меди (II). В работе представлены исследования по влиянию сольватотермической обработки веществ наиболее подверженных слёживаемости и набору влаги – неорганических окислителей.

Актуальность

Повышение технологических свойств без использования дорогого оборудования при изготовлении различных энергонасыщенных систем позволяет не только повысить качество получаемой продукции, но и снизить расходы на стадиях сушки и измельчения компонентов подвергшихся слёживаемости и поглощению влаги из воздуха.

Значимость работы

Представленное решение введения наноразмерных частиц позволяет использовать модифицированные компоненты в создании или корректировке разнообразных энергонасыщенных систем. Предложенная методика не только повышает технологические характеристики (стойкость к влажности и слёживаемости), но и позволяет получать энергонасыщенные материалы с улучшенными эксплуатационными показателями.

Методическая и экспериментальная часть

В качестве исследуемых образцов нами использовались широко применяемые в пиротехнике окислители перхлорат калия (ХЧ, ГОСТ 4217-77) и нитрат калия (ХЧ, ТУ 6-09-3801-76). Формирование пленки из наноразмерного оксида меди на поверхности кристаллов происходит в процессе разложения медьсодержащей соли ДНМ в растворе высококипящих растворителей. Методика модификации приведена в работе [2]. Определение стойкости образцов к влаге производили в соответствии с ГОСТ при температуре 25 °С при относительной влажности 97% [3] в течение 7 суток. Слёживаемость определяли по степени сыпучести порошков по методике [4]. Для имитации массообменного процесса влаги с поверхности кристаллов были произведены циклические воздействия «увлажнение–сушка», используя эксикатор с установленной влажностью 97% и сушильный шкаф при температуре 105±2 °С.

Результаты

В результате сольватотермического разложения солей меди ДНМ в присутствии выбранных окислителей создается тонкая пленка наноразмерного оксида меди на поверхности кристаллов, при избытке оксида меди происходит их агломерация. Изображение поверхности исходного кристалла и подвергнувшегося обработке на примере нитрата калия представлено на рис. 1.

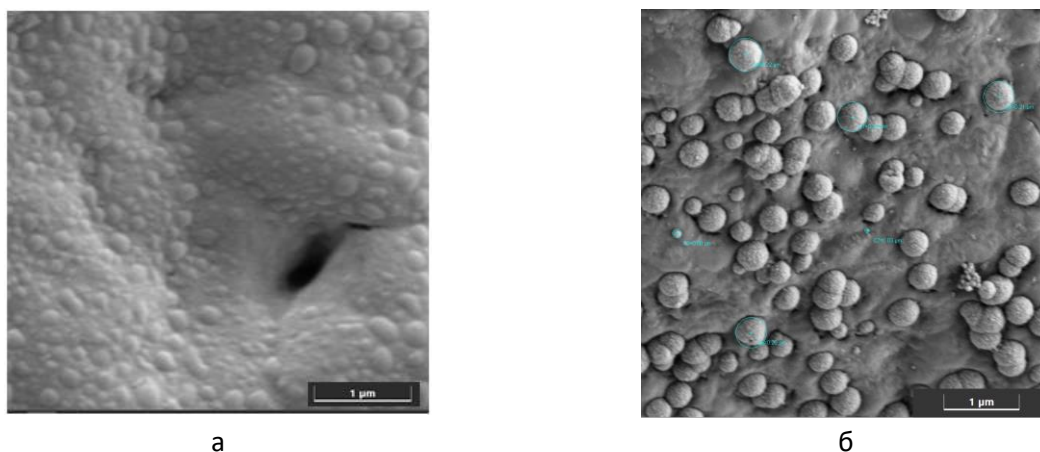


Рис. 1. Поверхность кристаллов нитрата калия (а) исходного и (б) после обработки

Модификация поверхностей окислителей привело к изменениям ряда других свойств. Так проведенные исследования по оценке поглощения влаги из атмосферы показали, что сольватотермическая обработка позволяет снизить данный показатель у нитрата калия на 0,172%, а у перхлората калия на 0,004%.

Такая обработка поверхности кристаллов позволяет уменьшить количество кристаллических мостиков. О снижении слёживаемости можно судить по степени сыпучести. Проведенные эксперименты показали, что нанесенная на поверхность кристаллов окислителей пленка из $n\text{-CuO}$ позволяет снизить данный показатель даже при циклических воздействиях «увлажнение–сушка». Было отмечено, что обработка поверхностей позволила повысить степени сыпучести нитрата калия на 61,27%, а перхлората калия на 25,54 %

Отдельно следует отметить, что с уменьшением размера кристаллов (< 63 мкм) нитрата калия увеличивается его слёживаемость. Подготовленный образец нитрата калия после сушки и просеивания через сито неспособен к сыпучести, образуя комочки. Однако, покрытие наноразмерным оксидом меди устраняет данные недостатки и придает сыпучесть материалу даже при размере кристаллов менее 40 мкм.

Покрытые наноразмерным CuO компоненты в смесях порошков показали отсутствие пыления наноматериала, а также снижение времени смешения для достижения равномерного распределения компонентов (наноразмерных порошков в среде микронных). Кроме того, мы наблюдаем возрастание плотности образцов по сравнению с исходными, что свидетельствует о наличии $n\text{-CuO}$ на поверхности кристаллов [5].

В виду того, что вещество для покрытия окислителей (CuO) является широко известным катализатором горения, проведенная модификация влияет и на эксплуатационные характеристики.

Более ранние исследования показали, что пиротехнические составы с введенным таким способом $n\text{-CuO}$ обладают большей каталитической активностью, чем системы, в которых $n\text{-CuO}$ был введен путем механического смешения [2, 6].

Заключение

Исследования показали ряд технологических преимуществ окислителей, подвергнутых сольватотермической модификации, в сравнении с исходными порошками нитрата и перхлората калия. Было установлено, что данная обработка позволила увеличить их стойкость к влаге, а также придать порошкам антислёживающий эффект, в том числе мелкодисперсным порошкам. Дополнительным преимуществом такой модификации поверхностей порошков является влияние на эксплуатационные характеристики (изменение скорости горения), что может быть использовано при создании новых композиций или модернизации уже имеющихся.

Работа выполнена в рамках базовой тематики рег. № 124021200029-1 (FUFЕ-2024-0007) и при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Список литературы

1. Терещенко, А.Г. Гигроскопичность и слёживаемость растворимых веществ: монография / А.Г. Терещенко ; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – Томск : Изд-во ТПУ, 2011. – 77 с.

2. Жуков Е.Е. Влияние способа сольватотермической модификации поверхности компонентов пиротехнических составов наноразмерным оксидом меди (II) на изменение скорости горения / Е.Е. Жуков, С.Г. Ильясов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2022. – № 5. – С. 102–107.
3. ГОСТ 24816-2014 Материалы строительные. Метод определения равновесной сорбционной влажности. – 2015-01-07. – М.: Стандартинформ, 2019. – 7 с.
4. ОФС.1.4.2.0016.15 Степень сыпучести порошков. – 2023. – М.: Государственная фармакопея Российской Федерации XV издания, 2023. – 7 с.
5. Ильясов С.Г. Влияние нанooksида меди на свойства нитрата калия / С.Г. Ильясов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2024. – № 6. – С. 377–382.
6. Жуков Е.Е. Сольватотермолиз как способ модификации компонентов пиротехнических составов / Е.Е. Жуков, И.В. Казанцев, С.Г. Ильясов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2020. – № 6. – С. 112–117.

УДК 547.791.8

**РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПО РЕАКЦИИ
АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ
1,7-ДИ(2-ПРОПИН-1-ИЛОКСИ)-2,4,6-ТРИНИТРО-2,4,6-АЗАГЕПТАНА**

Малкина Д.А., Назарова А.А., Шереметев А.Б.

Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

Аннотация: Исследован полимеризационный процесс, основанный на реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения между диазидными и диацетиленовыми сомономерами, включающими эксплозофорные группы. Показано, что изменение условий проведения реакции (температура, время, растворитель, катализатор и др.) позволяет менять свойства целевых полимеров.

Ключевые слова: нитраминаы, дипропаргильовые эфиры, диазиды, азид-алкиновое диполярное циклоприсоединение, энергоеккие полимеры

**DEVELOPMENT OF APPROACHES FOR THE PREPARATION OF POLYMERS BY
THE AZIDE-ALKYNE CYCLOADDITION REACTION FROM 1,7-DI(2-PROPENE-1-
ILOXY)-2,4,6-TRINITRO-2,4,6-AZAHHEPTAN**

Malkina D.A., Nazarova A.A., Sheremetev A.B.

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS

Abstract: The polymerization process based on the reaction of 1,3-dipolar cycloaddition between diazide and diacetylene comonomers, bearing explosophoric groups, have been investigated. It has been shown that varying the reaction conditions (temperature, time, solvent, catalyst, etc.) make it possible to change the properties of the target polymers.

Keywords: nitramines, propargyl esters, diazides, azide-alkyne dipolar cycloaddition, energetic polymers

Энергоеккие полимеры представляют потенциалный интерес в качестве компонентов активных связующих для различных энергоекких материалов. Имеющиеся

энергонасыщенные полимеры либо обладают отрицательными энтальпиями образования, либо почти не содержат активного кислорода. Полимеры, которые обладали бы как положительными энтальпиями образования, так и приемлемым кислородным балансом, практически не известны.

Цель нашей работы – разработка методов синтез полимеров, обогащенных кислородом и высокоэнтальпийными фрагментами. В основу метода положена реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения, приводящая к формированию полимерной цепи, между двумя энергоемкими сомономерами – дипропаргильовым эфиром и диазидами.

Недавно нами синтезированы диацетиленовые нитраминомономеры пригодные для 1,3-диполярные циклоприсоединения [1, 2]. Один из них – дипропаргильовый эфир с тремя нитраминогруппами **C2**, использован в настоящей работе. В качестве диазидных сомономеров использовали 1,5-диазидо-3-нитро-3-азапентан **Z1** и 3,4-бис(азидометил)фуразан **Z6**.

Исследовано два способа получения полимеров: (i) через термическое циклоприсоединение [3, 4], в отсутствие растворителя и катализатора, и (ii) каталитический процесс, протекающий в растворителе (ДМФА, ГЛИМ, MeCN и др.) в присутствии Cu(I). Схема 1 демонстрирует полимеризацию реакцию по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения между двумя сомономерами – диацетиленом **C2** и диазида **Z1**.

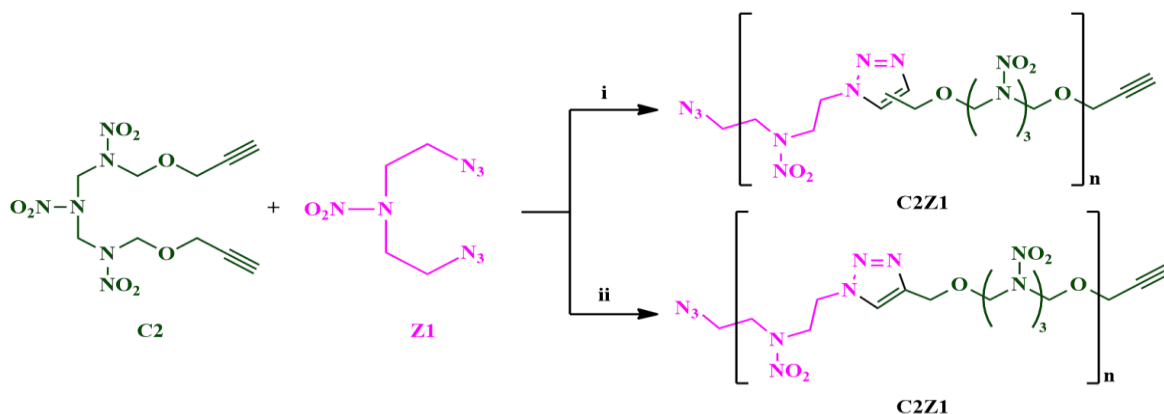


Схема 1. Реагенты и условия: (i) реакция в массе, 20–140 °C, до 400 ч; (ii) CuSO₄, аскорбат натрия, растворитель, 20–80 °C, до 9–24 ч

В результате проведенных исследований были выявлены преимущества и недостатки указанных методов.

При термической полимеризации (i) обнаружено, что при каждой температуре имеется предел нарастания молекулярной масс; например, при 80 °C через 140 ч для полимера **C2Z1** M_w составляла 9000 г/моль, а через 280 ч его молекулярная масса увеличилась лишь до 9100 г/моль. Более существенное влияние оказывает температура выдержки. Так, прогрев полимера **C2Z1** с M_w 9000 г/моль в течение 2 ч при 140 °C позволяет повысить M_w до 31000 г/моль. Преимуществом термической полимеризации является отсутствие необходимости очистки полимера, не требуются растворители и не образуются какие-либо отходы. При реакции исходных сомономеров все атомы, из которых они состоят, встраиваются в образующийся полимер.

Каталитическая полимеризация (ii) осуществляется в растворителе (ДМФА, ГЛИМ, MeCN и др.) в присутствии каталитической системы, содержащей Cu(I). Так, сомомеры **C2** и **Z1** в ДМФА в присутствии Cu(I) за 9 ч при комнатной температуре дают полимер **C2Z1**, M_w которого составляла 22000 г/моль, а в среде MeCN в течение 9 ч при 80 °C она достигла 70000 г/моль. То есть каталитический подход обеспечивает получение более

высокомолекулярных полимеров. При таком подходе, однако, требуется очистка полимера от остатков растворителя и катализатора.

Исследована также возможность влияния на свойства полимера частичным изменением его структуры.

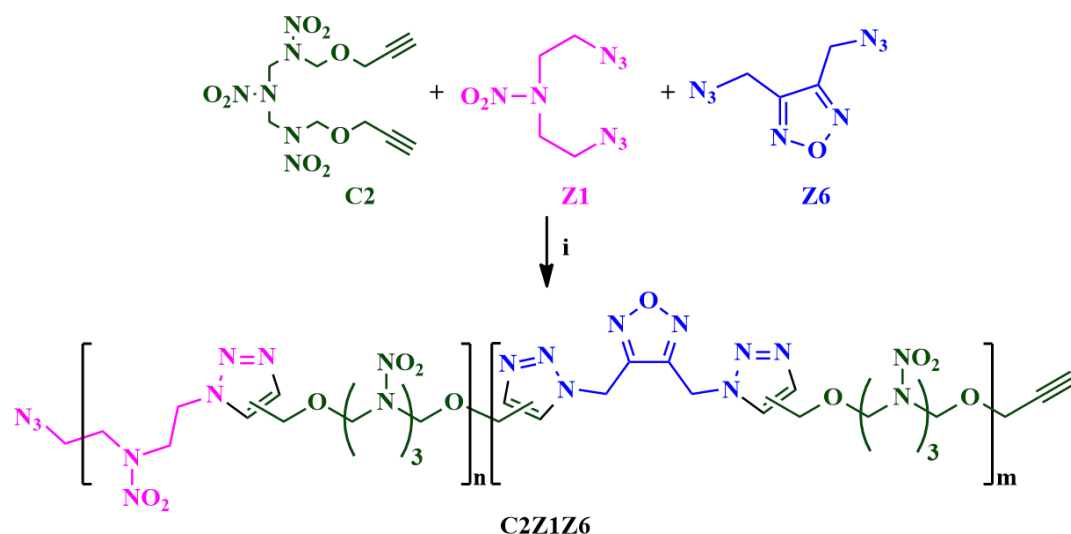


Схема 2. Реагенты и условия: (i) реакция в массе, 20–140 °С, до 400 ч

Для этого исследована возможность синтеза трехкомпонентных полимеров, используя три сомономер – дипропаргильовый эфир **C2** и смесь диазидов **Z1** и **Z6**, взятых в различном соотношении (25/75, 50/50 и 75/25). Как показано на схеме 2 такой подход позволяет получать полимеры **C2Z1Z6** разного состава.

Проведено комплексное исследование физико-химических свойств синтезированных полимеров. Для подтверждения строения всех продуктов использовались элементный анализ, ИКС, ^1H , ^{13}C и ^{14}N ЯМР-спектроскопия и ГПХ.

Таким образом, разработано несколько методов получения энергоемких полимеров, обогащенных кислородом и высокоэнтальпийными фрагментами. Методы базируются на реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения между дипропаргильовым эфиром с тремя нитраминогруппами **C2** и диазидами. Формирование полимерной цепи происходит за счет образования высокоэнтальпийных 1,2,3-триазольных циклов. Полученные полимеры содержат концевые азидо- и ацетиленовые группы, что предполагает возможность их дальнейшего отверждения.

Метод прост и хорошо воспроизводится, что позволило наработать эти полимеры для всесторонних исследований.

Список литературы

1. Gribov P.S., Mikhailova M.V., Kon'kova T.S., Matyushin Y.N., Sheremetev A.B. Di(propargyl)nitramine: synthesis and reactivity. // *Mendeleev Commun.* – V. 32. – 2022. – № 2. – pp. 218-220. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.03.021.
2. Gribov P.S., Kon'kova T. S., Suponitsky K. Yu., Sheremetev A. B. Dipropargyl Ethers Possessing Nitramine unitsю // *Mendeleev Commun.* – T. 33. – № 4. – 2023. – С. 466–468. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.06.008.
3. Gribov P.S. et. al. Energetic Polymer Possessing Furazan, 1,2,3-Triazole, and Nitramine Subunits. / *Int. J. Mol. Sci.* – 2023. – V. 24. – P. 9645. DOI: 10.3390/ijms24119645
4. Gribov P.S. et al. Nitramino-polymer with ether bridges and 1,2,3-triazole subunits incorporated into the polymer chain. // *FirePhysChem.* – 2025. – V. 5. – № 1. – P. 15–27. DOI: 10.1016/j.fpc.2024.05.002.

СТРУКТУРА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ВАКУУМ-ИМПУЛЬСНОМ НИТРОВАНИИ

*Алимов А.Р., *Петров В.А., **Гибадуллин М.Р., **Мадыкин В.Ф.*

ФКП Казанский государственный казенный пороховой завод

*ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

**ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

Аннотация: В данной работе представлено исследование структуры образцов нитратов целлюлозы (НЦ) методом ЯМР спектроскопии высокого разрешения на ядрах ^{13}C . Представлено описание полученных спектров ЯМР ^{13}C . Проведено сравнение спектров ЯМР ^{13}C образцов НЦ, синтезированных по штатной методике нитрования и с помощью вакуум-импульсного способа нитрования.

Ключевые слова: нитрат целлюлозы, нитрование, вакуум-импульсный способ, структура, ЯМР ^{13}C спектроскопия

STRUCTURE OF CELLULOSE NITRATES DURING VACUUM-PULSE NITRATION

*Alimov A.R., *Petrov V.A., **Gibadullin M.R., **Madyakin V.F.*

Kazan State Gunpowder Plant

*D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

**Kazan National Research Technological University

Abstract: this article presents a study of the fine structure of cellulose nitrate (NC) samples using high-resolution ^{13}C NMR spectroscopy. A description of the obtained ^{13}C NMR spectra is presented. A comparison was made of the ^{13}C NMR spectra of NC samples synthesized using the standard nitration method and the vacuum-pulse nitration method.

Keywords: cellulose nitrate, vacuum-pulse method, nitration, structure, ^{13}C NMR spectroscopy

Введение

Молекулярная структура полимеров определяет комплекс свойств и качество конечных продуктов на их основе. Одним из важнейших параметров при этом является их однородность. Основной причиной неоднородности нитратов целлюлозы по химическому составу является гетерогенный характер процесса нитрования, когда конечный состав продуктов существенно зависит от диффузионных параметров реакционной системы. Как правило, целлюлоза и конечный продукт – НЦ нерастворимы в реакционной жидкой массе, при этом после нитрования сохраняется морфологическая и волокнистая структура исходной целлюлозы. Вследствие заторможенности диффузионного проникновения нитрующей смеси вглубь волокна при штатных способах нитрования и выделения воды в результате реакции, концентрация нитрующей смеси внутри волокна оказывается ниже концентрации нитрующей смеси, окружающей волокно, и в этом случае для диффузионного выравнивания концентраций необходимо дополнительное время, так как степень этерификации зависит от состава нитрующей смеси, содержание азота во внутренних слоях волокна может быть меньше, чем содержание азота во внешних слоях. Очевидно, что все

факторы, замедляющие диффузию нитрующей смеси в волокно, будут способствовать повышению неоднородности полимера [1].

В наших работах [2, 3] показаны сокращение продолжительности диффузионной составляющей нитрования целлюлозы, и интенсификация процесса в целом за счет применения вакуум-импульсного способа, что дает основание полагать, о влиянии данного способа нитрования и на структурную однородность полимера.

Целью данной работы является исследование влияния вакуум-импульсного способа нитрования на структуру нитратов целлюлозы методом ЯМР спектроскопии высокого разрешения на ядрах ^{13}C .

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись образцы НЦ на основе древесной целлюлозы (ДЦ) в форме листа ГОСТ 24299-80 и на основе хлопковой целлюлозы (ХЦ) в форме листа Тш 6.19-39-2008. Образцы НЦ получены следующими способами: штатным сернокислотным способом нитрования и вакуум-импульсным способом нитрования.

Исследование структуры нитратов целлюлозы проводили на основе спектров ЯМР ^{13}C высокого разрешения, полученных на спектрометре фирмы BRUKER AVANCE III 600. НЦ растворяли в $\text{DMSO} - d_6$, 1 мас. %, спектры снимали при температуре раствора $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Химические сдвиги измерены относительно сигнала эталонного соединения тетраметилсилан (ТМС), точность измерений сдвигов 0,01 м.д. Для анализа полученных спектров использовалось программное обеспечение фирмы BRUKER.

Обсуждение результатов

В элементарном звене целлюлозы гидроксильные группы обладают различной реакционной способностью. ОН-группы в элементарном звене макромолекулы целлюлозы находятся у 2, 3 и 6 атомов углерода. Из трех гидроксильных групп элементарного звена одна группа (С6) является первичной и две - вторичными (С3 и С2). ОН-группы целлюлозы в соответствии с реакционной способностью в кислых средах располагаются в следующий ряд: $\text{C6} > \text{C3} > \text{C2}$. Учитывая данное обстоятельство, в общем случае молекула неполностью замещенного НЦ представляет собой сополимер, содержащий элементарные звенья следующих типов: с тремя нитратными группами; с двумя находящимися в положениях 2,6-, 3,6-; с одной нитратной группой у шестого атома углерода и элементарные звенья исходной целлюлозы [4]. В молекуле целлюлозы в результате замещения гидроксильных групп на нитратные группы, тот или иной тип замещения имеет заметное влияние на значение химического сдвига. ЯМР ^{13}C спектры исследуемых образцов НЦ, представлены на рис. 1.

Спектры ЯМР ^{13}C НЦ на основе ДЦ и ХЦ имеют химические сдвиги при $\delta = 70,1$ м.д., что свидетельствует о том, что большинство гидроксильных групп С6 этерифицированы. Наряду с этим, гидроксильные группы С3 и С2 также были замещены нитрогруппами, о чем свидетельствуют их химические сдвиги при $\delta = 75,6$ м.д., $\delta = 77,5$ м.д., $\delta = 78,6$ м.д., $\delta = 98,4$ м.д. Сдвиг нитрогруппы С6 сильнее, чем нитрогрупп С2 и С3, что указывает на то, что гидроксильные группы при С2 и С3 были частично этерифицированы и замещение в этих положениях протекало в меньшей степени.

Сопоставление полученных спектров ЯМР ^{13}C с литературными данными [4,5] показывает совпадение химических сдвигов, типичным для 6-МНЦ, 2,6-ДНЦ, 3,6-ДНЦ и 2,3,6-ТНЦ. Таким образом, очевидно, что исследуемые образцы НЦ на основе ДЦ и ХЦ содержат 6-моназамещенные, 2,6- и 3,6- диза замещенные и 2,3,6- трехзамещенные фрагменты глюкопиранозного цикла макромолекулы целлюлозы.

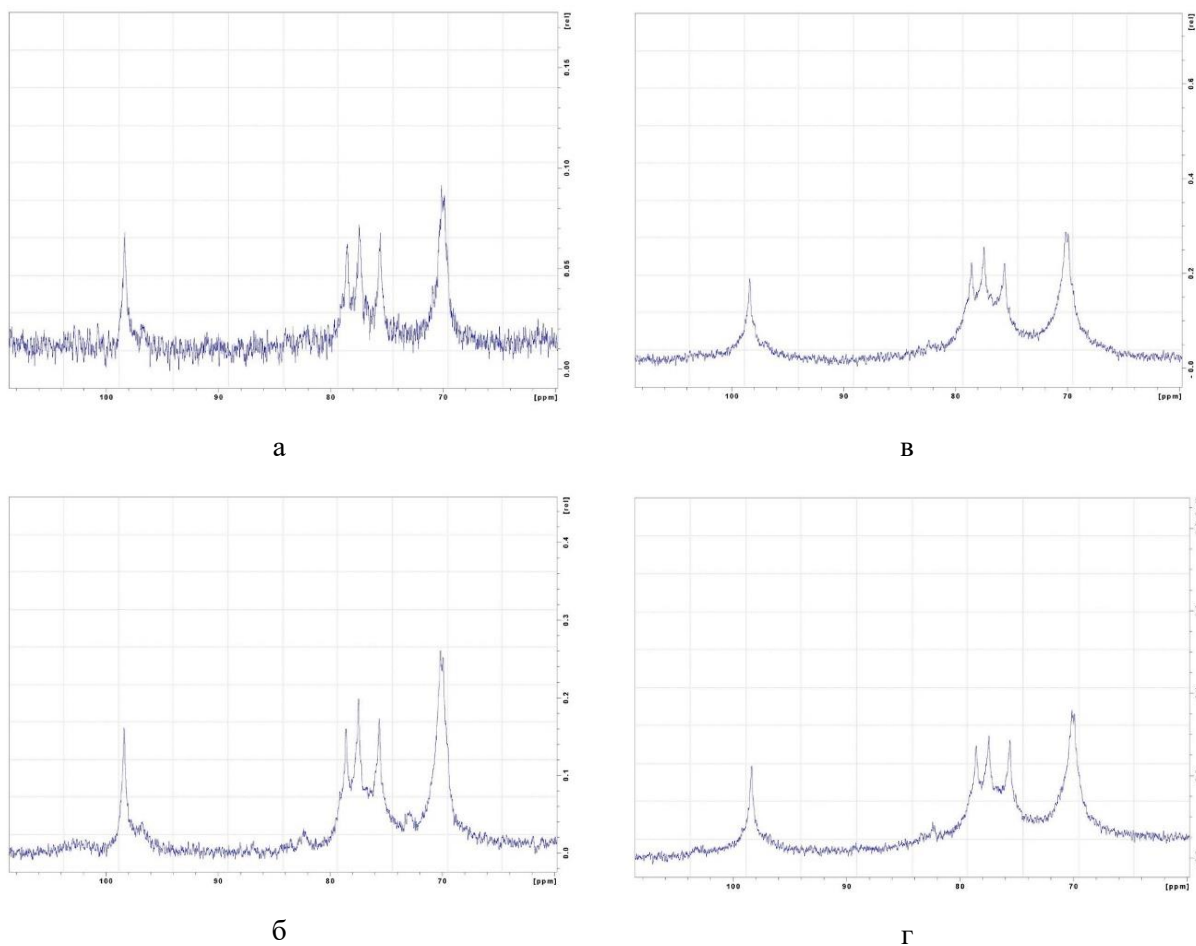


Рис. 1 – Спектры ЯМР ^{13}C образцов НЦ: а – на основе ДЦ штатный способ нитрования; б – на основе ДЦ вакуум-импульсный способ нитрования; в – на основе ХЦ штатный способ нитрования; г – на основе ХЦ вакуум-импульсный способ нитрования

Сравнение спектров ЯМР ^{13}C образцов НЦ полученных штатным и вакуум-импульсным способами представлено на рис. 2.

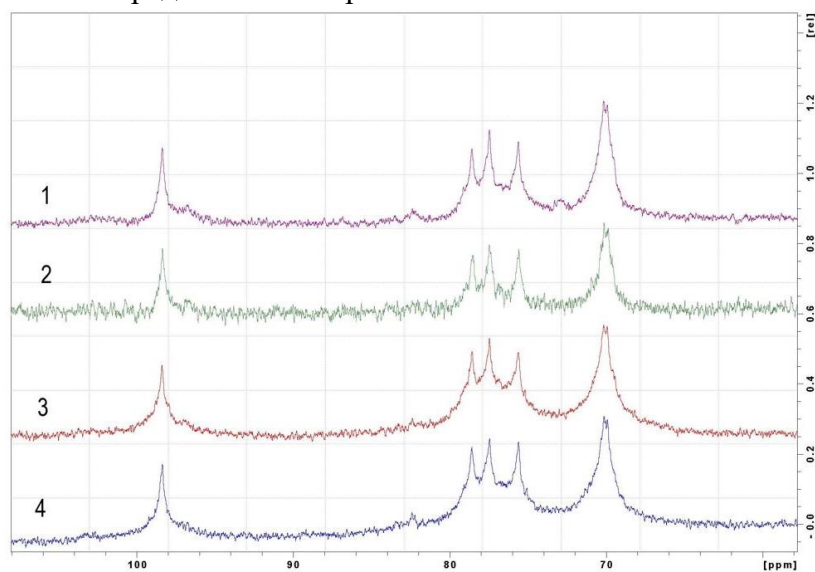


Рис. 2 – Сравнение спектров ЯМР ^{13}C образцов НЦ: 1 – на основе ДЦ вакуум-импульсный способ нитрования; 2 – на основе ДЦ штатный способ нитрования; 3 – на основе ХЦ штатный способ нитрования; 4 – на основе ХЦ вакуум-импульсный способ нитрования

По предварительной оценке, можно отметить, что образцы НЦ, полученные вакуум-импульсным способом нитрования, обладают более высокой композиционной однородностью. Содержание элементарных звеньев с тремя и двумя нитратными группами в них выше. Данное обстоятельство более выражено у НЦ на основе ДЦ.

Заключение

ЯМР спектроскопия высокого разрешения на ядрах ^{13}C является эффективным методом для исследования структурной неоднородности НЦ.

Использование вакуум-импульсного способа нитрования оказывает влияние на структуру замещения НЦ.

Следующий этап исследования целесообразно направить на определение характера замещения НЦ и рассчитать точное содержание разнотипных элементарных звеньев в исследуемых образцах.

Список литературы

1. Петров А.И. Химия и технология нитратов целлюлозы: учебное пособие: в 2 ч. Ч. 1 / А.И. Петров, Н.В. Баранова, Н.Н. Никитина; под ред. А.В. Косточко; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2019. – 172 с.
2. Алимов, А.Р. Вакуум-импульсная интенсификация нитрования целлюлозы / А.Р. Алимов, Л.И. Бахтиаров, В.А. Петров, В.Ф. Мадякин // Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов: мат. док. VIII Всероссийской науч.-техн. конф. мол. учен. Бийск: Алт. гос. техн. ун-т, 2021. – С.100-101.
3. Алимов, А.Р. Интенсификация диффузионной стадии нитрования целлюлозы / А.Р. Алимов, В.А. Петров, В.Ф. Мадякин, А.Б. Лившиц // Южно-сибирский научный вестник, 2022. – Т.45. – №5. – С.63-69.
4. Коваленко В.И. Нитраты целлюлозы: молекулярно-структурная неоднородность / В.И. Коваленко, О.В. Михайлов, Г.М. Храповский. – Казань.: Фэн, 2003. – 152 с.
5. Коваленко В.И. Молекулярно-структурная неоднородность нитратов целлюлозы / В.И. Коваленко // Успехи химии – 1995. Т.64, №8, С.803-817.

ПРОИЗВОДСТВО НИТРОЭФИРОВ И ВЫСОКОПРЕДОХРАНИТЕЛЬНЫХ ВВ

Певченко Б.В., Петров Е.А., Лайлов С.В., Кузнецов А.В., Шакирзянов К.А.

АО Федеральный научно-производственный центр «Алтай»

Аннотация: В 2024 году исполнилось 25 лет с момента запуска в ФНПЦ «Алтай» единственного в России производства нитроэфиров и высокопредохранительных ВВ, применяемых на угольных шахтах, особо опасных по горючему газу и угольной пыли. За этот период не было ни одного случая аварийных ситуаций по вине использования ВВ такого класса безопасности.

Ключевые слова: высокопредохранительные ВВ, нитроэфиры

PRODUCTION OF NITROESTERS AND HIGH-SAFETY EXPLOSIVES

Pevchenko B.V., Petrov A. E., Lailov S. V., Kuznetsov A.V., Shakirzyanov K.A.

АО «Federal Research and Production Center «Altai»

Abstract: In 2024, 25 years have passed since the launch of the only Russian production of nitroesters and high-safety explosives used in coalmines, especially dangerous for combustible gas and coal dust. During this period, there were no cases of fires, explosions or emergencies at coal plants due to the use of explosives of this safety class.

Keywords: highly conserved explosives, nitroesters

ФНПЦ «Алтай» является одним из крупных научных центров России по разработке технологий и созданию производств специальной химии. На рынке промышленных ВВ предприятие известно, как разработчик угленитов, карбатов, детонитов, гексопластов, пороховых генераторов, газогенераторов и средств пожаротушения [1]. С 1978 г. осуществляет функции головной организации по нитроэфиродержащим производствам в России.

Современные высокопредохранительные ВВ построены по принципу селективно-детонирующих систем, способные самостоятельно дозировать выделение энергии в зависимости от условий протекания взрывного процесса. При аварийных ситуациях выделяется только часть энергии, не способная воспламенить горючую смесь, а в рабочем режиме выделяется вся энергия ВВ. Необходимый уровень предохранительных свойств достигается строгим соблюдением химического и дисперсного состава компонентов, а надежность детонации – наличием в составе нитроэфиров.

Изготовление нитроэфиров осуществляется инжекторным способом. Длительность технологического цикла от момента загрузки спиртов в нитратор до выхода чистого нитроэфира составляет 3–4 мин, время установки и запуска процесса не превышает 15 мин. Установка может работать непрерывно от 30 минут до 6 суток с мощностью до 600 кг/ч. Основное достоинство установки – низкая, не более 10 кг, загрузка оборудования нитроэфирами и соответственно высокий уровень безопасности. На лучших зарубежных установках в рабочем процессе задействовано не менее 200 кг ВВ. Малогабаритные аппараты, размещение процесса в железобетонных кабинах и дистанционное управление обеспечивают необходимую безопасность и «живучесть» процесса в случае аварийных ситуаций [2]. Фаза производства нитроэфиров универсальная и позволяет производить азотнокислые эфиры глицерина, этилен-, диэтилен-, триэтилен-, 1,2-пропиленгликолей и их смесей.

Смешение нитроэфиров и компонентов ВВ проводится в специально доработанных двух вальных смесителях типа «Вернер-Пфлейдерер» с контейнерной загрузкой порошков,

дистанционной заливкой нитроэфиров и выгрузкой готовой массы в передвижные контейнеры. Патронирование осуществляется на автоматах консольного типа собственной конструкции, которые впервые успешно применены в отрасли, для переработки нитроэфирсодержащих масс. Достигнутая производительность автомата 40 патронов в минуту. Фаза конечных операций состоит из нумерации, влагоизоляции, пакетирования и последовательно осуществляется на автоматизированных линиях, известных и действующих в отраслях. Все взрывоопасные технологические операции выполняются дистанционно в автоматическом режиме с выводом контроля и управления на центральный диспетчерский пульт.

Для исследования взрывчатых характеристик ВВ были разработаны новые расчетные и экспериментальные методы [3]. Для оценки селективно-детонирующих свойств была впервые применена взрывная камера, способная локализовать взрыв и сохранять продукты детонации. О степени селективности судят по анализу количества и состава конденсированных продуктов взрыва. В угольных шахтах более 30% аварийных случаев воспламенения метана связаны с отказом детонации и выгоранием патронов. Для оценки горючести ВВ разработаны и используются методы – по критическому давлению и по минимальной навеске воспламенителя.

Для исследования энергетических характеристик ВВ разработан метод определения эффективности, сущность которого состоит в оценке обжата свинцового крешера продуктами детонации накладного заряда. Критерий эффективности – обжатие столбика в мм и характеризует, по сути, сумму фугасного и бризантного действия взрыва.

Результаты исследований были использованы при модернизации штатных и разработке новых ВВ. Благодаря универсальности технологии производственный комплекс способен выпускать также патронированные мощные ВВ 2 класса: детониты, аммоналы.

Таблица

Промышленные ВВ ФНПЦ «Алтай»

Показатель	Углениты			Ионит	Детонит М	Аммонал Э-5
	Э-6	12ЦБ	М			
Теплота взрыва, кДж/кг	2680	2263	2955	1886	5782	5929
Объем газов, л/кг	560	520	685	580	780	760
Фугасность, см ³	150–170	100–120	190–200	90–95	450–530	480–550
Скорость детонации, км/с	2,1–2,5	1,9–2,1	1,9–2,5	1,6–1,8	4,5–5,4	3,4–4,1
Передача между патронами, см	5	10	11	3	15	8
Эффективность, мм:						
- открытого заряда	6,8	4,4	7,6	5,6	20,3	17,5
- в бетонном блоке	30,3	21,5	36,7	23,0	47,8	39,5

Список литературы

1. Инновационные разработки в области недропользования и взрывного дела / А.С. Жарков, Н.Е. Дочилов, А.В. Литвинов, В.Н. Осипков, Е.А. Петров // Эксперт-техника. – 2008. – № 2. – С. 40–50.
2. Технология нитроэфиров и нитроэфирсодержащих промышленных взрывчатых веществ: монография / Р.Н. Питеркин, Р.Ш. Просвирина, Е.А. Петров; Бийск. – Изд-во Алт. гос. тех. ун-та. – 2012. – 268 с.
3. Жарков А.С., Дочилов Н.Е., Петров Е.А. Научно-производственный комплекс по разработке и производству нитроэфирсодержащих и высокопредохранительных ВВ в России // Ползуновский вестник. – 2015. – № 1. – С. 111–121.

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Свиридов А. Ф., *Нугманов О. К., **Петров В.А.*

ООО «Эдельвейс-Н»

*ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

**ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: проведен анализ актуальных проблем в области разработки перспективных энергоемких материалов. Проведены предварительные исследования химической модификации нитратов целлюлозы, что может помочь в получении улучшенных результатов практически по большинству требований, предъявляемых к вновь разрабатываемым энергонасыщенным полимерным материалам.

Ключевые слова: энергоемкие материалы, нитроцеллюлоза химическая модификация нитроцеллюлозы.

CHEMICAL MODIFICATION OF CELLULOSE NITRATES FOR ENERGY- INTENSIVE MATERIALS

*Sviridov A. F., *Nugmanov O. K., **Petrov V.A.*

ООО «Edelweiss-N»

*Kazan National Research Technological University

**D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: analysis of current problems in the field of development of promising energy-intensive materials was conducted. Preliminary studies of chemical modification of cellulose nitrates were conducted, which can help in obtaining improved results for almost the majority of requirements imposed on newly developed energy-intensive polymeric materials.

Keywords: energy-intensive materials, nitrocellulose, chemical modification of nitrocellulose.

Введение

В связи с обострением внешнеполитической обстановки вновь стали особо актуальными вопросы, связанные с повышением эффективности тепловых машин, работающих с композиционными материалами на нитроцеллюлозной основе.

Одним из путей системного решения упомянутых выше вопросов может стать химическая модификация среднеазотной ($N = 12,0\%$) нитроцеллюлозы (НЦ) алифатическими диизоцианатами.

Рассмотрим более подробно те возможности, которые открываются при химическом превращении остаточных гидроксильных групп в НЦ в гекса-метилендиуретановые мостики между соседними полимерными цепями.

Отметим, что склонность среднеазотной нитроцеллюлозы к автокаталитическому разложению обусловлено ее «родовой» меткой - наличием остаточных гидроксильных групп в глюкопиранозном кольце.

Принимая во внимание, что глубина нитрации целлюлозы, выраженной в весовых процентах содержания азота (N), связана со степенью замещения (СЗ) соотношением:

$$C3 = \frac{486 * N}{(4200 - 135 * N)}$$

можно определить, что для $N = 12\%$ степень замещения составляет 2,26.

Именно 0,74 гидроксильной группы на одно элементарное звено нитроцеллюлозы (условно две гидроксильных группы на три элементарных звена макромолекулы НЦ) будет тем лиофильным центром притяжения молекул воды, который будет «запускать» процесс автокатализа – самоускоряющееся отщепление нитратных групп, которые в присутствии воды будут моментально образовывать азотную кислоту – катализатор дальнейшего разложения нитроцеллюлозы.

Для предотвращения этого самоускоряющегося процесса и вводятся стабилизаторы химической стойкости – производные мочевины, эффективно связывающие как двуокись азота, так и азотную кислоту [1].

Если мы превратим эти остаточные гидроксильные группы в уретановые, причем без заметного снижения импульса готового изделия то естественным образом существенно снизим количество вводимых стабилизаторов химической стойкости.

Модифицированный полимер является продуктом взаимодействия лакового коллоксилина с алифатическим диизоцианатом, в ходе которого гидроксильные группы превращаются в уретановые (см. рис. 1).

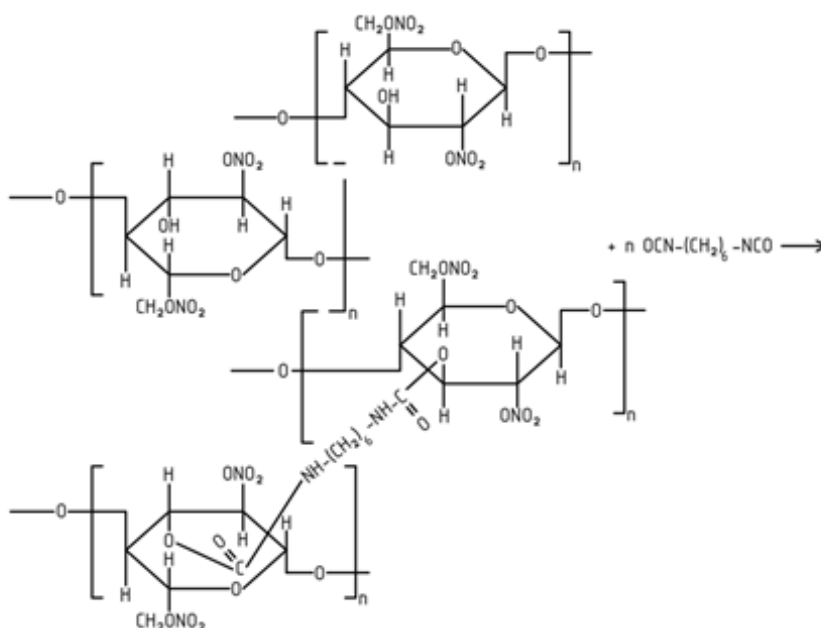
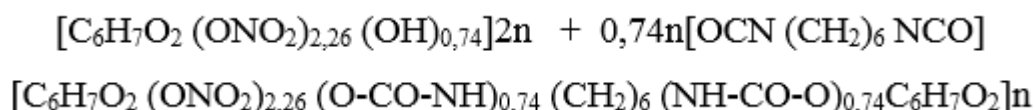


Рис. 1. Структурный вид химического взаимодействия среднеазотной нитроцеллюлозы ($N = 12\%$) с алифатическим диизоцианатом

Анализ полученных экспериментальных данных, приведенный в одной из последних отечественных работ в этом направлении [2], убедительно показал существенное улучшение (на порядок) таких показателей, как стойкости к статическому воздействию воды и эластичности сформированных лаковых пленок.

Таким образом, введение в нитроцеллюлозу, которая высушена до постоянного веса и диспергирована в среде органического разбавителя, раствора алифатического диизоцианата, например, гексаметилен-диизоцианата (ГМДИ), в стехиометрическом

соотношении (расчет приведен ниже) приведет к образованию нитроуретана с практически полным исчезновением остаточных гидроксильных групп согласно формуле:



В результате активного взаимодействия изоцианатных групп ГМДИ с остаточными гидроксильными группами НЦ и внедрении объемных молекул модификатора в пространство между полимерными цепями происходит нарушение их трехмерной упорядоченности, что приводит к практически полной аморфизации этих областей в нитроцеллюлозе.

Данный факт легко обнаружить, привлекая для изучения этого явления метод рентгеновской дифракции в больших углах - прямой и наиболее информативный метод изучения структурных перестроек в ходе получения и последующей пластификации нитроцеллюлозы [3].

Экспериментальная часть

Для подтверждения факта аморфизации нитроцеллюлозы при ее химической модификации до стадии введения энергоемкого пластификатора были подготовлены образцы (пленки) коллоидных растворов среднеазотной нитроцеллюлозы в органическом разбавителе (ацетон).

Съемку дифрактограмм пленочного образца осуществляли на дифрактометре Rigaku Ultima IV. Использовалось CuK_α -излучение с никелевым фильтром.

На рис. 2 представлена дифрактограмма химически модифицированной нитроцеллюлозы, с добавлением 20% диизоцианата.

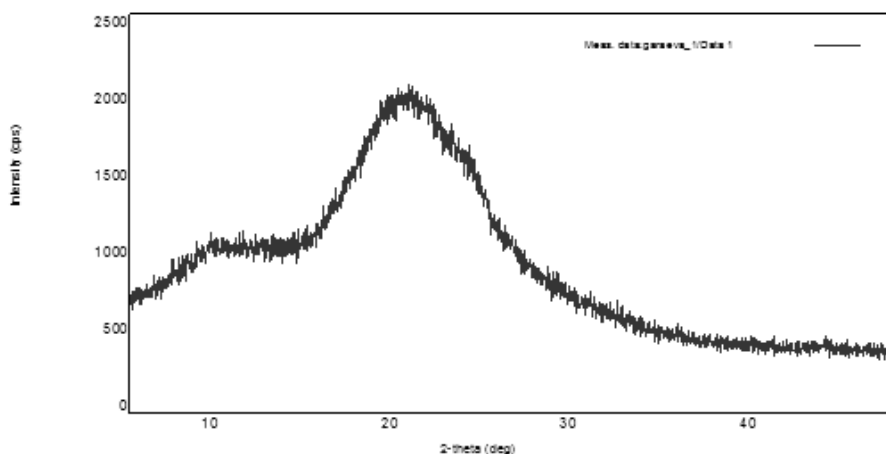


Рис. 2. Дифрактограмма химически модифицированной НЦ с добавлением 20% диизоцианата

Хорошо видно сглаживание характеристического рефлекса НЦ (110) при $2\theta = 13,1^\circ$ со смещением диффузного максимума в область меньших углов, что свидетельствует об образовании твердого раствора внедрения [3] и практически полной аморфизации кристаллических областей химически модифицированного полимера.

Для подтверждения наличия вторичной аминной группы $-NH-$ в составе образующейся уретановой связи в химически модифицированной НЦ был снят ИК-спектр полученной пленки, представленный на рис. 3.

Анализ спектра показал появление плеча в диапазоне частот $3550-3250\text{ см}^{-1}$, который связан с наложением полос поглощения валентных колебаний остаточных гидроксильных

групп при C3 (3575 см^{-1}) [4] и валентных колебаний вторичного амина (-NH-) в составе уретановой группы (-NH-CO-O-) в диапазоне $3450\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, а также выявил полосу поглощения, которая ответственна за асимметричные колебания непрореагировавшей диизоцианатной группы (O=N-C-) в диапазоне частот $2280\text{--}2230\text{ см}^{-1}$ [5].

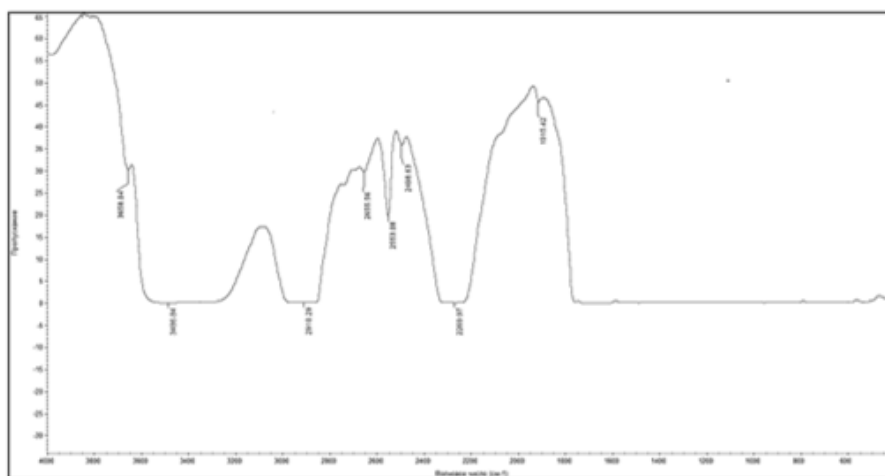


Рис. 3. ИК-спектр химически модифицированной среднеазотной нитроцеллюлозы

Заключение

Аморфизация НЦ в ходе ее химической модификации до введения энергоемкого пластификатора открывает возможности не только последующего однородного распределения азотнокислого эфира трехатомного спирта по всему объему модифицированного полимера и улучшению его физико-механических характеристик, но и увеличению его процентного содержания в модифицированном полимере, а химическое средство нитроаминных групп энергоемких наполнителей к уретановой группе модифицированной НЦ приведет к аналогичному результату, что и с азотнокислым эфиром трехатомного спирта - позволит увеличить процент его введения в полимерную матрицу.

Список литературы

1. Дементьева Д.И., Кононов И.С., Мамашев Р.Г., Харитонов В.А. Введение в технологию насыщенных материалов. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2009. – 254 с.
2. Панкратов А.А., Магоня В.С., Свиридов А.Ф. Второе дыхание лаков на нитроцеллюлозной основе. – Мебельщик. – 2016. – № 4. – С. 6–7.
3. Свиридов А.Ф. Структурные аспекты получения и пластификации нитроцеллюлозы. – Диссерт. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. – М., 1985. – 116 с.
4. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. Минск: Наука и техника, 1972. – 456 с.
5. Преч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. (Таблицы спектральных данных). / Пер. с англ. Тарасевича Б.Н. – М: Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 441 с.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДИФЕНИЛАМИНА, N-НИТРОЗОДИФЕНИЛАМИНА И 1,2-ДИБУТОКСИБЕНЗОЛА В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ НИТРОЭФИРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ЭКС НА ЕГО ОСНОВЕ

Черникова И.В., Воронов А.А., Жуков И.О., Пчелинцев К.А., Джеваков П.Б., Кувалдин Я.Н.

Акционерное общество «Федеральный центр двойных технологий «Союз»

Аннотация: Проведены сравнительные исследования стабилизирующей эффективности дифениламина, N-нитрозодифениламина и 1,2-дибутоксibenзола в составе нитроэфирного горюче-связующего и энергетических конденсированных систем на его основе по уровню и скорости суммарного газовыделения из образцов.

Ключевые слова: термическая стабильность, стабилизаторы химической стойкости, дифениламин, n-нитрозодифениламин, 1,2-дибутоксibenзол

DIPHENYLAMINE, N-NITROSODIPHENYLAMINE AND 1,2-DIBUTOXYBENZENE EFFICIENCY AS STABILIZERS OF NITRATE-ESTER BASED BINDER AND ENERGETIC MATERIALS

Chernikova I.V., Voronov A.A., Zhukov I.O., Pchelintsev K.A., Dzhevakov P.B., Kuvaldin Ya.N.

JSC “Federal center for double-use technologies “Soyuz”

Abstract: The stabilizing efficiency of diphenylamine, N-nitrosodiphenylamine and 1,2-dibutoxybenzene in nitrate-ester based binder and energetic materials has been compared in terms of their impact on the rate of total gas evolution.

Keywords: thermal stability, chemical resistance stabilizers, diphenylamine, N-nitrosodiphenylamine, 1,2-dibutoxybenzene

Введение

Одной из главных проблем при разработке энергетических конденсированных систем (ЭКС) на основе нитроэфирных связующих (АГСВ) является обеспечение их термической стабильности, от которой во многом зависит безопасность изготовления, хранения и эксплуатации изделий из ЭКС в течение длительных сроков.

Термическая стабильность таких ЭКС связана с термической стабильностью их компонентов, и определяется количеством и составом газообразных продуктов распада при различных температурных, влажностных условиях в период их хранения и эксплуатации. Избыточное давление, создаваемое нерастворимыми в АГСВ газообразными продуктами распада, может привести к образованию пор, растрескиванию и разрушению зарядов, а в случае значительного тепловыделения – к тепловому самовоспламенению ЭКС. В качестве штатного стабилизатора химической стойкости (СХС) АГСВ на основе нитроэфиров используется дифениламин (ДФА).

Механизм стабилизирующего действия ДФА приведён на рис. 1.

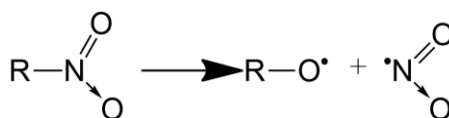


Рис. 1. Самопроизвольный распад нитроэфиров



Рис. 2. Образование радикала ДФА

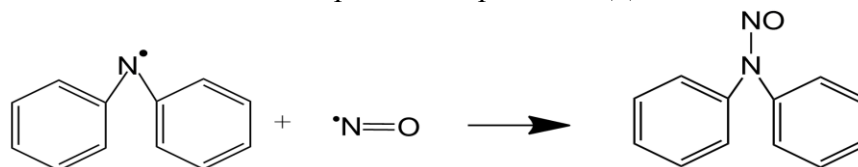


Рис. 3. Связывание оксида азота

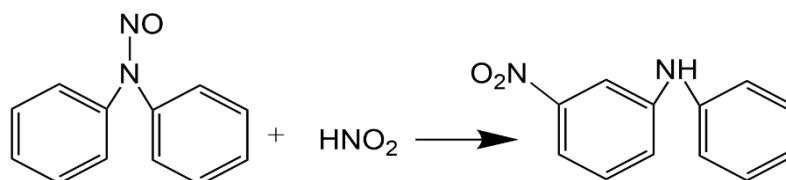


Рис. 4. Связывание азотной кислоты

В качестве альтернативы ДФА в настоящей работе рассмотрены СХС N-нитрозодифениламин (НДФА) и 1,2-дибутоксibenзол (Б-4), широко применяемые в порохах баллистического типа (рис. 5, 6):

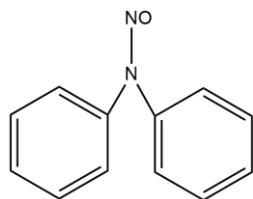


Рис. 5. N-нитрозодифениламин

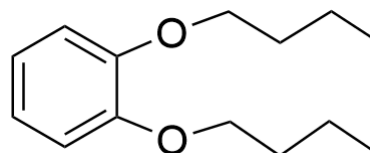


Рис. 6. 1,2-дибутоксibenзол

Механизм стабилизации НДФА и Б-4 совпадает с ДФА за исключением стадии радикального нитрозирования по атому азота.

Экспериментальная часть

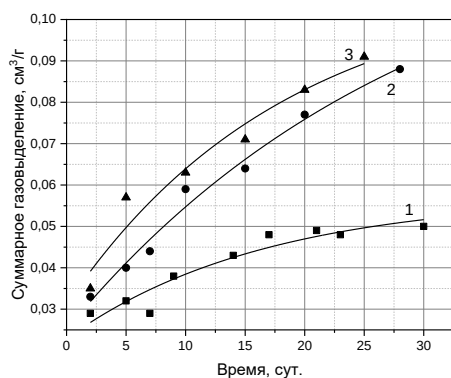
Манометрическим методом с помощью измерительно-вычислительного комплекса «Вулкан» проведена оценка скорости суммарного газовыделения из образцов нитроэфирного связующего, с различными СХС при температуре 120 °С в течение 4 часов при степени заполнения реакционного сосуда $m/V = 0,2 \text{ г/см}^3$. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

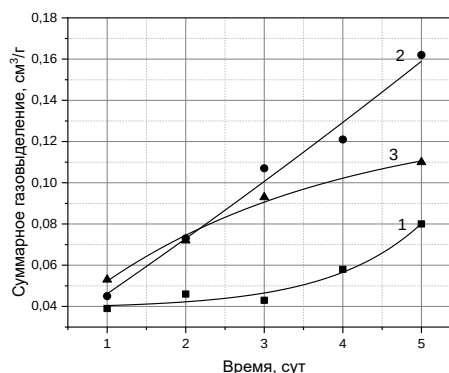
Скорость суммарного газовыделения из образцов АГСВ с различными СХС при 120 °С

СХС	$W_{120^\circ\text{C}}, \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{час})$
Без СХС	0,23
ДФА (2 % масс.)	0,11
Б-4 (2 % масс.)	0,23
Б-4 (4 % масс.)	0,23

Применение в качестве СХС Б-4 в количестве 2 и 4 % масс. к нитроэфирному пластификатору не сказывается на скорости суммарного газовыделения по сравнению с образцом без СХС, при этом использование ДФА приводит к двукратному уменьшению скорости суммарного газовыделения.



(А)



(Б)

Рис. 7. Суммарное газовыделение при температурах 60 °С (А) и 80 °С (Б) из образцов ЭКС на основе АГСВ, содержащих в качестве СХС: 1 – ДФА; 2 – НДФА; 3 – Б-4

Ампульно-хроматографическим методом исследована термическая стабильность образцов ЭКС на основе АГСВ, содержащих в качестве СХС ДФА, НДФА и Б-4, при температурах 60 и 80 °С при степени заполнения реакционного сосуда $m/V_{\text{св}} = 0,3 \text{ г/см}^3$. Суммарное газовыделение и скорость газовыделения представлены на рис. 7 и в табл. 2.

Таблица 2

Скорость суммарного газовыделения из образцов ЭКС, содержащих различные СХС

СХС	W, $\text{см}^3/(\text{г} \cdot \text{час})$	
	60 °С	80 °С
ДФА (2 % масс.)	$4,56 \cdot 10^{-5}$	$4,52 \cdot 10^{-4}$
НДФА (2 % масс.)	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$
Б-4 (2 % масс.)	$9,25 \cdot 10^{-5}$	$6,08 \cdot 10^{-4}$

Полученные результаты уровня суммарного газовыделения из образцов ЭКС и скорости газовыделения из них свидетельствуют о более высокой стабилизирующей способности ДФА по сравнению с НДФА и Б-4.

Заключение

С помощью манометрического и ампульно-хроматографического методов определено влияние различных стабилизаторов химической стойкости на скорость газовыделения и суммарный объем газов, образовавшихся при разложении нитроэфирного связующего и ЭКС на его основе. Применение N-нитрозодифениламина и 1,2-бутоксibenзола не оказывают стабилизирующего действия, результат остается на уровне образцов без СХС. Применение дифениламина приводит к снижению скорости суммарного газовыделения и уменьшению объема выделившихся газов в ≈ 2 раза.

Список литературы

1. Lussier L.S., Cagnon. H. On the Chemical Reaction of Diphenylamine and its Derivatives with Nitrogen Dioxide at Normal Storage Temperature Conditions Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2000. – V. 25. – P.117–125.
2. Petrzilek J., Wilker S. et al. Stability analysis of double base propellants containing new stabilizers. part 3. 33 rd Int. Annual Conference of ICT, 2002, Karlsruhe, p. 109–1...109–14.
3. Павлова Е.Е., Ибрагимов Н.Г., Зиновьев В.М. Исследование механизма действия 1,2-дибутоксibenзола в качестве перспективного стабилизатора химической стойкости баллистических топлив // книга. Материалы Всероссийской научной-технической и методической конференции «Современные проблемы технической химии». – Казань, 2011. – С. 17–19.

СЕКЦИЯ 4
ПОЖАРОВЗРЫВО БЕЗОПАСНОСТЬ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

УДК 662.62

**НАПРАВЛЕНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ГОРЮЧИХ
И ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ**

**Павловец Г.Я., *Мелешко В.Ю., *Златкина В.Л., *Семёнов М.С., **Михайлов А.А.*

**ФГКВОУ ВО Военная академия РВСН имени Петра Великого*

***Научно-производственная фирма «ИНКРАМ»*

Аннотация: статья посвящена решению проблемы обеспечения безопасности функционирования потенциально опасных объектов хранения и эксплуатации токсичных и взрывопожароопасных паров горючих и химических веществ. Показано, что разработанные авторами детекторы на основе различных методов позволяют решить задачу контроля дозрывоопасных концентраций паров энергоёмких композиций и углеводородов.

Ключевые слова: предельно допустимые и дозрывные концентрации, детекторы, методы детектирования, углеводороды

**DIRECTIONS OF ENSURING SAFE OPERATION OF FLAMMABLE AND TOXIC
SUBSTANCES**

**Pavlovets G.Ya., *Meleshko V.Yu., *Zlatkina V.L., *Semyonov M.S., **Mikhailov A.A.*

**Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Military Academy of the
Strategic Missile Forces named after Peter the Great*

***Research and Production Firm "INKRAM"*

Abstract: the article is devoted to solving the problem of ensuring the safety of functioning of potentially dangerous facilities for storage and operation of toxic and explosive vapors of flammable and chemical substances. It is shown that the detectors developed by the authors based on various methods make it possible to solve the problem of monitoring pre-explosive concentrations of vapors of energy-intensive compositions and hydrocarbons.

Keywords: maximum permissible and pre-explosive concentrations, detectors, detection methods, hydrocarbons

Ускорение темпов и расширение масштабов производственной деятельности в современных условиях неразрывно связаны с возрастающим использованием пожаровзрывоопасных технологий и опасных химических веществ [1]. В первую очередь это относится к химически опасным объектам, где наблюдается наличие больших масс пожаровзрывоопасных веществ, способных к образованию пожаровзрывоопасных парогазовоздушных смесей (ПГВС) [2].

Учитывая, что при объёмном взрыве ПГВС во фронте ударной волны развиваются давления до 2...3 МПа, возможны разрушение химически опасного объекта, значительный материальный ущерб и негативные экологические последствия. Это обуславливает

необходимость повышения эффективности управления процессами предупреждения чрезвычайных ситуаций (ЧС), обусловленными объемно-детонирующими взрывами аварийно образованных парогазовоздушных смесей [3, 4].

Для предупреждения ЧС на химически опасных объектах необходимо создание системы мониторинга и оперативного управления процессами предупреждения чрезвычайных ситуаций, обусловленных утечками ПГВС и изменения их концентраций ниже нижнего предела по воспламенению и детонации. С целью решения данной проблемы разработана модель автоматизированной информационно-управляющей системы на основе высокочувствительных датчиков газового контроля, действие которых направлено на обнаружение взрывоопасных концентраций парогазовоздушных смесей [3, 4].

Анализ ситуации с разработкой систем контроля загазованности свидетельствует о том, что существующие приборы детектирования и индикации паров высокотоксичных компонентов энергоёмких композиций (ВКЭК) не позволяют с требуемой оперативностью и достоверностью получать информацию о возникновении нештатных ситуаций, степени опасности паров в воздухе рабочей зоны, а для многих ВКЭК, просто отсутствуют.

Создание такой аппаратуры контроля невозможно без разработки методов и технологий первичных детекторов паров ВКЭК. Такие детекторы должны работать в широком диапазоне концентраций. Пары ряда ВКЭК имеют предельно допустимые концентрации в диапазоне от 0,1 до 300 мг/м³, а взрывоопасные концентрации – от 0,05 до 10,9 % об. Пары углеводородных топлив и специальных жидкостей имеют предельно допустимые концентрации в диапазоне 100–300 мг/м³, а взрывоопасные концентрации – от 0,5 до 1,8 % об. Детекторы паров должны быть применимы для подавляющей номенклатуры ВКЭК, быть устойчивыми к перегрузкам по концентрации, иметь высокую стабильность при непрерывной работе, длительный срок эксплуатации.

Известно несколько основных методов детектирования, пригодных для работы с парами ВКЭК, такие как, термokatалитический метод, метод инфракрасной спектроскопии, метод акустического резонанса, фотоионизационный метод и ряд других. Однако эти методы при их использовании имеют низкую временную стабильность, боятся перегрузок по концентрации, имеют ограниченный ресурс [4].

В сложившейся ситуации целесообразно для создания перспективной системы мониторинга объектов хранения ВКЭК использовать перспективные акустический, импульсно-термокatalитический методы и детекторы на их основе, способные обнаруживать предельно-допустимые и взрывоопасные концентрации паров. В перечень ВКЭК, которые хранятся в специальных сооружениях, входят такие компоненты, которые ранее контролировались только на предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны (ПДК_{р.з.}) с использованием, например, фотоколориметрических методов измерения ПДК_{р.з.}. Существующие на сегодня на объектах системы сигнализации, созданные на их основе, кратко выработали свой ресурс, а на ряде объектов в эксплуатацию так и не введены.

Попытки создать детектор ПДК_{р.з.} высокотоксичных и легколетучих соединений на «новых физических принципах» предпринимаются последние годы рядом предприятий и исследовательских групп, однако удовлетворительного результата не получено. Используемые рядом фирм электрохимические методы не могут быть использованы вследствие небольшого времени службы и невозможности калибровки на месте эксплуатации.

Другие вещества, входящие в состав ВКЭК, фактически выпали из внимания в плане обеспечения безопасности.

Исследования детекторов по измерению дозврывоопасных концентраций целого ряда взрыво- и пожароопасных ВКРК ранее не проводились. В качестве возможного метода измерения рассматривается акустический метод измерения.

Для обеспечения проведения испытаний экспериментальных образцов детекторов были разработаны методики и создан лабораторный экспериментальный стенд.

Основными элементами разработанной в составе стенда установки для получения концентраций производного гидразина в диапазоне от 0,1 до 0,8 мг/м³ (1–8 ПДК_{р.з.}) являются генератор газовых смесей ГДП-102, макет детектора на основе МДП-сенсора и смесительная камера. В основе работы генератора лежит термодиффузионный принцип, основанный на смешении потока газа-разбавителя и потока производного гидразина (ПГ), создаваемого источником микропотоков.

Основными элементами разработанной установки для получения концентраций диоксида азота в диапазоне от 1 до 10 мг/м³ (0,5–5 ПДК_{р.з.}), которой являются генератор газовых смесей ГДП-102, макет детектора на основе МДП-сенсора и смесительная камера. В целом данная установка аналогична установке для получения концентраций ПГ, за исключением отсутствия баллона с азотом ОСЧ.

В разработанной установке для создания концентраций углеводородов в диапазоне 0,1–1000 ppm (1–10 ПДК_{р.з.}) реализован статический метод получения парогазовых смесей и диффузионный метод отбора пробы.

В качестве испытуемых детекторов независимо друг от друга применялись фотоионизационный детектор и МДП-сенсор. Для создания дозврывоопасных концентраций паров ВКЭК и углеводородов в диапазоне 0–50% НКПР реализован статический метод получения парогазовых смесей и принудительный отбор проб на детекторы в режиме циклической прокачки с помощью миниатюрного вакуумного лопастного насоса.

Проведены испытания разработанных экспериментальных образцов детекторов по целевым веществам в диапазоне предельно допустимых и дозврывоопасных концентраций, в том числе акусторезонансного детектора и детектора с МДП-сенсором. Исследованиями экспериментального детектора с МДП-сенсором по измерению предельно допустимых концентраций показано, что обнаружение паров ПГ в воздушной среде возможно в диапазоне от 0,05 до 1 мг/м³ (от 0,5 до 10 ПДК_{р.з.}). Проведенными сравнительными исследованиями возможности измерений концентрации диоксида азота макетом детектора с МДП-сенсором и модифицированным серийным электрохимическим детектором по диоксиду азота показано, что измерение концентрации диоксида азота возможно в диапазоне от 1 до 6 мг/м³ (0,5–3 ПДК_{р.з.}).

Исследованиями стабильности показаний детекторов диоксида азота показано, что длительное воздействие очень высоких концентраций (2 раза по 3000 мг/м³ в течение 3–4 часов каждый) не приводит к снижению чувствительности макета на основе МДП-сенсора. Установлено, что фотоионизационный детектор может контролировать пары углеводородов и спиртов (за исключением метанола) в диапазоне от 1 ПДК_{р.з.} Пары метанола фотоионизационным детектором не детектируются в принципе.

Проведенными исследованиями экспериментальных образцов акусторезонансного детектора и модернизированных серийно выпускаемых детекторов по чувствительности, селективности, стабильности и влиянию внешних факторов показано, что оба типа детекторов имеют чувствительность и характеристики, достаточные для измерения дозрывоопасных концентраций указанных веществ в диапазоне от 0 до 50% НКПР. Показано, что разработанные детекторы применимы для решения задачи контроля дозрывоопасных концентраций ВКЭК и углеводородов. Выбор типа детектора обусловлен условиями эксплуатации и возможностью контроля:

в условиях высокой вероятности появления дозрывоопасных концентраций (помещения, закрытые ангары и т.д.), а также ограничения возможности обслуживания детекторов предпочтителен выбор акусторезонансных приборов;

в условиях низкой вероятности появления дозрывоопасных концентраций (открытые площадки, помещения, в которых редко происходят процессы слива-налива) предпочтителен выбор термokatалитических детекторов.

Таким образом, проведенными исследованиями показано, что перспективные акустический и импульсно-термокatalитический методы и детекторы на их основе позволяют обнаруживать дозрывные, предельно-допустимые и взрывоопасные концентрации паров ВКЭК и углеводородов.

Список литературы

1. Козлитин А.М., Попов А.И. Методы технико-экономической оценки промышленной и экологической безопасности высокорисковых объектов техносферы. – Саратов: СГТУ. 2000. – 216 с.
2. Котляревский В.А., Забегаева А.В. Аварии и катастрофы. Предупреждение и ликвидация последствий. Учебное пособие. Книга 3. – М.: Изд-во АСВ. 1998. – 416 с.
3. Свиридок Е.В. Процесс развития чрезвычайных ситуаций, вызванных образованием взрывоопасных концентраций горючих смесей на химически опасных объектах. Технологии гражданской безопасности – М.: ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2017. – 40–44 с.
4. Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Эпинатьев И.Д., Зикеев А.М., Михайлов А.А. К вопросу о мониторинге объектов хранения взрывопожароопасных и агрессивных веществ // Библиотека журнала «Военмех. Вестник БГТУ», №80. Санкт-Петербург: БГТУ «Военмех». – 2022. – С. 357–361.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ НА НАЛИЧИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВЗРЫВЧАТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Заломленков В.А., Галимова Г.А., Тюгашова В.М., Сафронова А.А.
ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет

Аннотация: В статье обсуждается проблема отсутствия общепринятых инструкций по выявлению загрязнений взрывчатыми веществами различных производственных объектов. Представлены результаты апробирования применения наборов экспресс-тестов для обнаружения загрязнений взрывчатыми веществами в разбавленных водных растворах.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, экспресс-тесты, опасные производственные объекты

INVESTIGATION OF PRODUCTION FACILITIES FOR CONTAMINATION WITH EXPLOSIVES

Zalomlenkov V.A., Galimova G.A., Tyugashova V.M., Safronova A.A.
Samara State Technical University

Abstract: The article discusses the problem of the lack of generally accepted instructions for detecting contamination by explosives in various production facilities. The results of testing the use of rapid test kits for detecting contamination with explosives in dilute aqueous solutions are presented.

Keywords: explosives, rapid tests, hazardous production facilities

Введение

Для обнаружения следовых количеств взрывчатых веществ (ВВ) разработано множество способов, основанных на различных физико-химических принципах. Большинство инструментальных методов отличаются высокой надежностью и точностью результатов. Однако инструментальные методы обнаружения ВВ слишком сложны в исполнении и требуют экспертного подхода, что делает анализ дорогим и долгим по времени. Для целей обнаружения ВВ существуют также и экспресс-тесты, основанные на качественных реакциях. Такие тест-системы являются коммерчески доступными и позволяют обнаружить следовые количества основных штатных ВВ (тротил, тетрил, гексоген, октоген, ТЭН и нитроглицерин) в полевых условиях.

Актуальность

Известные тест-системы для обнаружения ВВ, такие как: «Вираз-ВВ», «Поиск», «Антивзрыв» и др., обычно используются правоохранительными органами для предотвращения террористических актов. Однако подобные экспресс-тесты вполне могут быть пригодны для промышленного и экологического контроля загрязнений взрывчатыми веществами технологического оборудования, сточных вод и почв на территории предприятий.

На сегодняшний день существует множество задач для выявления остатков ВВ на предприятиях. Так, например, для ремонта и демонтажа промышленного оборудования, на котором производились ВВ, необходимо точно убедиться в отсутствии загрязнения этого оборудования остатками какого-то конкретного ВВ.

7 июля 2023 года на предприятии АО «Промсинтез» г. Чапаевск во время проведения ремонтных работ произошел взрыв, в результате чего пострадало 8 человек, из которых 6 погибло. Причиной взрыва стали старые трубы, в которых находились остатки ВВ. Перед проведением демонтажа труб не была проведена проверка наличия содержавшегося там ВВ, что и привело в итоге к несчастному случаю. Описанный случай не является уникальным и подобные трагедии периодически случаются на предприятиях. Основными причинами, по которым не проводятся проверки старого оборудования на наличие загрязнений ВВ являются сложность процедуры такой проверки, а также отсутствие конкретных стандартных инструкций и методик, применимых в таких ситуациях.

В данной работе была предпринята попытка применения экспресс-тестов на обнаружение следовых количеств ВВ для выявления загрязнения промывных вод, полученных после очистки технологического оборудования следующими штатными ВВ: тротил, тетрил, гексоген, октоген, ТЭН, нитроглицерин. Применение экспресс-тестов на наличие ВВ в производственных условиях поможет избежать несчастных случаев в работе с потенциально опасными объектами производства.

Экспериментальная часть

Реагенты и материалы:

- комплект для экспресс-анализа проб на наличие взрывчатых веществ «Вираз-ВВ» ИИШДВ.415310.001ТУ;

- тротил, тетрил, гексоген, октоген, ТЭН и нитроглицерин получены по методикам, приведенным в руководстве к практикуму [1].

Описание методики

В химический стакан помещали навеску соответствующего ВВ в количестве 0,05 г, добавляли 200–250 мл дистиллированной воды после чего смесь нагревали на плитке до кипения. Затем стакан с водным раствором ВВ охлаждали до комнатной температуры, отбирали пипеткой 1 мл этого раствора и переносили в стеклянную пробирку.

Для обнаружения тротила и тетрила к 1 мл раствора ВВ в пробирке добавляли 5–7 капель реактива А, после чего наблюдали появление красного (в случае тротила) или оранжевого (в случае тетрила) окраса раствора.

Для обнаружения гексогена, октогена, ТЭНа или нитроглицерина к 1 мл раствора ВВ в пробирке добавляли 5–7 капель Реактива А, выдерживали 10 минут, туда же добавляли 7–10 капель Реактива В и 5–7 капель реактива С, после чего наблюдали появление розового окраса раствора.

Параллельно экспериментам по обнаружению следовых количеств ВВ проводили опыты с холостой пробой, при которых действие реактивов А, В и С не вызывало окрашивания раствора.

Обсуждение результатов

Качественная реакция обнаружения полинитроароматических соединений, к которым относятся штатные ВВ тротил, тетрил и некоторые другие заключается в образовании окрашенных комплексов Мейзенгеймера или комплексов по реакции Яновского. Данные качественные реакции позволяют обнаружить полинитроароматические производные с концентрацией в растворе не менее 10 мкг/мл [2]. Раствор щелочи в системе вода-спирт-ДМСО является рабочим реагентом А в наборах экспресс-тестов «Вираз-ВВ» и подобных ему.

Качественное обнаружение нитраминов и нитроэфиров основано на реакции щелочного гидролиза соединений данных классов соединений с образованием нитрит-аниона. Далее нитрит анион в кислой среде обнаруживается путем образования красного красителя с сульфаниловой кислотой и 1-нафтиламином по реакции Грисса. Чувствительность такого способа обнаружения циклических нитраминов и нитроэфиров может достигать 1 мкг/мл [3]. Рабочие реагенты В и С в экспресс-тестах «Вираз-ВВ» представляют собой соответственно растворы сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина [4].

Для качественного обнаружения загрязнений различного рода технологических объектов взрывчатыми веществами на предприятиях не имеется каких-либо общепринятых инструкций. При этом наличие в свободном доступе наборов экспресс-тестов делает проверку на присутствие ВВ в потенциально опасных производственных объектах достаточно простой и не требующей сложного аналитического оборудования. Рабочие реагенты для обнаружения ВВ также возможно готовить в условиях любых химических лабораторий. Подготовка пробы для анализа может заключаться в промывке горячей водой, пропаривании или смывании органическими растворителями объектов, потенциально загрязненных остатками ВВ.

Заключение

В качестве инструмента исследования потенциально опасных производственных объектов на остатки взрывчатых материалов успешно могут быть использованы коммерчески доступные наборы экспресс-тестов на ВВ.

Список литературы

1. Жилин В.Ф. Руководство к лабораторному практикуму по синтезу нитросоединений: учеб. пособие. – 2-е изд. / В.Ф. Жилин, Е.Ю. Орлова, Г.М. Шутов, В.Л. Збарский, Г.Ф. Рудаков, Е.В. Веселова. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 240с.
2. Веселова Е.В., Дьяков М.В., Збарский В.Л. Методы обнаружения взрывчатых веществ. I. Анализ полинитроароматических соединений // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24. – № 3(108). – С. 20–25.
3. Веселова Е.В., Дьяков М.В., Збарский В.Л. Методы обнаружения взрывчатых веществ. II. Анализ циклических нитраминов // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. Т. 24. – № 3(108). – С. 29–34.
4. Устройство для обнаружения следовых количеств взрывчатых веществ: пат. РФ на полезную модель № 84124: МПК G01N31/00, C007C203/00, C07C243/02, C07C205/00 / Ахметов И.З. [и др.]. – Оpubл. 27.06.2009.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ЗАРУБЕЖНЫХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К УДАРУ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Дмитриев Н.В., Акинин Н.И., Журба И.А.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: В статье проводится анализ отечественных и зарубежных методик определения чувствительности к удару энергонасыщенных материалов. Представлены результаты расчета критических энергий инициации и критического давления для данных, полученных при использовании различных методик. Проведено сравнение полученных данных и сделаны выводы касательно их результатов. При изучении результатов сравнения выявлены значительные расхождения фактических результатов испытаний с общепринятыми теориями и закономерностями.

Ключевые слова: чувствительность к удару, сравнительный анализ, критическая энергия иницирования, взрывчатые вещества

COMPARATIVE ANALYSIS OF DOMESTIC AND FOREIGN METHODS FOR DETERMINING THE IMPACT SENSITIVITY OF EXPLOSIVES

Dmitriev N.V., Akinin N.I., Zhurba I.A.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The article analyzes domestic and foreign methods for determining the impact sensitivity of energy-saturated materials. The results of calculating the critical energies of initiation and critical pressure for data obtained using various methods are presented. A comparison of the obtained data is carried out and conclusions are made regarding their results. When studying the comparison results, significant discrepancies were revealed between the actual test results and generally accepted theories and patterns.

Keywords: impact sensitivity, comparative analysis, critical initiation energy, explosives

Знание чувствительности к удару необходимо для определения возможности и условий безопасного изготовления, хранения, перевозки и применения бризантных ВВ, а в случае иницирующих ВВ, еще и для определения возможности и условий безотказного возбуждения детонации.

Существующие на данный момент отечественные методы оценки чувствительности ВВ к механическим воздействиям можно разделить на две условные группы – это исследовательские и испытательные. В лабораторной и учебной практике преимущественно пользуются первыми методами, в них используются электронно-оптические и электрофизические методы регистрации давления удара, момент возникновения взрыва и другие параметры иницирования ВВ. Примером служит метод критического давления (МКД), разработанный в институте химической физики РАН. Испытательные же методы применяются в основном для получения среднестатистической информации о взрывоопасности исследуемого ВВ. К ним относятся гостовские и отраслевые методики испытаний ВВ на чувствительность к механическим воздействиям (ГОСТ 4545-88, ГОСТ 32421-13).

В зарубежной практике также наблюдаются различия в методиках и разнообразие применяемых инструментов. Перечень основных методик приведен в европейском

соглашении (ДОПОГ), а также в рекомендациях экспертов комитета ООН (STANAG-4489). Однако, располагая зарубежными и отечественными данными исследований чувствительности к удару энергонасыщенных материалов был проведен сравнительный анализ методик с целью нахождения сходств и различий.

Для рассмотрения результатов каждой отдельной методики и сравнения итоговых показателей устойчивости ВВ к механическим воздействиям необходимо привести все данные к одному единому виду. С этой целью произведен пересчет полученных данных по всем сравниваемым методикам, а полученные результаты приведены к виду, в котором можно оценить полученные показания. Как пример, для этого сравниваются характеристики ВВ опорного ряда – азид свинца, ТЭН, гексоген, октоген, тетрил, тротил. В табл. 1 приведены основные характеристики чувствительности ВВ опорного ряда.

Таблица 1

Основные характеристики чувствительности ВВ опорного ряда

ВВ	h_0 , см	$p_{кр}$, ГПа	Е, Дж	h_{50} , см
Азид свинца	<3	0,26	2,5	8,5
ТЭН	5	0,48	3	5 (13–17)
Октоген	7	0,65	5	20–26
Гексоген	7	0,7	5	12 (18–20)
Тетрил	10	0,84	4	13
Тротил	>50	1,1	30	25 (154)

Результаты расчета

Чтобы провести сравнение данных, полученных различными методиками, необходимо привести их к единому виду, для этого все имеющиеся значения приводим к виду энергии, развиваемой в момент сбрасывания груза на заряд с высот, указанных в методиках, по известной формуле:

$$E_{кр} = MgH_{нп} \quad (1)$$

$E_{кр}$ – энергия, развиваемая зарядом ВВ при сбрасывании на него груза с высоты нижнего предела чувствительности, Дж; M – масса груза, кг; g – ускорение свободного падения, м/с²; $H_{нп}$ – высота нижнего предела чувствительности взрывчатого вещества, м.

Используя формулу (1) переводим все значения нижних пределов высоты (значения, при которых происходит 50% взрывов) в энергию.

Результаты пересчета данных отечественных и зарубежных методик в критическую энергию инициирования представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты пересчета данных отечественных и зарубежных методик в критическую энергию инициирования, Дж.

ВВ	ГОСТ 4545 – 88	МКД	ГОСТ 32421 – 13	ДОПОГ	STANAG 4489
Азид свинца	2,84	1,26	2,5	4,1	4,1
ТЭН	4,9	4,3	3	2,45	7,35
Октоген	6,87	7,8	5	11,3	11,3
Гексоген	6,87	9,1	5	5,9	9,3
Тетрил	9,81	13,1	4	6,3	6,3
Тротил	>50	22,6	30	12,26	75,5

Для получения более точных результатов в сравнении методик проводился дополнительный пересчет полученных критических энергий инициирования в величину критического давления взрыва ВВ по формуле:

$$P = (E_{\text{нп}} \cdot k)^{1/2} / S \quad (2)$$

P – критическое давление ВВ, Па; $E_{\text{кр}}$ – энергия, развиваемая зарядом ВВ при сбрасывании на него груза, Дж; k – механическая жесткость копра, Н/м; S – площадь соударения роликов, м².

Механическая жесткость копра для методик ДОПОГ и STANAG-4489 принималась единым значением, для отечественных, и зарубежных методик, из работ А.В. Дубовика. Результаты пересчета данных методик в критическое давление приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты пересчета данных отечественных и зарубежных методик
в критическое давление, ГПа**

ВВ	ГОСТ 4545 – 88	МКД	ГОСТ 32421 – 13	ДОПОГ	STANAG 4489
Азид свинца	0,39	0,26	0,37	0,06	0,06
ТЭН	0,51	0,48	0,40	0,05	0,08
Октоген	0,61	0,65	0,52	0,10	0,10
Гексоген	0,61	0,70	0,52	0,07	0,09
Тетрил	0,72	0,84	0,46	0,07	0,07
Тротил	1,64	1,10	1,27	0,10	0,25

Для сравнения результатов испытания и пересчета полученные разными методиками в критическую энергию и критическое давление были сведены в табл. 4.

Таблица 4

**Сводная таблица пересчета данных различных методик в критическую энергию
и критическое давление**

ВВ	ГОСТ 4545 – 88			ДОПОГ			STANAG 4489			МКД		ГОСТ 32421– 13	
	h ₀ , см	Е, Дж	Р _{кр} , ГПа	h ₅₀ , см	Е, Дж	Р _{кр} , ГПа	h ₅₀ , см	Е, Дж	Р _{кр} , ГПа	Р _{кр} , ГПа	Е, Дж	Е, Дж	Р _{кр} , ГПа
Азид свинца	<3	2,84	0,39	8,5	4,1	0,06	8,5	4,1	0,06	0,26	1,26	2,5	0,37
ТЭН	5	4,9	0,51	5	2,45	0,05	13–17	7,35	0,08	0,48	4,3	3	0,40
Октоген	7	6,87	0,61	20–26	11,3	0,10	20–26	11,3	0,10	0,65	7,8	5	0,52
Гексоген	7	6,87	0,61	12	5,9	0,07	18–20	9,3	0,09	0,7	9,1	5	0,52
Тетрил	10	9,81	0,72	13	6,3	0,07	13	6,3	0,07	0,84	13,1	4	0,46
Тротил	>50	>50	1,64	25	12,26	0,10	154	75,5	0,25	1,1	22,6	30	1,27

Обсуждение результатов

В табл. 4 представлены результаты по критическим энергиям и критическим давлениям инициирования ВВ опорного ряда, с использованием отечественных и зарубежных методик испытаний на чувствительность к удару.

Полученные результаты по критическим энергиям инициирования показывают, что сравниваемые методики, вопреки ожиданиям, не дают схожего результата, более того, при подробном изучении выяснилось, что известные закономерности для ВВ опорного ряда по чувствительности к удару не соблюдаются в некоторых методиках.

На рис. 1 изображен, показывающий общий вид рассчитанной энергии инициирования для веществ опорного ряда. Согласно общеизвестным данным, в этом ряду чувствительность веществ снижается последовательно от азида свинца к тротилу.

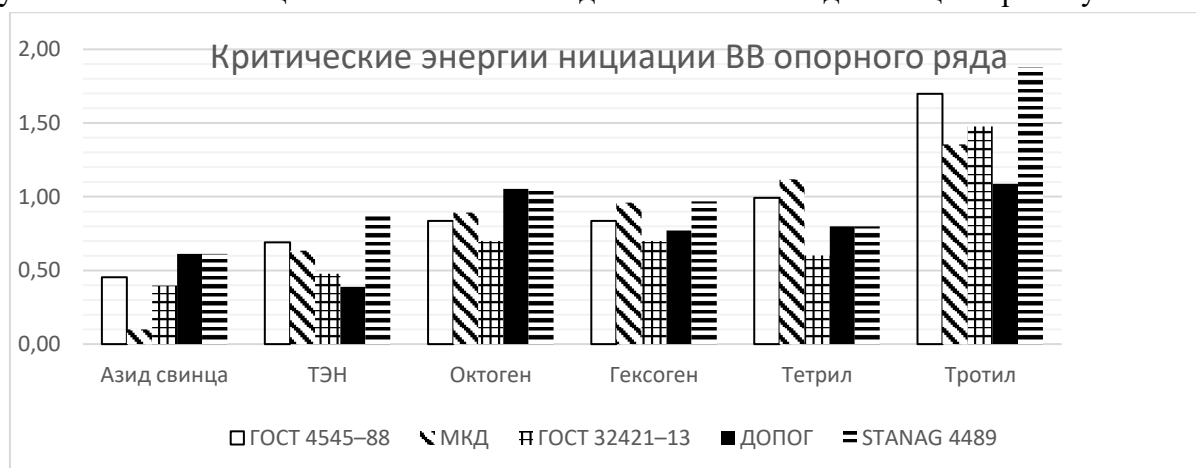


Рис. 1. Результаты пересчета критических энергий инициации ВВ опорного ряда

Это хорошо видно по методу критических давлений и методике ГОСТ 4545-88. В случае же остальных методов данное правило не подтверждается, особенно выбивается из этого правила данные, полученные по тетрилу, его чувствительность, согласно открытым сведениям оказывается ниже, чем у гексогена и октогена, чего быть не может. В общем стоит отметить, что полученные результаты вызывают смещенную картину и порождают больше вопросов к использованию определенных методик и полученных таким образом данным.

Отдельно стоит отметить результаты, полученные по критическим давлениям ВВ опорного ряда. В целом картина совпадает с данными по критическим энергиям, что не удивительно, так как расчет критического давления производился из данных полученных в результате расчета критических энергий инициирования. Но в этом случае методики ДОПОГ и STANAG-4489 снова обращают внимание на себя и выбиваются из общей картины результатов. Все дело в том, что по методике этих испытаний площадь ВВ в навеске на порядок больше, чем в остальных методиках, к тому же, сама навеска почти в три раза меньше по массе. Предположительно это может явиться причиной таких различий в итогах испытаний, так как при такой площади и массе ВВ в опыте участвует не вся масса ВВ, а лишь ее часть. Но такой вывод требует дополнительной проверки, поиска других подходов и требуется специальное объяснение. Оно должно включать детальный анализ механизма деформации, разрушения и разогрева ВВ в приборах, и требует отдельного рассмотрения.

Список литературы

1. Дубовик А.В. Чувствительность твердых взрывчатых систем к удару. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – 276 с.
2. Кондрик Б.Н. Общие закономерности инициирования взрыва при определении чувствительности ВВ // Физика горения и взрыва. – 1995. – Т. 31. – № 2.
3. Афанасьев Г.Т., Боболев В.К. Иницирование твердых ВВ ударом / Г.Т. Афанасьев, В.К. Боболев // М.: Наука. – 1968. – 176 с.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ СУБСТАНЦИЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Васин А. Я., Миловидов П.Д., Махалова Д.М.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: Даны результаты исследования пожаровзрывоопасных свойств фармацевтических субстанций умифеновир гидрохлорида и равидасвир гидрохлорида. Установлено, что оба вещества в осевшем состоянии являются горючими веществами. Аэрозоль умифеновира пожаровзрывобезопасна а пыль равидасвир гидрохлорида воспламеняется при концентрации 102 г/м³. На основании полученных кривых ТГ-ДТА и ИК спектров продуктов термообработки исследованных соединений, а также литературных данных определено, что первичной стадией термического разложения является отрыв группы HCl от молекулы вещества.

Ключевые слова: Умифеновир, равидасвир, термический анализ, пожаровзрывоопасность, группа HCl

THERMAL ANALYSIS AND FIRE AND EXPLOSION HAZARD OF SOME NEW DRUG SUBSTANCES

Vasin A. Y., Milovidov P.D., Makhalova D.M.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The results of the research of fire and explosion hazardous of pharmaceutical substances umifenovir hydrochloride and ravidasvir hydrochloride are presented. It is established that both substances in the settled state are flammable substances. Umifenovir hydrochloride's airborne dust is fire and explosion safe, while ravidasvir hydrochloride dust is flammable at a certain concentration 102 g/m³. Based on the obtained TG-DTA curves and FTIR spectra of the thermal decomposition products of the studied compounds, as well as published data, it was determined that the primary stage of thermal decomposition is the removal of the HCl group from the molecule of the substance.

Keywords: Umifenovir, ravidasvir, thermal analysis, fire and explosion hazard, HCl group

Введение

В России на протяжении последних лет активно развивается и растет выпуск фармацевтических препаратов. Утвержденная в Российской Федерации стратегия развития фармацевтической отрасли внесла огромный вклад в усовершенствование исследовательских центров и производств, позволила внедрить инновации в разработку лекарств. Важными задачами этой стратегии развития являются как импортозамещение ранее разработанных за рубежом препаратов, так и внедрение надежной системы производства собственных медицинских технологий и лекарственных средств по полному циклу [1]. Цель настоящего исследования – изучение термической устойчивости и пожаровзрывоопасных свойств новых фармацевтических веществ, что является важным шагом на пути к обеспечению пожаровзрывобезопасности технологических процессов предприятий, выпускающих лекарственные препараты. Для снижения риска возникновения и ликвидации последствий аварий и катастроф необходимо знать пожаровзрывоопасные

свойства технологических сред, обращающихся на производстве. Эффективность мероприятий по обеспечению пожаровзрывобезопасности производства и созданию безопасных условий труда напрямую зависит от правильности и полноты оценки пожаровзрывоопасных и физико-химических свойств исследуемых соединений.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В работе приведены результаты исследования термического разложения и пожаровзрывоопасных свойств двух новых противовирусных препаратов, содержащих в своей структуре группы HCl. Умифеновир гидрохлорид получен из ФГУП «ГНЦ НИОПИК», а равидасвир гидрохлорид из ООО «АФС-технологии». Названия веществ, их эмпирическая формула, содержание основного вещества, влажность и дисперсность порошка приведены ниже.

1. Умифеновир гидрохлорид, этиловый эфир 6-бром-5-гидрокси-1-метил-4-диметиламинометил-2-фенилтиометилиндолил-3-карбоновой кислоты (в виде гидрохлорида), $C_{22}H_{25}BrN_2O_3S \cdot HCl$. Белый порошок, основного вещества – 99 % масс., влажность – 1 % масс., дисперсность образца – 100 мкм и менее.

2. Равидасвир гидрохлорид, (метил N-[(2S)-1-[(2S)-2-[5-[6-[2-[(2S)-1-[(2S)-2-(метокси-карбониламино)-3-метилбутаноил]пирролидин-2-ил]-3Н-бензимидазол-5-ил]нафталин-2-ил]-1Н-имидазол-2-ил]пирролидин-1-ил]-3-метил-1-оксобутан-2-ил]карбамат-гидрохлорид), $C_{42}H_{50}N_8O_6 \cdot 2HCl$. Субстанция представляет собой белый порошок, хорошо растворимый в воде, с молярной массой 835,9 г/моль, основного вещества – 99 % масс., влажность – 3 % масс., дисперсность образца – 100 мкм и менее.

Поведение образцов при нагревании исследовалось на Венгерском дериватографе с микропроцессором. Исследование проводили в атмосфере воздуха. Полученные кривые ТГ-ДТА приведены на рис. 1 и 2. Из рис. 1 видно, что первоначальная потеря массы равидасвир гидрохлорида до 5 % масс. при нагревании до 125 °С обусловлена удалением влаги. При 250 °С наблюдается первоначальный скачок потери массы на (10–15) % масс., который сопровождается размытым эндоэффектом в интервале температур (250–290) °С. Эндоэффект обусловлен плавлением образца и отщеплением групп HCl от молекулы вещества, что подтверждается массовым содержанием групп HCl в структуре вещества (9%) а также визуальным наблюдением за поведением образца при его нагревании на установке ОТП. После плавления происходит выделение белых паров и изменение цвета жидкости с прозрачного до желтого, при этом остывший продукт термообработки с потерей массы (15–20) % масс. не растворяется в воде, что также указывает на отщепление групп HCl от молекулы вещества. Следует отметить, что ИК-спектры продуктов термообработки равидасвир гидрохлорида с потерей массы 12 % масс. полностью соответствуют исходному веществу, что также указывает на первоначальный отрыв групп HCl. Литературные данные [2–4] на примере афобозола, брадизола, 5-АЛК, АДР-1205, авиандра показывают, что отрыв групп HCl от молекулы вещества также сопровождается размытым эндотермическим эффектом и происходит в температурном интервале (167–241) °С.

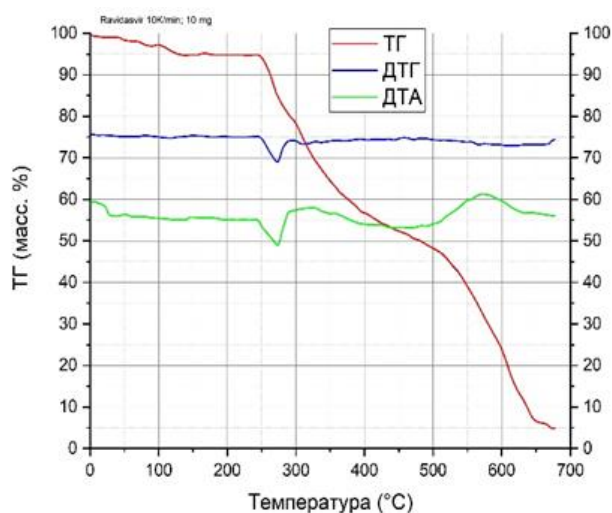


Рис. 1. Кривые ТГ-ДТА равидасвир гидрохлорида на воздухе.
Скорость нагрева 10 °С/мин

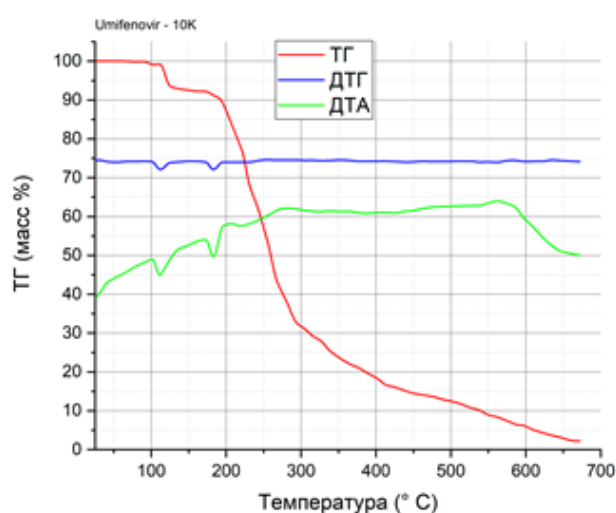


Рис. 2. Кривые ТГ-ДТА умифеновир гидрохлорида на воздухе.
Скорость нагрева 10 °С/мин

Более подробная информация о термическом разложении и показателях пожаровзрывоопасности авиандра дана в таблице. Лекарственный препарат авиандр (2,8-диметил-5-(2-фенилэтил)-2,3,4,5-тетрагидро-1Н-пиридо[4,3-*b*]индол (в форме гидрохлорида)) относится к фармакотерапевтическим группам психолептики и анксиолитических средств. $C_{21}H_{25}ClN_2$. Это твердое порошкообразное вещество белого цвета, хорошо растворяется в воде. Молярная масса: 339,5 г/моль, $t_{пл.} = 225$ °С.

Кривые ТГ-ДТА умифеновир гидрохлорида даны на рис.2, их которого видно, что при (100–120) °С наблюдается потеря массы около 2 % масс., обусловленная испарением влаги. При 120 °С наблюдается первоначальный скачек потери массы на 5 % масс., который сопровождается размытым эндоэффектом. Эндоэффект обусловлен отрывом группы HCl от молекулы вещества, что подтверждается массовым содержанием группы HCl в структуре вещества (5,3%), а также изменением цвета при термообработке вещества на установке ОТП с белого на желтый. При 180 °С проявляется второй эндоэффект, обусловленный плавлением вещества. Температура плавления соединения, определенная капиллярным способом равна (170–175) °С, скорость нагрева составляла 1 °С/мин. При этом на кривой ТГ одновременно начинается резкая потеря массы, которая видимо обусловлена интенсивным термическим разложением органической части молекулы вещества. После плавления вещества происходит изменение цвета с желтого на черный.

Таблица

Основные показатели пожаровзрывоопасности

Вещество	Аэрогель				Аэровзвесь НКПР, г/м ³
	$\Delta H_{сг.}^0$, МДж/кг	$t_{нир}^*$, °С	$t_{вос}$, °С	Группа горючести	
Равидасвир гидрохлорид	–19,30	250	342	горючее	102
Умифеновир гидрохлорид	–23,21	120, 180	277	горючее	до 500 – нет
Авиандр гидрохлорид	–34,59	240	345	горючее	48

* $t_{нир}$ определялась при скорости нагрева вещества 10 °С/мин.

Для определения характеристик пожаровзрывоопасности были использованы методики, описанные в ГОСТ 12.1.044-18. На установке ОТП были определены температуры воспламенения образцов. Нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР) был определен с помощью стеклянного взрывного цилиндра с нагревающейся спиралью. Результаты экспериментов внесены в таблицу.

Группу горючести для всех образцов определяли косвенно по другим показателям пожаровзрывоопасности. Все исследуемые вещества имеют температуру воспламенения, поэтому их можно отнести к горючим веществам. Пылевоздушные смеси испытывались с размером частиц 100 мкм и менее, с содержанием влаги не более 3%. Установлено, что аэрозоль умифеновир гидрохлорида являются пожаровзрывобезопасной; аэрозоль равидасвир гидрохлорида способна образовывать взрывоопасные смеси, ее НКПР составляет 102 г/м³. Содержание инертных элементов (N и O), а также групп HCl в структуре вещества составляет 33,6%, что оказалось недостаточным, чтобы аэрозоль равидасвира стала пожаровзрывобезопасной [5]. Аэрозоль авиандра является еще более взрывоопасной, ее НКПР = 48 г/м³. Это объясняется тем, что инертный элемент N и группа HCl присутствуют в молекуле в малом количестве (18,5%), поэтому теплота сгорания вещества имеет значительно более высокое значение чем у равидасвира и как следствие значение НКПР снижается.

Для аэрозоли равидасвир гидрохлорида были рассчитаны показатели взрывоопасности, а именно: максимальное давление взрыва, равное 366,5 КПа; максимальная скорость нарастания взрыва, равная 27,5 МПа/с; минимальное взрывоопасное содержание кислорода, равное 17%. Расчеты выполнены по методикам руководства [6]. Отсутствие НКПР у умифеновир гидрохлорида объясняется тем, что в структуре исследуемых веществ имеется достаточно большое содержание инертных элементов (O и N), группа HCl и Br в количестве 44 масс. %, которые выступают как флегматизаторы (O, N, HCl) и ингибиторы (Br) процесса горения пылевоздушных смесей. Из таблицы видно, что величины $t_{\text{вос}}$ для каждого образца превышают $t_{\text{нпр}}$, это говорит о том, что пожарная опасность исследуемых соединений обусловлена горением выделяющихся продуктов их термического разложения.

Заключение

На основании полученных и литературных данных по термическому разложению субстанций лекарственных препаратов с группой или группами HCl можно говорить о том, что первичной стадией термического распада этих соединений является отрыв групп HCl от молекулы вещества, которое сопровождается размытым эндотермическим эффектом в области температур (167–241) °C. Умифеновир гидрохлорид является исключением, у него $t_{\text{нпр}}$ составляет 120 °C. Аэрозоли равидасвир гидрохлорида и авиандра гидрохлорида являются пожаровзрывоопасными, это обусловлено тем, что содержание инертных элементов (O и N), а также групп HCl в структуре веществ сравнительно небольшое, оно не превышает критического значения 50% масс. [5]. Аэрозоль умифеновир гидрохлорида является пожаровзрывобезопасной и это объясняется тем, что в структуре вещества присутствуют не только инертные элементы и группа HCl, но и атом брома, которые в совокупности составляют 44% от молекулярной массы вещества, а атом брома выступает как ингибитор процесса горения пылей.

Список литературы

1. Стратегия развития фармацевтической промышленности Российской Федерации на период до 2030 года: утв. распоряжением Правительства Рос. Федерации от 07 июня 2023 г. №1495-р // Стратегия. – 2023. – С. 1 – 34.
2. Аносова Е.Б., Васин А.Я., Маринина Л.К., Блохина О.А., Масюкова Е.А. Термическое разложение и пожаровзрывоопасные свойства нового брадикардического средства – бразизола // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. – 2005. – Т. 19. – № 7. – С. 17–20.
3. Васин А.Я., Шушпанов А.Н., Аносова Е.Б., Маринина Л.К., Гаджиев Г.Г., Платонова С.А., Черепихина И.И., Канаева О.С. Термический анализ и пожаровзрывоопасность новых лекарственных препаратов // Химическая промышленность сегодня. – 2018. – № 5. – С. 48–55.
4. Батогова Д.М., Миловидов П.Д., Васин А.Я. Пожаровзрывоопасность нового лекарственного препарата авиандр // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. – № 10(289). – С. 118–120.
5. Изучение влияния инертных элементов в структуре вещества и механических примесей на горение пылей. / А.Я. Васин, Л.К. Маринина, А.Н. Шушпанов, Г.Г. Гаджиев, С.А. Платонова. // В сборнике: Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности объектов. Материалы IV Всероссийской н.п. конференции, посвященной Году гражданской обороны. – 2017. – С. 17–22.
6. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов: Руководство. – М.: ВНИИПО, 2002. – 77 с.

УДК 661.188.1+621.796

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН СНИЖЕНИЯ КАЧЕСТВА ГЛИЦЕРИНА, ИСПОЛЪЗУЕМОГО ОБОРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕСПУБЛИКИ ВЬЕТНАМ

До Тхань Хынг¹, Шушпанов А.Н.²

¹ Научно-исследовательский институт высокоэнергетических материалов, Ханой, Вьетнам

² ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Аннотация: Ряд предприятий оборонной промышленности Социалистической Республики Вьетнам столкнулся с низкой стабильностью нитроглицерина, получаемого в классическом производственном процессе. В процессе исследования было установлено, что основная причина – снижение качества исходного сырья, глицерина. Отмечено отсутствие регламентов хранения, технических условий и правил приемки сырья, равно как и единых методик контроля качества в Республике Вьетнам. Приведены рекомендации по основным показателям качества глицерина, на которые следует обращать внимание в первую очередь.

Ключевые слова: глицерин, нитроглицерин, акролеин, регламент хранения

RESEARCH ON THE REASONS FOR THE DECREASE IN QUALITY OF GLYCERIN USED BY THE DEFENCE INDUSTRY OF THE SOCIALIST REPUBLIC OF VIETNAM

Do Thanh Hung¹, Shushpanov A.N.²

¹ High Energy Materials Research Institute, Hanoi, Vietnam

² D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: A number of defense industry enterprises in the Socialist Republic of Vietnam have encountered low stability of nitroglycerin obtained in the classical production process. The study found that the main reason is the decrease in the quality of the original raw material, glycerin. It was noted that there are no storage regulations, technical conditions and rules for the acceptance of raw materials, as well as unified quality control methods in the Republic of Vietnam. Recommendations are given on the main indicators of glycerin quality, which should be paid attention to first of all.

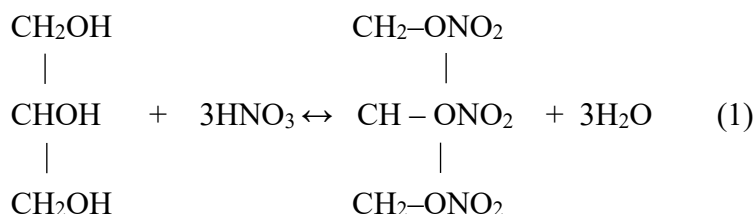
Keywords: glycerin, nitroglycerin, acrolein, storage regulations

Глицерин – органическое вещество, простой представитель трехатомных спиртов с формулой $C_3H_5(OH)_3$ (рис. 1), широко используемый не только в медицине, сельском хозяйстве, текстильной, кожевенной, бумажной и косметической промышленности, но также и в оборонной промышленности в качестве одного из основных ингредиентов при производстве нитроглицерина (НГЦ), используемого в бездымных порохах или взрывчатых веществах [1]. Для производственных предприятий Юго-Восточной Азии данное сырье в основном импортируется [2], и Республика Вьетнам в этом не является исключением, регулярно получая партии глицерина, который затем хранится на складах, откуда поступает в производственный цикл при появлении заказа на производство.

В 2024 году в процессе производства НГЦ на предприятиях оборонной промышленности Республики Вьетнам был использован глицерин аналитически надлежащей кондиции, но с трудом устанавливаемых и достаточно длительных сроков хранения (6 лет и более). В процессе было обнаружено, что и произведенный НГЦ, и бездымные пороха на его основе обладали низкой кондицией, в частности, были химически нестабильны, что могло привести к разнообразным инцидентам в области безопасности. Предприятиями и контролирующими их правительственными структурами были предприняты многочисленные меры по поиску причин и решений для их устранения и обеспечения должного качества продукции на производствах.

Анализ процесса производства НГЦ

Реакция создания НГЦ осуществляется путем реакции глицерина с азотной кислотой HNO_3 в присутствии дегидратирующего агента (например, серной кислоты H_2SO_4) с образованием НГЦ и воды (уравнение 1). Это один из самых опасных процессов в химической технологии.



В промышленности производство НГЦ осуществляется по инжекторной технологии, по которой в реакционный сосуд непрерывно подаются смесь глицерина и азотной кислоты. Постреакционная смесь последовательно поступает в теплообменники-чиллеры, в которых она охлаждается до 15–18 °С. После охлаждения постреакционная смесь поступает в центрифугу, где НГЦ отделяется от кислотной отработки. Далее НГЦ транспортируется на стадию промывки в виде водной эмульсии. НГЦ, выходящий из промывных колонн, должен

достичь определенной химической стабильности, выдержать т. н. пробу Абеля при 72,75 °С в течение 30 или более мин., после чего он может быть передан на хранение.

Производства начали сталкиваться с проблемой значительного снижения стабильности НГЦ после промывки, образцы достигали, но практически не переходили норматив на пробе Абеля в 30 мин., а ряд образцов в принципе не достигал его, показывая разложение в пределах 20–29 мин. Была проведена экспертиза соответствия сырья – глицерина, включающая в себя как химический анализ, так и проверку документации. Было установлено, что партия глицерина, запущенная в производство, в принципе имеет высокую степень чистоты ($\geq 99,5\%$), что отвечает требованиям, предъявляемым к производству НГЦ, однако информация о сроках производства и сроках годности отсутствовала. Единственной доступной информацией стали даты импорта, установленные из соответствующей документации, и по ним глицерин хранился 6 лет и более. Гарантийный срок хранения глицерина по нормативным данным [4] составляет 5 лет, но в Республике Вьетнам нет аналогичного документа.

Возникло предположение, что причина снижения химической стабильности НГЦ может быть связана с исходным глицерином, хотя результаты лабораторного анализа и вводного контроля на линии нитрования убедительно показывали, что глицерин полностью соответствует требованиям. Для проверки на ряде предприятий заменили глицерин новым, импортированным из Малайзии, химическая чистота которого составляла 99,7% и более, время же от его выпуска до ввода в производство было не более 9 месяцев. Приступили к производству НГЦ в том же технологическом режиме одновременно для двух видов глицерина: нового типа, импортируемого из Малайзии, и старого типа. Результаты пробы Абеля показали, что стабильность НГЦ, полученного из вновь импортированного глицерина, достигала стабильности в 35–37 мин., тогда как НГЦ, полученный из старого глицерина, не выдерживал пробы, начиная разлагаться во временном интервале в 20–22 мин.

Анализ причин падения стабильности НГЦ

На основании вышеизложенного вполне логичной видится задача выяснения причин, приводящих к ухудшению качества глицерина. Был выполнен пробоотбор глицерина на предприятиях, были взяты изначальные образцы глицерина, НГЦ из которых обладал пониженной стабильностью (М1), новые образцы производства Малайзии, НГЦ из которых успешно проходил пробу Абеля без явной деградации (М2), кроме того, в качестве образца сравнения был использован образец химически чистого глицерина производства компании Merck (М3). В результате анализа доступной нормативной документации, а именно регламентов производств во Вьетнаме, северокорейского процесса тестирования глицерина и российской нормативной документации было установлено, что в нормативах описаны как общие, так и уникальные для каждого из нормативов показатели, в том числе имеются значительные различия в методиках. В конечном итоге было решено составить список показателей и анализировать их комплексно. Результаты представлены в табл. 1.

По результатам анализа было определено, что показатели для ряда образцов глицерина находятся в пределах допустимых значений, но образцы группы М1 стали вызывать подозрения уже на стадии определения коэффициента реакции с КОН и зольности.

Результаты анализа показателей глицерина

№	Показатели	М1	М2	М3
1	Прозрачность	прозрачный, без примесей		
2	Запах	сладковатый, приятный		
3	Плотность, г/мл			
	измерение пикнометром	1,261	1,263	1,263
	измерение ареометром	1,261	1,262	1,262
4	Коэфф. реакции, см ³ 0,1 моль/л КОН	0,62	0,40	0,33
5	Масс. доля золы, %	0,071	0,005	0,003
6	Масс. доля чистого глицерина (в пересчете на плотность), %			
	по данным пикнометра	99,15	99,68	99,83
	по данным ареометра	99,13	99,27	99,38
7	Коэфф. омыления, мг КОН	0,11	0,12	0,15
8	Наличие хлора*	—	—	—
9	Наличие сернистых соединений*	—	—	—
10	Наличие углерода*	—	—	—
11	Наличие акролеина и других восстановителей*	присутствует	—	—
12	Наличие железа*	—	—	—

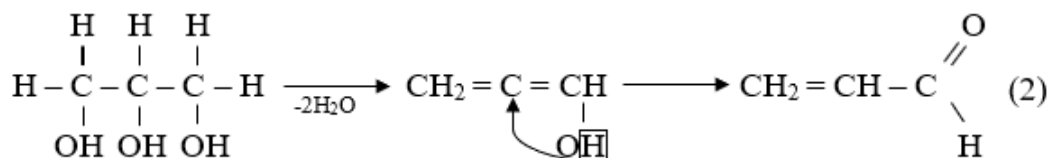
* – качественные реакции

Результаты качественного анализа внесли ясность – в длительно хранящемся глицерине М1 обнаружено присутствие акролеина, а возможно, и других восстановителей, что обуславливает хотя и небольшое, фактически, в 0,5%, но заметное снижение содержания чистого глицерина в М1 по сравнению с М2 и М3, а также снижает стабильность производимого НГЦ.

Лабораторный синтез НГЦ из М1 и тест на акролеин

При хранении под воздействием ряда факторов окружающей среды, в том числе температуры, дневного света, различных окислителей, глицерин может подвергнуться дегидратации в акролеин [5]. В структурной формуле акролеина ($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$) присутствует двойная связь и альдегидная функциональная группа, поэтому акролеин в равной мере проявляет свойства непредельного органического соединения и альдегида.

Механизм реакции довольно сложен и включает в себя несколько стадий, но кратко может быть записан, как уравнение 2.



Акролеин явно оказывает воздействие на производство НГЦ. Дело в том, что в нитрующую смесь входят 60–65% H_2SO_4 , 24–27% HNO_3 и 8–10% воды. В смеси протекают реакции, в результате которых в нитрующей смеси могут возникнуть ионы NO_2^+ и H_3O^+ . Далее возможна реакция образования ацетала из акролеина. В молекуле ацетала присутствуют две гидроксогруппы, которые могут участвовать в реакции этерификации с нитрующей смесью. Продуктом реакции этерификации является довольно нестабильный динитрат пропиленгликоля $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{ONO}_2)_2$, и во время хранения легко разлагающийся

с образованием газообразного NO₂ характерного красно-бурого цвета. Процесс удалось воспроизвести в лаборатории, были задействованы два образца глицерина – М1 и М3. Образец НГЦ из старого глицерина после приготовления изменил цвет и на желтый-коричневый и испускал небольшое количество бурых паров, в то время как НГЦ из образца М3 оставался бесцветным и вполне стабильным.

Заключение

На основе результатов исследований и аргументов, изложенных выше, авторы предлагают ряд показателей качества глицерина, используемого для производства НГЦ на предприятиях оборонной промышленности Социалистической Республики Вьетнам (табл. 2).

Таблица 2

Предлагаемые показатели качества глицерина

Показатель	Размерность, способ определения	Значение
Прозрачность	платиново-кобальтовая шкала	прозрачный
Запах	органолептически	без резких запахов
Плотность при 20 °С	г/мл	$\geq 1,261$
Коэфф. реакции	0,1 моль/л КОН, см ³	$\leq 1,5$
Масс. доля золы	%	$\leq 0,14$
Масс. доля чистого глицерина (в пересчете на плотность)	%	≥ 99
Коэфф. омыления	КОН, мг	$\leq 0,7$
Наличие акролеина и других восстановителей	качественно, да/нет	нет
Срок хранения	год	< 5

Авторы считают, что Республике Вьетнам необходимо разработать собственную нормативную документацию в области технических условий производства и хранения веществ, являющихся полупродуктами в критических производственных процессах.

Список литературы

1. Ngô V.G. Tính chất nhiên liệu tên lửa và thuốc phóng. Hà Nội: Nhà xuất bản Quân đội, 2005. Нго Ван Зяо Свойства топлива и ракетного топлива. Ханой: Издательство Народной армии, 2005.
2. Glycerol, crude; glycerol waters, glycerol lyes | Импорт и Экспорт | 2023 URL: https://trendeconomy.ru/data/commodity_h2/1520 (дата обращения: 23.02.2025)
3. ГОСТ 7482-2023 Глицерин. Правила приемки и методы испытаний. 2023.
4. ГОСТ 6824-96 Глицерин дистиллированный. Технические условия. 1996.
5. Алферов К.Д. Взрывчатые вещества. Часть 2. Иницирующие и бризантные ВВ. – Пенза: Пензенское высшее артиллерийское инженерное ордена Красной Звезды училище, 1965. – 187 с.

АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Райкова В.М., Шикотко М.А., Шушпанов А.Н.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Аннотация: Проведен сравнительный анализ физико-химических свойств и показателей пожаровзрывоопасности для органических пероксидов различных классов. Рассчитаны энтальпии образования пероксидов и сопоставлены с литературными данными. Определены зависимости периода индукции адиабатического теплового взрыва (TMR) от начальной температуры.

Ключевые слова: органические пероксиды, термическое разложение, адиабатический тепловой взрыв

THERMAL HAZARD ANALYSIS OF LIQUID ORGANIC PEROXIDES OF VARIOUS STRUCTURES

Raikova V.M., Shikotko M.A., Shushpanov A.N.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The physicochemical properties and fire and explosion hazard indicators for various classes of organic peroxides are compared. The formation enthalpies of peroxide are calculated and compared with scientific literature data. The dependences of the induction period of an adiabatic thermal explosion (TMR) on the initial temperature are determined.

Key word: organic peroxides, thermal hazard, adiabatic thermal explosion

Органические пероксиды производятся в большом количестве, широко используются в химической и нефтехимической промышленности. Их производство и применение сопряжено со значительной опасностью, так как они относятся к термически нестабильным соединениям, имеют низкую энергию активации распада и невысокую температуру самовоспламенения [1]. Их термическая нестабильность обусловлена наличием в составе молекулы пероксогруппы. При повышенной температуре, в присутствии концентрированных кислот или катализаторов пероксидная связь О–О разрывается, и молекула расщепляется на несколько свободных радикалов или ионов. Разложение обычно протекает с выделением тепла и в большой массе может привести к тепловому взрыву. Органические пероксиды подразделяются на 7 типов (А–G) согласно их степени опасности [2].

Важным параметром, характеризующим термическую нестабильность органических пероксидов, является температура самоускоряющегося разложения (ТСУР). Параметр ТСУР используется в качестве критерия для отнесения опасных веществ к классу самореагирующих веществ [3]. Самореагирующие вещества, согласно определению, могут быть термически нестабильными веществами или их смесями. Они способны к сильному экзотермическому разложению, даже без наличия кислорода. К этому классу веществ относятся органические пероксиды. Основной опасностью для них, как и для взрывчатых веществ является потенциальная возможность теплового взрыва.

В настоящей статье представлены результаты анализа термической опасности жидких пероксидов различного строения. Физико-химические свойства и температура вспышки в закрытом тигле изученных пероксидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Брутто-формула, молярная масса (М), плотность (ρ), температура кипения (t_к) и температура вспышки (t_{всп}) пероксидов [4, 5]

Название	Брутто-формула	М, г/моль	ρ, г/см ³	t _к , °С	t _{всп} , °С
Трет-бутил гидропероксид	C ₄ H ₁₀ O ₂	90,12	0,860	46	43
Ди-н-пропил пероксидикарбонат	C ₈ H ₁₄ O ₆	206,19	1,143	219,5	85,8
Ди-трет-бутил пероксид	C ₈ H ₁₈ O ₂	146,22	0,800	110	4
Трет-амил пероксипивалат	C ₁₀ H ₂₀ O ₃	188,26	0,924	204	59,2
Ди-трет-амил пероксид	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	174,28	0,818	177,7	41,1
Бис (3-метоксибутил) пероксидикарбонат	C ₁₂ H ₂₂ O ₈	294,30	1,132	328	139,1
Трет-амил перокси-2-этилгексаноат	C ₁₃ H ₂₆ O ₃	230,34	0,900	267,6	76
1,1-бис- (трет-бутилперокси) циклогексан	C ₁₄ H ₂₈ O ₄	260,36	1,0	278,8	97,3
Трет-амил пероксинеодеканоат	C ₁₅ H ₃₀ O ₃	258,39	0,903	298,8	80,9
2,5-диметил-2,5-ди (трет-бутилперокси) гексан	C ₁₆ H ₃₄ O ₄	290,43	0,877	306,5	106,1
Бис (3,5,5-триметилгексаноил) пероксид	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	314,45	0,942	359,5	149,8
Кумил пероксинеодеканоат	C ₁₉ H ₃₀ O ₃	306,43	0,974	375	108,1

По температуре вспышки жидкие пероксиды можно разделить на две группы. К легковоспламеняющимся жидкостям относятся 4 пероксида, а именно: трет-бутил гидропероксид, ди-трет-бутил пероксид, трет-амил пероксипивалат и ди-трет-амил пероксид. Остальные 8 пероксидов относятся к горючим жидкостям. С ростом температуры кипения от 46 °С до 375 °С отмечается тенденция увеличения температуры вспышки в интервале 4–150 °С, но четкой корреляционной зависимости не наблюдается.

Для всех изученных пероксидов был проведен расчет энтальпий образования в газовой и жидкой фазах. Стандартные энтальпии образования в газовой фазе органических пероксидов рассчитывали с помощью двух методов: по методу аддитивных связей [4] и с применением программного средства МОРАС-2016 [6].

Расчеты по методу аддитивных связей проводились по уравнению:

$$\Delta H_{f298(r)}^{\circ} = \sum \Delta(\Delta H_f^{\circ})_i n_i,$$

где n_i – число связей i-го типа в молекуле соединения; Δ(ΔH_f^o)_i – аддитивный вклад связи i-го типа.

МОРАС-2016 – это компьютерная программа, которая используется для расчета электронных структур и химических свойств молекул и соединений. С помощью внесения структурной формулы, выбора методики и ввода других данных МОРАС-2016 проводит вычисления различных химических параметров, в том числе энтальпии образования вещества в газовой фазе.

Результаты расчета энтальпии образования органических пероксидов в газовой фазе, выполненные двумя методами сопоставлены с данными, приведенными в книге [1], (рис. 1).

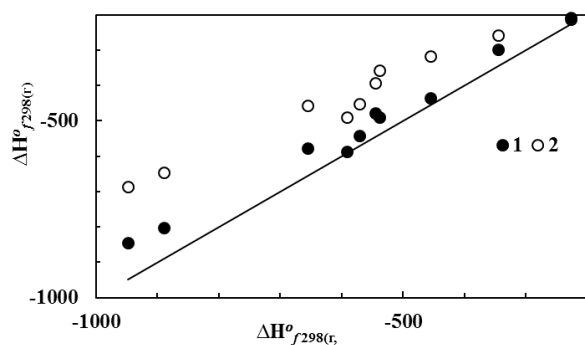


Рис. 1. Сравнение расчетных значений энтальпии образования в газовой фазе (кДж/моль) с данными [1]: 1 – MORAS-2016; 2 – метод аддитивных связей

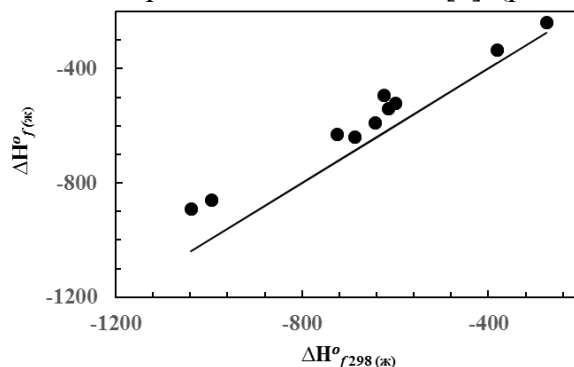


Рис. 2. Сравнение расчетных значений энтальпии образования в жидкой фазе (кДж/моль) с данными [1]

Метод аддитивных связей дает более значительные отклонения от данных [1] по сравнению с MORAS-2016. Среднее отклонение результатов расчета для MORAS 2016 составляет около 8,6%, а для метода аддитивных связей – 25%.

Энтальпию образования в жидкой фазе рассчитывали по уравнению:

$$\Delta H^{\circ}_{f(ж)} = \Delta H^{\circ}_{f298(г)} - \Delta H^{\circ}_{исп},$$

где $\Delta H_{исп}$ – энтальпия испарения.

Для вычисления энтальпии испарения при температуре кипения применялось правило Трутона:

$$\Delta H^{\circ}_{исп} \approx 88 * T_{кип}.$$

В расчете $\Delta H^{\circ}_{f(ж)}$ использовали значения $\Delta H^{\circ}_{f298(г)}$ полученные с применением MORAS 2016. Результаты расчета представлены на рис. 2 в сравнении со значениями $\Delta H^{\circ}_{f298(ж)}$, приведенными в монографии [1]. Результаты расчета $\Delta H^{\circ}_{fж}$ выше данных [1] в среднем на 13%.

Как уже отмечалось в начале статьи, термическая опасность органических пероксидов связана с возможностью возникновения теплового взрыва. Потенциальная термическая опасность, присущая химическому веществу, в наибольшей степени характеризуется периодом индукции адиабатического теплового взрыва, который определяется уравнением классической теории горения и взрыва:

$$\tau_{ad} = \frac{C_v * R * T_0^2}{Q_r * E_a * A} * \exp\left(\frac{E_a}{R * T_0}\right),$$

где R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); T_0 – начальная температура вещества, К; C_v – теплоемкость вещества, кДж/(кг·К); E_a – энергия активации, кДж/моль; A – предэкспоненциальный множитель; Q_r – теплота реакции разложения, кДж/кг.

Период индукции адиабатического теплового взрыва был рассчитан для 5 пероксидов в интервале значений $T_0 = 50\text{--}150$ °С. Энергия активации разложения растворов этих пероксидов приведена в монографии [1]. Там же приведены значения температуры периодов полураспада $\tau_{1/2}$, равных 1 часу и 10 часам. На основании этих данных был произведен расчет констант скорости первого порядка:

$$k = \frac{\ln(2)}{\tau_{1/2}}.$$

Значения предэкспоненциального множителя найдены из уравнения Аррениуса:

$$A = k * e^{\frac{E_a}{RT}}$$

В табл. 2 представлены характеристики процесса термического разложения для пяти пероксидов. Номера веществ соответствуют табл. 1.

Таблица 2

**Энергия активации (E), предэкспоненциальный множитель (logA),
теплота разложения (Q_r) и ТСУР пяти органических пероксидов**

№	E, кДж/моль	logA (с ⁻¹)	Q _r , кДж/моль	ТСУР, °С
2	113,0	13,6	1824	-5
3	161,2	16,2	464	78
7	145,2	17,1	1067	35
8	143,9	15,8	989	60
11	125,5	15,0	767	27

Для этих веществ был рассчитан период индукции адиабатического теплового взрыва в интервале значений T₀ = 50–150 °С и построена зависимость периода индукции от начальной температуры (рис. 3).

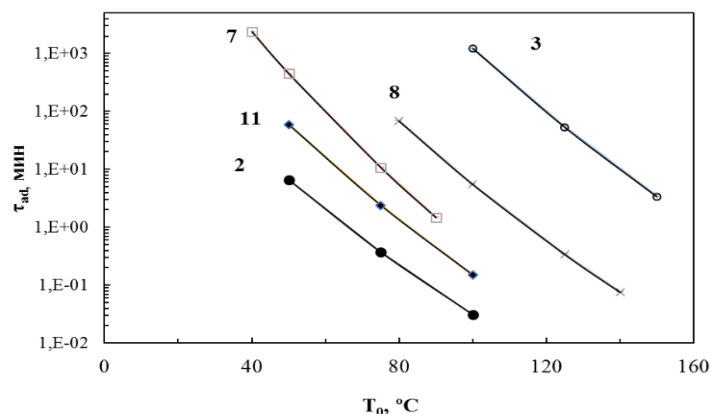


Рис. 3. Зависимость периода индукции адиабатического теплового взрыва органических пероксидов от температуры

Порядок расположения зависимостей τ(T₀) снизу вверх на рис. 3 соответствует порядку увеличения энергии активации и возрастания ТСУР (табл. 2). Наиболее термически опасным пероксидом является ди-н-пропил пероксидикарбонат: E_a = 113,0 кДж/моль, ТСУР = -5 °С, период индукции при 100 °С составляет 2 с. Для ди-трет-бутил пероксида (E_a = 161,2 кДж/моль, ТСУР = 78 °С) период индукции при 100 °С равен 20 час.

Список литературы

1. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. Физическая химия органических пероксидов // М.: ИКЦ «Академкнига». – 2003. – Т. 391. – 391 с.
2. ГОСТ 32419-2022 Классификация опасности химической продукции. Общие требования: дата введения 01.01.2023. – Москва: Российский институт стандартизации, 2022. – 47 с.
3. Wang B. et al. Prediction of the self-accelerating decomposition temperature of organic peroxides using QSPR models // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Т. 128. – С. 399–406.
4. Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник в 2-х томах. - 1-й том изд. – М.: Пожнаука, 2004. – 713 с.
5. Chemical Traiding Guide [Электронный ресурс]. URL: <https://www.guidechem.com/encyclopedia> (дата обращения 15.03.2025).
6. Stewart Computational Chemistry, MOPAC2016 // – 2016.

**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ РЯДА
НАФТОХИНОНДИАЗИДОВ**

Шушпанов А.Н., Васин А.Я., Солодухин Е.С.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: Впервые публикуются сводные данные по пожаровзрывоопасности и кинетическим параметрам термоллиза перспективных светочувствительных соединений, выпускаемых на производстве ГНЦ «НИОПИК» и находящихся широкое применение в радиоэлектронной промышленности России, в том числе в области обеспечения технологического суверенитета. Установлено, что краситель М и краситель N2 являются веществами, способные к взрывчатому превращению. Показана необходимость тщательного обеспечения безопасных температурных режимов производства, в особенности производства полупродуктов.

Ключевые слова: нафтохинондиазиды, пожаровзрывобезопасность, позитивные фоторезисты

**THERMAL ANALYSIS AND FIRE AND EXPLOSION HAZARD OF A VARIETY OF
NAPHTHOQUINONE DIAZIDES**

Shushpanov A.N., Vasin A.Ya., Solodukhin E.S.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: For the first time, summary data on the fire and explosion hazard and kinetic parameters of thermolysis of promising photosensitive compounds manufactured by JCS NIOPIK and widely used in the Russian radioelectronic industry, including the ensuring of technological sovereignty, are published. It has been established that dye M and dye N2 are substances, capable of explosive transformation. The necessity of careful provision of safe temperature conditions of production, especially the production of intermediates, is shown.

Keywords: naphthoquinone diazides, fire and explosion hazard, positive photoresists

Введение

В настоящее время светочувствительные диазосоединения находят широкое применение в полиграфической и радиоэлектронной промышленности. С их помощью возможно изготовление печатных форм и копировальных слоев, плат печатного монтажа, микросхем, прецизионных шкал, дифракционных решеток и т. д. Позитивные фоторезисты, представленные в основном в форме нафтохинондиазидов, являются основой высокоэффективных светочувствительных композиций, обладающих полным спектром важных технических свойств – отсутствием темнового дублирования, высокой светочувствительностью, отличными репродукционно-графическими и физико-механическими характеристиками после проявки (отверждения) и высоким резистивно-защитным действием, хотя и сравнительно невысоким по современным меркам разрешением.

Повышение чувствительности существующих фоторезистов – действительно важная задача в современном мире. К сожалению, НХД не способны конкурировать, например, с сил-сесквиоксанами [1] за наноразмерную область (линии травления шириной порядка 5 нм),

но в области микронных разрешений исследования появляются регулярно, в частности, см. недавнюю статью об успехах в синтезе системы для четкого травления линий шириной 1 мкм [2]. Интересно, что в маргинальной области перехода от микроразмеров к наноразмерам (десятые доли мкм) появляются возможности применить подходы зеленой химии – фоторезисты строятся на основе частиц хитозана [3], кумарина [4] или коричной кислоты [5], проявителем остается ультрафиолетовое излучение, но закрепителем становится не раствор щелочи, а вода. В научной литературе появляются обсуждения потенциальной возможности ведения процессов фотолитографии при комнатной температуре [6] – очевидно, чтобы снизить риски выхода из-под контроля экзотермических процессов в промышленности, но в настоящий момент речь не идет о широком промышленном внедрении.

Тем не менее, существующий рынок позитивных фоторезистов, похоже, не собирается сдавать позиции в предстоящую декаду, аналитики отмечают [7] возможный рост производства почти на 6%. Вопросы промышленной безопасности стоят перед любым химическим производством, но наиболее остро – перед производствами, на которых обращаются вещества и полупродукты повышенной пожаровзрывоопасности, к таким веществам, несомненно, относятся и позитивные фоторезисты.

Данная публикация впервые суммирует критически важные данные для двух полупродуктов производства позитивных фоторезистов (Краситель М и Краситель N2) и двух популярных в России фоторезистов (Продукты 27В и 451). Работа по изучению пожаровзрывоопасных свойств позитивных фоторезистов ведется в РХТУ им. Д.И. Менделеева с 2019 года, авторы занимались ей непосредственно, результатами стала публикация множества тезисов, приведших к созданию ряда важных статей по обсуждаемому вопросу [8–10], диссертация кандидата наук [11], а главное – на производство ФГУП «ГНЦ «НИОПиК» были переданы данные в виде заключения о пожаровзрывоопасности для включения в технологические регламенты и регламенты хранения продукции.

Характеристика исследованных веществ

Краситель М: 1,2-нафтохинондиазид (2)-5-сульфокислоты моноватриевая соль, SMILES: N#N=c2ccc1c(S(=O)(=O)O[Na])cccc1c2=O, эмпирическая формула $C_{10}H_5N_2O_4SNa$, $M = 272,21$ г/моль.

Краситель N2: 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфохлорид, SMILES: N#N=c2ccc1c(S(=O)(=O)Cl)cccc1c2=O, эмпирическая формула $C_{10}H_5N_2O_3SCl$, $M = 268,68$ г/моль.

Продукт 27В: Эфир 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты и бис-фенолформальдегидной смолы, эмпирическая формула $C_{71}H_{48}N_8O_{16}S_4$, $M = 1397,44$ г/моль.

Продукт 451: Эфир 2,3,4,4'-тетраоксибензофенона и 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты, эмпирическая формула $C_{54}H_{30}N_8O_{17}S_4$, $M = 1179,11$ г/моль.

Термический анализ и кинетические параметры

Для изученных веществ ДТА выполнялся в интервале температур 25–700 °С со скоростями нагревания 2–20 °С/мин в окислительной атмосфере (воздух), а также 10 °С/мин в инертной атмосфере (гелий или азот). Эксперимент проводился с целью выяснения общей картины поведения веществ при нагревании, установления зависимостей в термическом разложении веществ, а также для получения набора данных термоанализа, пригодных для выполнения расчета кинетических параметров. Характерные кривые

TG-DTA приведены на рис. 1, кинетические параметры первой стадии термолита соединений представлены в табл. 1.

При проведении кинетических расчетов использовался безаприорный анализ методом Киссинджера, который реализует связь между температурой точки максимума и скоростью нагревания. Уравнения Аррениуса, ставшие базисом для расчета основных кинетических параметров в зависимости от температуры процесса $k(T)$, также приведены в соответствующем столбце табл. 1. На данной стадии исследования были определены кинетические параметры первого этапа разложения всех изученных веществ.

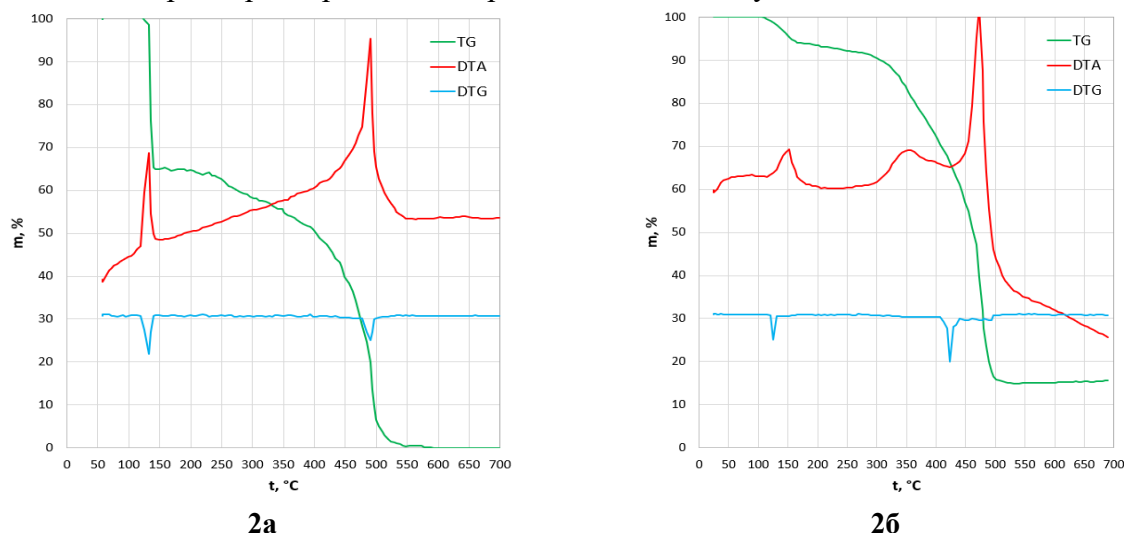


Рис. 1. Характерные TG-DTA кривые для полупродуктов (2а, Краситель N2) и выпускных форм (2б, Продукт 27В) в интервале температур 25–700 °С, атмосфера воздуха, скорость нагревания 10 °С/мин

При исследовании веществ методом дифференциального термического анализа с термогравиметрией (TG-DTA) было обнаружено, что все вещества обладают склонностью к интенсивному экзотермическому разложению при относительно низких температурах, причем процесс сопровождается интенсивной потерей массы. Сочетание этих двух факторов позволяет говорить о взрывоподобном протекании процесса разложения.

Таблица 1

Кинетические параметры первой стадии термолита исследованных соединений

Наименование вещества	Температурный диапазон термолита, °С	E_A , кДж/моль	A , s^{-1}	$k(T)$
Краситель М	132–170	117	14,2	$1,003 \cdot 10^{10} \cdot e^{-15632/T}$
Краситель N2	118–170	103	24,6	$7,669 \cdot 10^7 \cdot e^{-12543/T}$
Продукт 27В	132–180	105	11,2	$1,12 \cdot 10^7 \cdot e^{-12591/T}$
Продукт 451	132–190	194	22,7	$2,04 \cdot 10^{18} \cdot e^{-23386/T}$

Полученные в ходе термического анализа кинетические параметры начальной стадии разложения веществ подчеркивают заключение о их низкой термической стабильности. Наименьшую стабильность показали полупродукты производства фоторезистов, чьи кинетические параметры вплотную приближаются к пограничным значениям стабильности веществ, встречающимся в специальной литературе.

Показатели пожаровзрывоопасности исследованных веществ

Показатели пожаровзрывоопасности исследуемых веществ, определенные при помощи экспериментальных и расчетных данных приведены в табл. 2. Для экспериментов

по определению температур воспламенения, самовоспламенения и интенсивного экзотермического разложения с целью более безопасного ведения исследований были взяты уменьшенные навески веществ (0,5 г), при этом одновременно уменьшались размеры тиглей, помещаемых в установку. В связи с повышенной опасностью из-за склонности к интенсивному экзотермическому распаду, что подтвердилось TG-DTA экспериментами и кинетическим расчётом, группа горючести веществ не определялась на установке ОТМ, в связи с тем, что для эксперимента по ГОСТ требуется большое количество вещества. Группа горючести была определена косвенно по другим показателям пожаровзрывоопасности.

Таблица 2

Показатели пожаровзрывоопасности исследованных соединений

Вещество	Аэрогель				Аэрозоль			
	Группа горючести	$t_{н\text{эр}}, ^\circ\text{C}^*$	$t_{\text{вос}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{сам}}, ^\circ\text{C}$	НКПР г/м ³	$P_{\text{max}}, \text{кПа}^{**}$	$(dP/d\tau)_{\text{max}}, \text{МПа/с}^{**}$	МВСК, % об. ^{**}
Краситель М	горючее, легковоспламеняемое	114	–	–	350	621	46,6	11,3
Краситель N2	горючее, легковоспламеняемое	110	–	–	105	628	47,1	11,2
Продукт 27В	горючее	124	525	595	до 500 – нет	–	–	–
Продукт 451	горючее	121	505	515	до 500 – нет	–	–	–

* определено методом ДТА

** показатели, полученные расчетными методами

Применение стандартных методик исследования параметров пожаровзрывоопасности аэрогелей и аэровзвесей для порошкообразных веществ показало повышенную опасность исследованных образцов. Все вещества оказались горючими и легковоспламеняемыми. Наибольшую опасность показали полупродукты производства фоторезистов – в ходе испытания на установке ОТП было получено дополнительное подтверждение данных термического анализа о взрывоподобном протекании процесса термического разложения. Указанные вещества продемонстрировали пожаровзрывоопасность аэровзвесей.

Позитивные фоторезисты показали сравнительно высокие температуры воспламенения и самовоспламенения ($> 500 ^\circ\text{C}$). Данный факт может получить объяснение, если обратиться к результатам TG-DTA анализа. Начальный этап термолиза, связанный с отрывом молекулярного азота, протекает у обоих фоторезистов в диапазоне $120\text{--}130 ^\circ\text{C}$. На данном этапе в газообразном состоянии выделяется только азот, он негорюч и не может обеспечить воспламенение образцов. Образующиеся продукты разложения, по-видимому, достаточно термостойки и дальнейший процесс разложения идет у обоих веществ одинаково: вплоть до достижения температур $300\text{--}350 ^\circ\text{C}$ потеря массы, наблюдаемая по кривой TG, незначительна. Можно сделать заключение, что и количество испускаемых образцами потенциально горючих паров на данном этапе также незначительно, и его недостаточно для воспламенения образцов. С дальнейшим ростом температуры интенсифицируется потеря массы и выделение паров, и вещества в конечном итоге самовоспламеняются.

Также было обнаружено, что аэровзвеси готовых нафтохинондиазидных фоторезистов пожаровзрывобезопасны. Данный факт, по-видимому, следует связывать с большими молекулярными массами конечных продуктов ($> 1000 \text{ г/моль}$) и большим количеством инертных элементов в структуре веществ ($> 40\%$).

Закключение

Из четырех исследованных соединений наиболее пожаровзрывоопасными оказались краситель М и краситель N2. При испытании их на установке ОТП было установлено, что при определенной температуре, близкой к температуре $t_{нэр}$ (начала интенсивного экзотермического разложения) происходит вспышка и выделение большого количества серо-белых паров и разброс вещества из тигля. Температура вспышки у красителя М составляет 130 °С, а у красителя N2 – 95 °С. На основании этих данных можно говорить о том, что оба эти вещества способны к взрывчатому превращению. Краситель М и краситель N2 близки по химическому строению, однако значение НКПР красителя М имеет значительно более высокое значение чем у красителя N2. Это объясняется тем, что в структуре красителя М присутствует группа $-\text{SO}_3\text{Na}$, которая является ингибитором процесса горения пылей. Полученные результаты о пожаровзрывоопасности могут быть полезны для создания безопасных режимов эксплуатации оборудования на всех стадиях технологического процесса.

Список литературы

1. Rathore A. et al. Extreme Ultraviolet-Printability and Mechanistic Studies of Engineered Hydrogen Silsesquioxane Photoresist Systems // ACS Appl. Polym. Mater. – 2021. – Vol. 3. – № 4. – P. 1964–1972.
2. Liu J. et al. Design of Dual-Sensitive Functional Photoresist for UV Lithography // ACS Appl. Polym. Mater. 2025. P. aacsapm.4c03843.
3. Sysova O. et al. Chitosan as a Water-Developable 193 nm Photoresist for Green Photolithography // ACS Appl. Polym. Mater. – 2022. – Vol. 4, № 6. – P. 4508–4519.
4. Eom J.H. et al. Synthesis and Characterization of Eco-Friendly Water-Processable Dual-Tone Photoresists Containing Photoreversible Coumarin Groups // ACS Appl. Polym. Mater. – 2024. – Vol. 6, № 23. – P. 14529–14536.
5. Jin D. et al. Biobased Epoxy Resin with Inherently Deep-UV Photodegradability for a Positive Photoresist and Anticounterfeiting // ACS Appl. Polym. Mater. – 2023. – Vol. 5, № 4. – P. 3138–3147.
6. Xu H. et al. Assisted Preparation of Waterborne Anti-etching Coating for Printed Circuit Board Photoresist Using Dibenzoyl Peroxide/Copper(II)-Phthalocyanine at Room Temperature // ACS Appl. Polym. Mater. – 2024. – Vol. 6, № 1. – P. 232–243.
7. Photoresist Market Share, Scope, Opportunities & Forecast 2034 [Electronic resource] // Exactitude Consultancy. 2025. URL: <https://exactitudeconsultancy.com/photoresist-market> (accessed: 09.03.2025).
8. Shushpanov A.N. et al. Ability of Naphthoquinondiazide Photoresists to Exothermic Decomposition // Occup. Saf. Ind. – 2020. – № 10. – P. 90–96.
9. Термический анализ и пожаровзрывоопасные свойства выпускных форм фоторезистов / А.Н. Шушпанов и др. // Химическая промышленность сегодня. – 2020. – Vol. 6. – P. 36–41.
10. Shushpanov A.N., Vasin A.Ya., Raykova V.M. Calculation of Thermal Explosion Parameters for Naphthoquinondiazide Photoresists Based on Experimental Data // Occup. Saf. Ind. – 2024. – № 9. – P. 43–48.
11. Шушпанов А.Н. Пожаровзрывоопасность ряда нафтохинондиазидных фоторезистов: дис. кандидата технических наук: 05.26.03. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021. – 178 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОНАЦИИ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ,
ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ИСХОДНЫХ
КОМПОНЕНТОВ**

Панфилов С.Ю.¹, Терентьева А.А.², Михеев Д.И.², Мельников Н.О.²

¹ООО «АЗОТЕХ»

²ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: В работе рассматривается исследование электромагнитным методом детонационных характеристик промышленных эмульсионных взрывчатых веществ, полученных с применением регенерированных исходных компонентов.

Ключевые слова: промышленные эмульсионные взрывчатые вещества, детонация, скорость детонации, электромагнитный метод

**INVESTIGATION OF DETONATION OF EMULSION EXPLOSIVES OBTAINED ON
THE BASIS OF REGENERATED INITIAL COMPONENTS**

Panfilov S. Yu.¹, Terentyeva A.A.², Mikheev. D.I.², Melnikov N.O.²

¹«AZOTTECH LLC»

²D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The paper considers the electromagnetic method investigation of detonation characteristics of industrial emulsion explosives obtained using regenerated initial components.

Keywords: industrial emulsion explosives, detonation, detonation rate, electromagnetic method

Введение

На сегодняшний день наибольшее распространение получили промышленные эмульсионные взрывчатые вещества (ПЭВВ), которые склонны к саморазрушению в процессе хранения и применения. Образующиеся некондиционные эмульсии обычно утилизируют взрыванием или сжиганием на месте проведения работ в соответствии с требованиями Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Правила безопасности при взрывных работах», но могут быть и переработаны путём извлечения исходных компонентов: раствора окислителя (водного раствора аммиачной селитры или ее смеси с нитратами натрия/кальция) и топливного раствора с эмульгатором, их очистки и последующего возвращения в технологический процесс получения ПЭВВ.

Ранее в работах [1, 2, 3] разработаны способ и технология регенерации некондиционных эмульсионных полуфабрикатов промышленных взрывчатых веществ. Получены опытные образцы эмульсии «Березит», изготовленные с применением регенератов, исследованы их физико-химические свойства и установлено соответствие их требованиям нормативно-технической документации. При этом сравнительных исследования взрывчатых свойств ПЭВВ, получаемых на основе эмульсионных кондиционных матриц и полученных из регенератов не проводилось. Детонационные характеристики играют важнейшую роль при проведении взрывных работ и подтверждении соответствия контролируемых показателей качества ПЭВВ.

Методическая часть

С целью возможности проведения ускоренных сравнительных лабораторных испытаний различных ПЭВВ ранее в РХТУ им. Д.И. Менделеева на кафедре ТСБ проведена научно-исследовательская работа и отработана методика исследования детонационных характеристик ПЭВВ электромагнитным методом. Получены опорные профили изменения массовой скорости продуктов детонации, необходимые для последующих исследований ПЭВВ в зарядах большего диаметра с учетом внесения изменений рецептурного состава и способов изготовления ПЭВВ [4].

Сущность метода заключается в измерении ЭДС, генерируемой проводником, движущемся в постоянном магнитном поле. Принципиальная схема представлена на рис. 1.

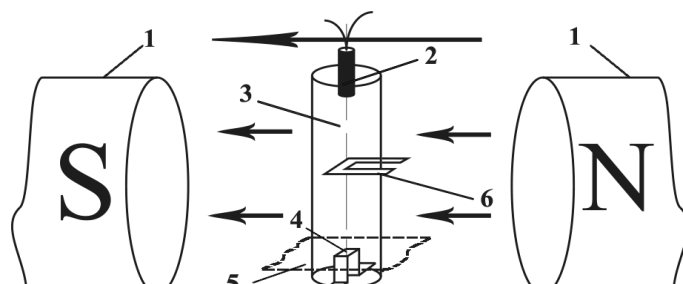


Рис. 1. Принципиальная схема измерения электромагнитным методом:
1 – полюса магнита; 2 – инициатор; 3 – заряд; 4 – «П»-образный датчик; 5 – рабочая плоскость «П»-образного датчика; 7 – Дополнительный датчик для измерения скорости детонации (опционально)

Горизонтальная площадка П-образного датчика используется в качестве движущегося проводника, вовлекаемая в движение совместно с продуктами взрывного превращения.

Схема исследуемого заряда представлена на рис. 2.

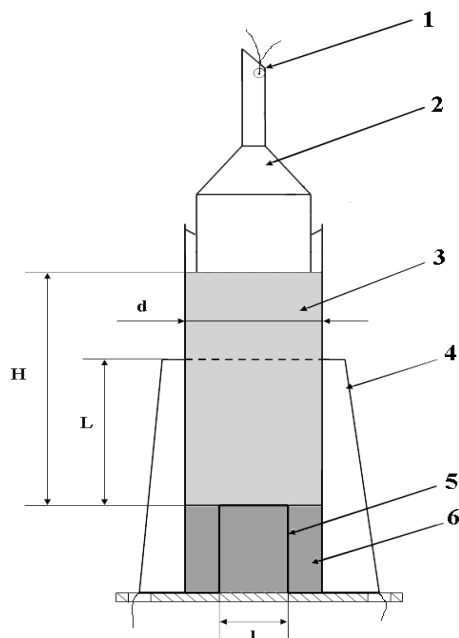


Рис. 2. Схема подготовленного заряда для определения параметров детонационных волн электромагнитным методом.: 1 – Инициатор; 2 – Промежуточный заряд, обеспечивающей генерацию плоской детонационной волны; 3 – Исследуемый состав; 4 – «Рвущийся» датчик; 5 – П-образный датчик; 6 – Парафин; d – диаметр заряда, мм; H – длина заряда, мм; L – расстояние между датчиками, мм; l – длина проводящего датчика, мм

Разница во времени между сигналами от «рвущегося» и П-образного датчика позволяет рассчитать скорость детонации на конечном участке заряда L , а длина заряда H проектируется с учетом стабилизации детонационного процесса внутри заряда исследуемого состава.

Получение опорных значений детонационных характеристики и апробация методики проводились на образцах ПЭВВ «Березит» марки Э-100, приготовленных в лабораторных условиях из сырья без применения регенератов некондиционных эмульсионных матриц, представляющих собой механическую смесь эмульсионной матрицы «Березит» марки «СБ1» и газогенерирующей добавки нитрит натрия. Исследования проводились в зарядах с ПВХ оболочкой диаметром 45 мм, плотность исследуемого ПЭВВ составила $0,987 \text{ г/см}^3$. Промежуточный заряд изготавливался из пенталита, обеспечивая формирование плоской ударной волны в веществе с выходным импульсом порядка 7 км/с . Внешний вид собранного заряда, исследуемого электромагнитным методом во взрывной камере, представлен на рис. 3.



Рис. 3. Внешний вид подготовленного к эксперименту заряда

Обсуждение результатов

Проведены испытания состава, изготовленного на основе регенерированного сырья, в условиях, идентичных ранее проведенным исследованиям кондиционного состава «Березит» марки Э-100. Скорость детонации составила около $3,70 \text{ км/с}$, что несколько ниже полученной при испытаниях кондиционного ПЭВВ ($4,8 \text{ км/с}$). На рис. 4 представлено сравнение профилей массовой скорости исследованных составов.

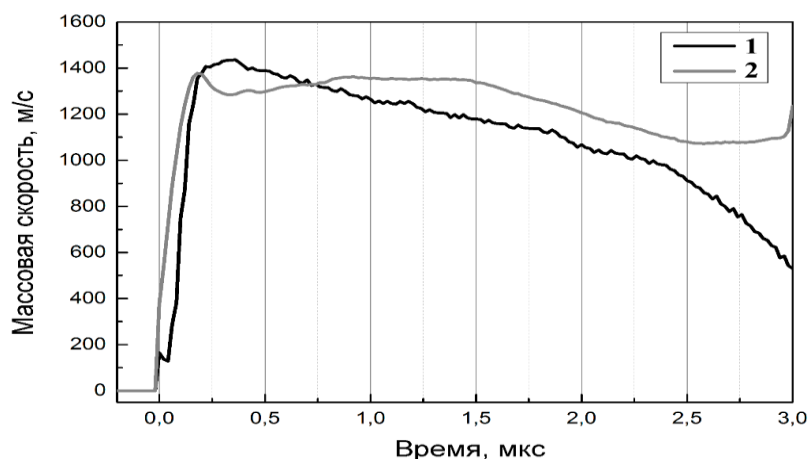


Рис. 4. Профили массовой скорости ПЭВВ «Березит» марки Э-100 исходного (1) и приготовленного на регенератах (2)

Из сравнения профилей можно сделать вывод о сходном протекании процесса детонации в обоих составах, отмечая практически идентичное нарастание и достигаемые предельные значения. Выраженный провал на интервале 0,3–0,8 мкс вероятно связан с локальными структурными особенностями газифицированной эмульсии и, учитывая последующий рост, не оказывает выраженного влияния на протекание детонационного процесса. Падение скорости детонации возможно связано с параметрами заряда, вероятно приходящихся на диаметры нарастающей скорости детонации.

Заключение

Полная детонация ПЭВВ, изготовленного на основе регенерированного сырья, и зафиксированные параметры детонационного процесса указывают на относительно эквивалентную работоспособность исследованного состава на основе регенерированных компонентов в сравнении с кондиционной продукцией.

Список литературы

1. Панфилов С.Ю., Дудник Г.А., Султанов Е.В., Булушев Д.А., Мельников Н.О., Акинин Н.И. Разработка способа переработки эмульсионного полуфабриката промышленных эмульсионных взрывчатых веществ // Химическая промышленность сегодня. – 2024. – № 1. – С. 13–17.
2. Панфилов С.Ю., Дудник Г.А., Тихонов В.А., Назаров С.С., Мельников Н.О., Акинин Н.И. Разработка технологии регенерации некондиционных эмульсионных полуфабрикатов промышленных взрывчатых веществ // Горная промышленность. – 2024. – № 2. – С. 57–62.
3. Терентьева А.А., Панфилов С.Ю., Мельников Н.О., Акинин Н.И., Михеев Д.И., Гаджиев Г.Г. Получение и свойства промышленных взрывчатых веществ на основе утилизируемых эмульсионных полуфабрикатов // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. – № 10(289). – С. 141–143.
4. Панфилов С.Ю., Дудник Г.А., Тихонов В.А., Михеев Д.И., Мельников Н.О., Акинин Н.И. Исследование детонации промышленных эмульсионных взрывчатых веществ электромагнитным методом // Горная промышленность. – 2024. – № 6. – С. 111–115.

УДК 662.2

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Панфилов С.Ю.¹, Мельников Н.О.², Терентьева А.А.², Акинин Н.И.²

¹ООО «АЗОТЕХ»

²ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: В работе представлен обзор проведенных научных исследований ООО «АЗОТЕХ» и РХТУ им. Д.И. Менделеева по разработке технологии получения промышленных эмульсионных взрывчатых веществ с использованием регенерированных исходных компонентов.

Ключевые слова: промышленные эмульсионные взрывчатые вещества, дезэмульгирование эмульсионной матрицы, технология регенерации, энергоемкие эмульсии

PRODUCTION OF INDUSTRIAL EMULSION EXPLOSIVES USING REGENERATED STARTING COMPONENTS

Panfilov S. Yu.¹, Melnikov N. O.², Terentyeva A.A.², Akinin N. I.²

¹«AZOTTECH LLC»

² D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The paper presents an overview of the scientific research conducted by AZOTTECH LLC and Mendeleev University of Chemical Technology of Russia on the development of technology for the production of industrial emulsion explosives using regenerated initial components.

Keywords: industrial emulsion explosives, emulsion matrix demulsification, regeneration technology, energy-intensive emulsions

Введение

Компания «АЗОТТЕХ» совместно с кафедрой техносферной безопасности РХТУ им. Д.И. Менделеева ведут научно-исследовательские работы по разработке технологии получения промышленных эмульсионных взрывчатых веществ (ПЭВВ) с использованием регенерированных исходных компонентов.

Данная работа направлена на совершенствование технологий производства и применения в горной промышленности энергоемких эмульсий на основе концентрированных растворов неорганических солей (нитратов), представляющих собой дисперсии второго рода типа «Вода-в-Масле».

Актуальность работы обоснована тем, что ежегодно при добыче полезных ископаемых открытые и подземные предприятия расходуют около 1,15 млн. тонн ПЭВВ, из которых наибольшую долю составляют, так называемые безоболочные льющиеся виды. При производстве эмульсионной матрицы возможно образование некондиционной, то есть не соответствующей нормативно-технической документации эмульсии. Ориентировочно объем таких отходов производства может достигать 57,5 тыс. тонн в год. Поэтому вопросы регенерации некондиционных эмульсионных полуфабрикатов промышленных взрывчатых веществ в исходные продукты для повторного их использования имеет не только научно-технический интерес и большое экономическое значение, но и снижение экологических последствий при производстве ПЭВВ за счет предотвращения сброса вредных концентратов, содержащих неорганические соли (нитраты) и нефтепродукты, в окружающую среду. Анализ показал, что в настоящее время в России отсутствуют готовые эффективные и применяемые на практике технические и технологические решения по регенерации некондиционных эмульсионных матриц [1].

Обсуждение результатов

Некондиционные эмульсионные полуфабрикаты могут быть регенерированы путём извлечения исходных компонентов: раствора окислителя (водного раствора аммиачной селитры или ее смеси с нитратами натрия/кальция) и топливного раствора с эмульгатором, их очистки и последующим возвращением в технологический процесс получения эмульсионной матрицы. Таким образом, вторичная переработка регенератов может либо полностью исключить, либо значительно сократить образование отходов производства компонентов ПЭВВ.

Исследования проводились на эмульсионной матрице «Березит» марки СБ1 и ПЭВВ «Березит» марки Э-100.

В результате проведенных исследований разработан химический метод деэмульгирования эмульсионных матриц [2]. Выбран наиболее эффективный деэмульгатор, доступный на российском рынке, который подходит для решения поставленной задачи. Разработан экспериментальный способ разделения и извлечения регенератов из эмульсионной системы «Вода-в-Масле». Экспериментально апробированы методы очистки полученных регенератов. Аналитический контроль регенератов показал отсутствие в них деэмульгатора.

В лабораторных условиях получены стабильные эмульсионные матрицы «Березит» марки СБ1 с замещением части и полным сырьевых компонентов (раствора окислителя и/или смеси нефтепродуктов) регенератами от некондиционных эмульсий, соответствующие по физико-химическим свойствам и показателям качества нормативным документам [3]. Проведено сравнение качественных характеристик с контрольной эмульсионной матрицей «Березит» СБ1 полученной в лабораторных условиях и установлено, что добавление сразу двух типов регенератов не сильно влияет на качественные характеристики эмульсионной матрицы в сравнении с контрольным образцом. Установлено, что гарантийный срок хранения эмульсионных матриц, полученных с применением регенератов составляет не менее 5 месяцев.

Отдельно исследована детонация ПЭВВ, полученных на основе регенератов, что также подтвердило возможность дальнейшего применения таких эмульсионных матриц [4].

Для разработки и проектирования промышленной технологии регенерации отходов производства эмульсионных взрывчатых веществ с последующим вторичным использованием в РХТУ им. Д.И. Менделеева собрана лабораторная установка для переработки некондиционной эмульсионной матрицы. Разработана методика и схема переработки некондиционной эмульсионной матрицы эмульсионных взрывчатых веществ. Технологический процесс переработки некондиционной эмульсии состоит из следующих этапов: приготовления раствора деэмульгатора; загрузка некондиционной эмульсии в аппарат; процесс деэмульгирования; разделение образовавшихся фаз регенерата раствора окислителя и регенерата топливной фазы; очистка РРО от деэмульгатора; регенерата раствора окислителя и регенерата топливной фазы [5].

На основе лабораторной установки проведено масштабирование и разработана технология промышленной переработки некондиционного эмульсионного полуфабриката, представляющего собой основу ПЭВВ. Подготовлены основные технические решения, описаны основные технологические операции, разработана технологическая схема с основным оборудованием. Разработан директивный технологический процесс модульного пункта переработки некондиционной эмульсионной матрицы.

Для проверки соответствия физико-химических и взрывчатых характеристик ПЭВВ нормативно-технической документации наработаны опытные образцы на основе полученных регенератов раствора окислителя и масляной фазы. Проведены исследования сенсibilизации эмульсионных матриц, имеющих в своем составе регенераты. Установлено, что параметры сенсibilизации сохраняются даже при полном замещении исходных компонентов на регенерированные в рецептуре эмульсионной матрицы. Исследованы параметры детонации электромагнитным методом. Установлено, что все параметры и характеристики ПЭВВ, полученных с применением регенерированных компонентов и без них соответствуют.

Заключение

В итоге проведенной научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы разработана промышленная технология получения промышленных эмульсионных взрывчатых веществ с использованием регенерированных исходных компонентов.

Список литературы

1. Панфилов С.Ю., Султанов Е.В., Булушев Д.А., Мельников Н.О., Акинин Н.И. Пути решения проблемы утилизации эмульсии // Взрывное дело. – 2023. – № 140-97. – С. 49–62.
2. Панфилов С.Ю., Дудник Г.А., Султанов Е.В., Булушев Д.А., Мельников Н.О., Акинин Н.И. Разработка способа переработки эмульсионного полуфабриката промышленных эмульсионных взрывчатых веществ // Химическая промышленность сегодня. – 2024. – № 1. – С. 13–17.
3. Панфилов С.Ю., Дудник Г.А., Тихонов В.А., Назаров С.С., Мельников Н.О., Акинин Н.И. Разработка технологии регенерации некондиционных эмульсионных полуфабрикатов промышленных взрывчатых веществ // Горная промышленность. – 2024. – № 2. – С. 57–62.
4. Панфилов С.Ю., Дудник Г.А., Тихонов В.А., Михеев Д.И., Мельников Н.О., Акинин Н.И. Исследование детонации промышленных эмульсионных взрывчатых веществ электромагнитным методом // Горная промышленность. – 2024. – № 6. – С. 111–115.
5. Сергунова А.Э., Терентьева А.А., Панфилов С.Ю., Мельников Н.О., Гаджиев Г.Г. Схема опытной технологии переработки некондиционного эмульсионного полуфабриката // В сборнике: VI международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности. Материалы конференции. Москва. – 2024. – С. 181–184.

УДК 614.841.13

ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИПИРЕНОВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ

Давидова А.А., Колесова В.Ю., Монахов А.А., Мельников Н.О.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: В работе исследована огнезащитная эффективность по ГОСТ 30028.3-2022 карбамида, поташа, диаммонийфосфата, полифосфата аммония и сульфата аммония при глубокой пропитке древесины. Получены зависимости потери массы образцов древесины при горении от общего поглощения исследуемых антипиренов.

Ключевые слова: защита древесины, антипирен, средство огнезащиты, огнезащитная эффективность, пожарная опасность древесины

INVESTIGATION OF FLAME RETARDANT EFFECTIVENESS OF FLAME RETARDANTS

Davidova A.A., Kolesova V.Yu., Monakhov A.A., Melnikov N.O.

² D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The work investigated the fire protection efficiency according to GOST 30028.3-2022 of urea, potash, diammonium phosphate, ammonium polyphosphate and ammonium sulfate during deep impregnation of wood. Graphs of the dependence of the mass loss of wood samples during combustion on the total absorption of the studied fire retardants were obtained.

Keywords: wood protection, flame retardant, fire protection agent, flame retardant effectiveness, fire hazard of wood

Введение

Одним из направлений научной деятельности РХТУ им. Д.И. Менделеева на кафедре Техносферной безопасности Инженерного химико-технологического факультета является снижение пожарной опасности веществ и материалов. Среди самых распространенных материалов, применяющихся повсеместно, можно выделить древесину. Несмотря на ряд преимуществ, таких как прочность, простота обработки и экологичность, древесина легко воспламеняется, поддерживает горение и разрушается в огне. Пожар по деревянным конструкциям распространяется очень быстро, захватывая соседние постройки. В связи с чем возникает большая потребность к модифицированию древесины различными химическими соединениями для повышения ее эксплуатационных свойств и снижения пожароопасных характеристик.

Одним из основных способов снижения пожарной опасности древесины является пропитка огнезащитными составами. Основной принцип действия таких составов основан на нескольких механизмах, среди которых: образование негорючего слоя, при котором на поверхности древесины при нагревании образуется пенококсовый слой, препятствующий доступу кислорода и распространению пламени, выделение негорючих газов при термическом разложении компонентов состава, разбавляющих горючие компоненты пиролиза древесины и использование компонентов, поглощающих тепло при разложении, замедляя прогрев древесины.

Целью работы является сравнительный анализ огнезащитной эффективности наиболее распространенных на практике индивидуальных антипиренов при пропитке древесины.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны следующие антипирены:

-карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ по ГОСТ 2081-2010 [1].

-поташ K_2CO_3 по ГОСТ 4221-76 [2].

-полифосфат аммония $(\text{NH}_4\text{NO}_3)_n$ по ТУ 2149-062-10964029-99, с массовой долей общего P_2O_5 не менее 37% и массовой долей аммонийного азота не менее 11%.

Для сравнения были взяты изученные ранее в работе [3] диаммонийфосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ по ГОСТ 8515-75 [4] и сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ по ГОСТ 9072-82 [5].

При исследованиях использовались образцы древесины из заболони сосны в соответствии с ГОСТ 30028.3-2022 [6], заготовленной в Московской области (плотность в воздушно-сухом состоянии при влажности 8% равна 450 кг/м^3), пропитанные составами исследуемых веществ.

Пропитка образцов растворами антипиренов проводилась на сквозь по методу «вакуум – атмосферное давление» в установке (рис. 1) с начальным вакуумом не менее 0,09 МПа, продолжительностью (15 ± 1) минут и продолжительностью выдержки в растворе при атмосферном давлении (30 ± 1) минут согласно ГОСТ 30028.3-2022 [6].

После высыхания образцы сжигались на установке для определения огнезащитной эффективности (рис. 2) по ГОСТ 30028.3-2022 [6].

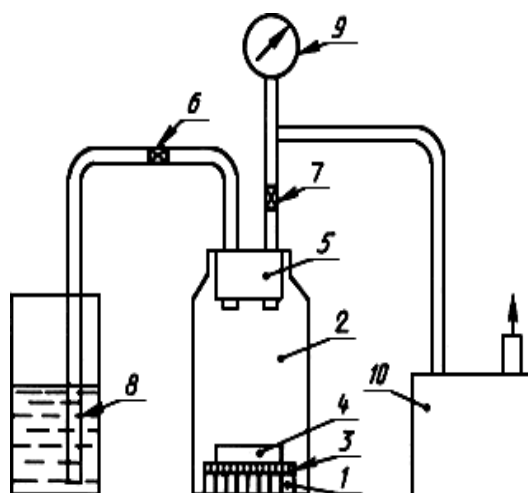


Рис. 1. Установка для пропитки образцов: 1 – образцы древесины; 2 – пропиточный сосуд; 3 – сетка; 4 – противовсплывное устройство; 5 – пробка; 6, 7 – краны; 8 – сосуд с раствором испытуемого защитного средства; 9 – вакуумметр; 10 – вакуумный насос

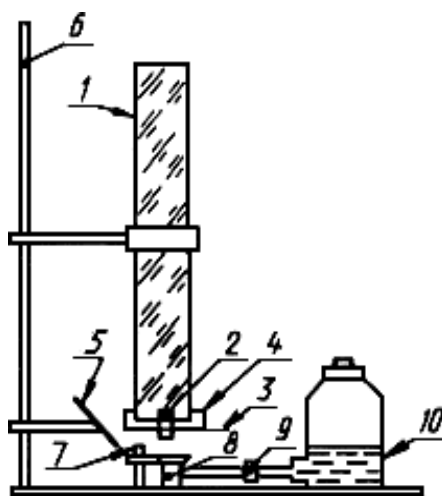


Рис. 2. Установка для сжигания образцов: 1 – труба из кварцевого стекла с внутренним диаметром 90 мм, толщиной стенки 5 мм и длиной 800 мм; 2 – образец древесины; 3 – игла для крепления образца; 4 – держатель иглы; 5 – зеркало; 6 – штатив; 7 – заслонка; 8 – устройство для поджигания; 9 – шланг с зажимом; 10 – емкость для спирта

На рис. 3 представлен график зависимости потери массы образцов от общего поглощения антипиренов.

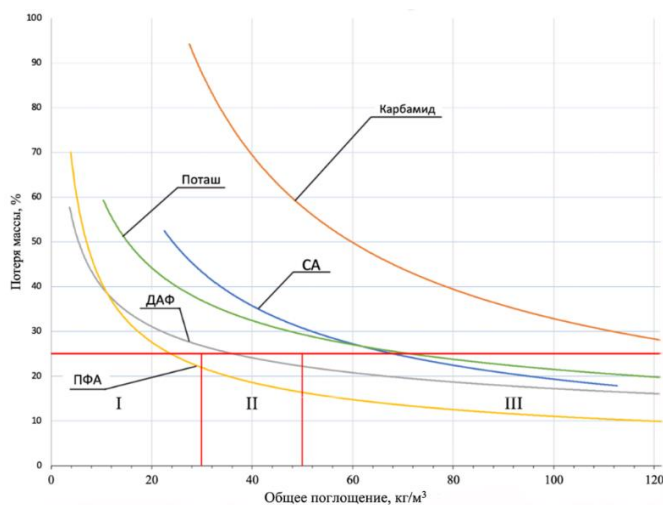


Рис. 3. График зависимости потери массы образца (%) от общего поглощения антипирена (кг/м^3)

Закключение

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно сделать следующие выводы:

- полифосфат аммония наиболее эффективный антипирен, обеспечивающий I класс огнезащитной эффективности, потерю массы образца 25%, при общем поглощении 24 кг/м^3 ;
- диаммонийфосфат обеспечивает II класс огнезащитной эффективности при общем поглощении 37 кг/м^3 ;
- сульфат аммония и поташ показали схожие результаты обеспечивая III класс огнезащитной эффективности при общих поглощениях около 70 кг/м^3 ;
- карбамид, как индивидуальный антипирен, не обеспечивает огнезащитную эффективность при исследуемых общих поглощениях до 120 кг/м^3 .

Список литературы

1. ГОСТ 2081-2010. Карбамид. Технические условия. Издание официальное. – М.: Стандартиформ, 2011.
2. ГОСТ 4221-76. Реактивы. Калий углекислый. Технические условия. Издание официальное. – М.: Издательство стандартов, 1977.
3. Капранова Е.М. Термоанализ древесины, пропитанной диаммонийфосфатом и сульфатом аммония / Е.М. Капранова, В.Ю. Колесова, Н.О. Мельников // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 10(289). – С. 131–134.
4. ГОСТ 8515-75. Диаммонийфосфат. Технические условия. Издание официальное. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1977.
5. ГОСТ 9097-82. Сульфат аммония. Технические условия. Издание официальное. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1984.
6. ГОСТ 30028.3-2022. Средства защитные для древесины. Экспресс-метод определения огнезащитной эффективности Издание официальное. М: Российский институт стандартизации, 2022.

УДК 699.812.3

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОГНЕЗАЩИЩЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Колесова В.Ю., Мельников Н.О., Монахов А.А., Власкин И.А.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: В работе представлен обзор проведенных научных исследований по термическому анализу огнезащитной древесины. На примере диаммонийфосфата, карбамида, сульфата аммония и поташа показано их влияние на термическое разложение в зависимости от общих поглощений и определены кинетические параметры процесса.

Ключевые слова: антипирен, огнезащита, термический анализ огнезащитной древесины, кинетические параметры терморазложения

THERMAL ANALYSIS OF FIRE-PROTECTED TIMBER

Kolesova V.Yu., Melnikov N.O., Monakhov A.A., Vlaskin I.A.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The paper presents an overview of the conducted scientific research on thermal analysis of fire-protected wood. Using diammonium phosphate, urea, ammonium sulfate and potash as an example, their influence on thermal decomposition is shown depending on the total absorptions and kinetic parameters are determined.

Keywords: fire retardant, fire protection, thermal analysis of fire-protected wood, kinetic parameters of thermal decomposition

Введение

Статистика пожаров свидетельствует, что подавляющее число случаев возникновения пожаров обусловлено малоинтенсивными причинами возгорания, а в таких условиях материалы с повышенными показателями пожарной безопасности или огнезащищенные материалы могут локализовать развитие пожара.

Один из наиболее доступных и дешевых средств снижения горючести древесины – введение в неё антипиренов. Это достигается пропиткой древесины растворами защитных средств. В зависимости от способа нанесения они подразделяются на составы, предназначенные для поверхностной и глубокой пропитки. От расхода (поглощения) и глубины проникновения антипиренов в древесину будут зависеть показатели пожарной опасности модифицированного материала. Наиболее актуальными задачами сегодня является повышение эффективности, снижение расходов (поглощений) и себестоимости средств огнезащиты древесины. Поэтому научно-обоснованный подход к разработке рецептур и изысканию новых антипиренов является обязательным для достижения требуемого результата.

Настоящая работа посвящена обзору ранее проведенных работ [1, 2, 3] по термическому анализу огнезащищенной древесины, пропитанной антипиренами, наиболее распространенными на практике при производстве водных пропиточных защитных средств.

Методическая часть

Объектами исследования являлись следующие антипирены:

- диаммонийфосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ по ГОСТ 8515-75;
- карбамид $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ по ГОСТ 2081-2010;
- сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ по ГОСТ 9072- 82;
- карбонат калия $(\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O})$ 1-й сорт по ГОСТ 10690.

Исследования проводились на образцах воздушно-сухой древесины заболони сосны с влажностью 6–8% и средней плотностью 450 кг/м³. Растворы антипиренов заданной концентрации готовили растворением в воде соответствующего количества веществ. Пропитку образцов осуществляли по методу «вакуум-атмосферное давление» при условиях позволяющих проводить сквозную пропитку по ГОСТ 30028.3, таким образом после окончательной сушки антипирены были равномерно распределены по всему объему древесины.

Для исследования термического разложения образцов древесины использовался дифференциально-термический анализ (ДТА) проводимый на дериватографе Q-1500 d системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey.

Условия проведения эксперимента: нагрев – 1000 °С; скорость нагрева – 10 °С/мин; атмосфера – воздух; навеска (измельченная древесина) – 100 мг; тигли – платина; образец сравнения – Al₂O₃.

Расчет кинетических параметров, характеризующих процесс терморазложения проводили на основе данных ДТА, для этого использовалась линеаризация температурной зависимости по закону Аррениуса:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha), \quad (1)$$

где α – степень превращения; Т – температура, К; k – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К); f(α) – функция, определяющая механизм разложения.

В качестве функции f(α) использовали уравнение химической реакции первого порядка.

$$f(\alpha) = 1 - \alpha, \quad (2)$$

Уравнение (1) при реакции первого порядка в логарифмическом виде представляется как

$$\ln \frac{(d\alpha/d\tau)}{(1 - \alpha)} = \ln k - \frac{E_a}{RT}, \quad (3)$$

Расчет проводили по данным кривых TG и DTG в зависимости от температуры Т. Степень превращения α в i-ой точке вычисляли по формуле (4), а значения скорости превращения приравнивали к отклонениям кривой DTG от базовой линии анализируемого пика

$$\alpha_i = \frac{\Delta m_i}{\Delta m}. \quad (3)$$

Обсуждение результатов

На рис. 1–4 представлены совмещенные полученные кривые TG (уменьшение массы от температуры) и DTG (скорость уменьшения массы от температуры) исходной древесины и пропитанной антипиренами.

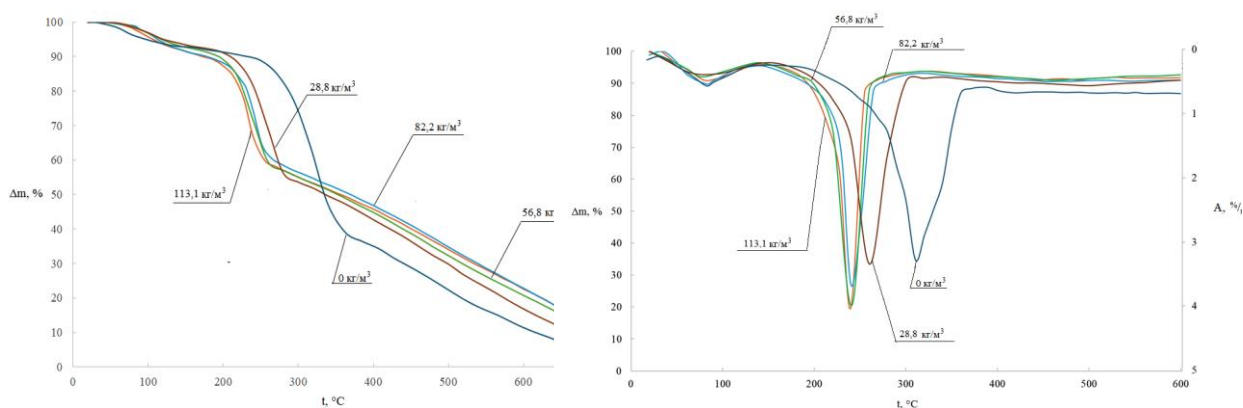


Рис. 1. Кривые TG (а) и DTG (б) древесины, пропитанной диаммонийфосфатом

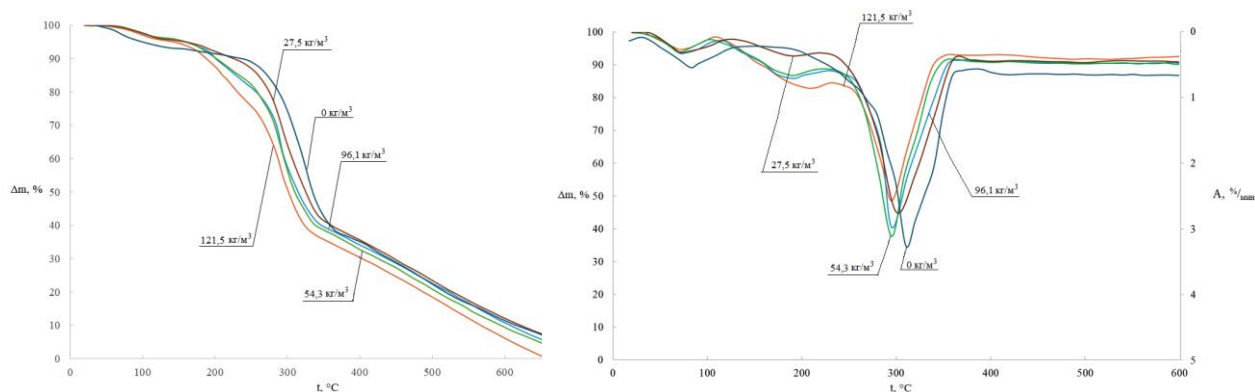


Рис. 2. Кривые TG (а) и DTG (б) древесины, пропитанной карбамидом

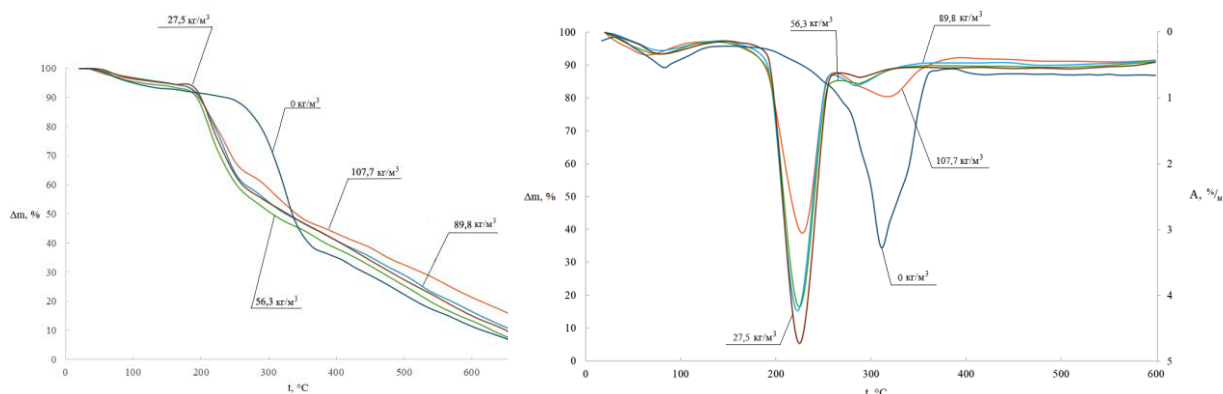


Рис. 3. Кривые TG (а) и DTG (б) древесины, пропитанной сульфатом аммония

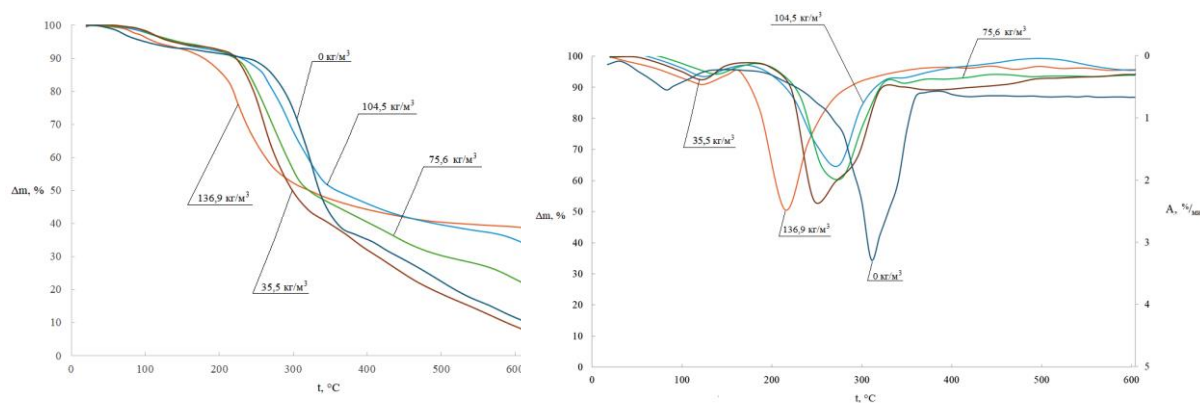


Рис. 4. Кривые TG (а) и DTG (б) древесины, пропитанной карбонатом калия

По экспериментальным данным, полученным с помощью ДТА, был проведен расчет кинетических параметров основной стадии термического разложения. В табл. 1 представлены сводные экспериментальные и расчетные данные исходной и пропитанной древесины исследуемыми антипиренами.

На рис. 5 представлены зависимости энергии активации процесса термического разложения от поглощения антипиренов.

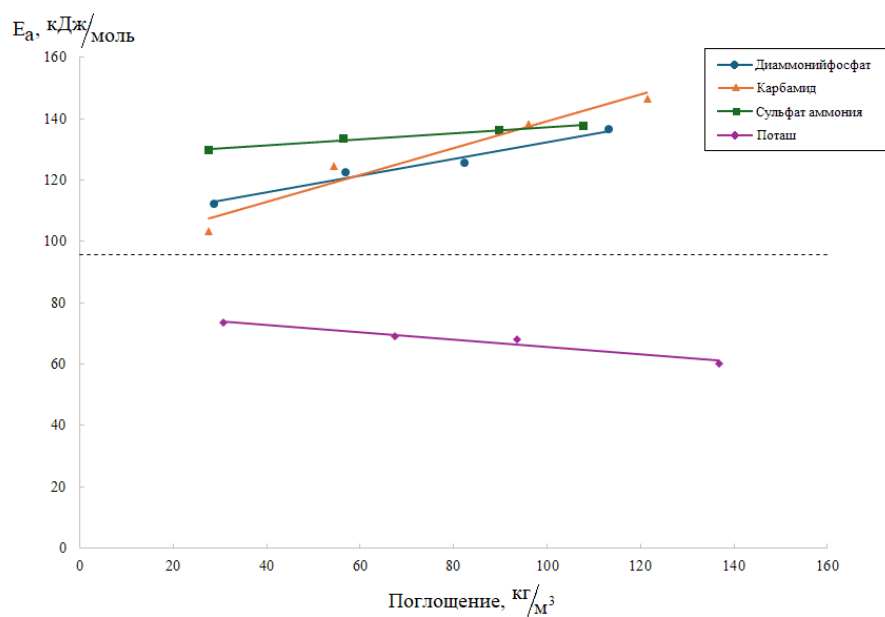


Рис. 5. Зависимость энергии активации E_a от поглощения антипиренов

Таблица 1

Основные параметры процесса термического разложения исходной и пропитанной антипиренами древесины

Поглощение, кг/м³	Темпера-тура максимума потери массы, T _{max} , °C	Максимальная скорость потери массы A _{max} , %/мин	Потеря массы, Δm, %	Темпера-турный интервал, °C	E _a , кДж/моль	k
Непропитанная древесина						
0	320	3,5	54,4	180-360	95,7	8,3·10 ¹⁰
Диаммонийфосфат						
28,8	260	3,6	38,0	150-300	112,4	6,4·10 ¹³
56,8	240	4,1	36,8	140-280	122,4	1,2·10 ¹⁵
82,2	240	3,8	35,2	150-320	125,7	2,1·10 ¹⁵
113,1	240	4,2	33,4	150-290	136,5	2,9·10 ¹⁶
Карбамид						
27,5	300	2,8	49,8	210-370	103,5	2,8·10 ¹¹
54,3	300	3,3	44,4	220-340	124,7	2,7·10 ¹⁴
96,1	300	3,1	41,6	220-340	138,3	1,1·10 ¹⁵
121,5	300	2,7	36,7	230-330	146,6	5,9·10 ¹⁵
Сульфат аммония						
27,5	220	4,7	34,6	150-270	129,7	1,1·10 ¹⁵
56,3	230	4,2	33,2	140-260	133,4	3,4·10 ¹⁶
89,8	220	4,3	32,4	150-270	136,2	8,3·10 ¹⁶
107,7	220	3,2	30,0	140-270	137,6	1,0·10 ¹⁷
Карбонат калия						
35,5	250	2,4	51,2	150-350	73,4	1,9·10 ⁹
75,6	280	2,0	47,2	130-330	69,0	1,02·10 ⁹
104,5	220	1,8	46,4	130-330	67,9	1,10·10 ⁹
136,9	210	2,6	45,3	130-350	60,3	2,3·10 ⁸

Заключение

Таким образом, проведение термического анализа огнезащищенной древесины позволяет исследовать процессы её горения, определять кинетические параметры и анализировать механизмы действия антипиренов.

Список литературы

1. Мельников Н.О., Акинин Н.И. Влияние антипиренов на термическое разложение древесины // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – № 5. – С. 52–57.
2. Капранова Е.М., Колесова В.Ю., Мельников Н.О. Термоанализ древесины, пропитанной диаммонийфосфатом и сульфатом аммония // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. – № 10(289). – С. 131–134.
3. Колесова В.Ю., Бедило Н.М., Мельников Н.О. Термоанализ древесины, пропитанной диаммонийфосфатом и карбамидом // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – № 10(272). – С. 72–75.

УДК 614.841

ВЛИЯНИЕ ТОЧНОСТИ ЗАДАНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ГОРЮЧЕЙ НАГРУЗКИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ОЦЕНКИ ПОЖАРНОГО РИСКА

Аносова Е.Б., Сандалов В.М.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: В обзорной статье представлены результаты экспериментального изучения динамики распространения некоторых опасных факторов пожара при горении древесностружечных плит и сравнение полученных данных с результатами расчета согласно полевой математической модели пожара. Показаны недочеты использования значений показателей пожарной опасности типовой горючей нагрузки в помещениях при проведении расчетов по действующей методике определения расчетных величин пожарного риска в зданиях, сооружениях и пожарных отсеках различных классов функциональной пожарной опасности.

Ключевые слова: пожарный риск, опасные факторы пожара

INFLUENCE OF THE ACCURACY OF SETTING COMBUSTIBLE LOAD INDICATORS ON THE RESULTS OF FIRE RISK CALCULATION AND ASSESSMENT

Anosova E.B., Sandalov V.M.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The review article presents the results of work on the experimental study of the dynamics of the spread of some fire hazards during the combustion of particleboard and comparison of the obtained data with the results of calculations using the field mathematical model of the fire. The disadvantages of using the values of fire hazard indicators of the typical combustible load in the premises when carrying out calculations according to the current methodology for determining the calculated values of fire risk in buildings, structures and fire compartments of different classes of functions are shown.

Keywords: fire risk, fire hazards

Введение

С точки зрения обеспечения пожарной безопасности, окружающие нас объекты, рассматриваются как объекты защиты, к которым предъявляются требования, направленные на предотвращение пожара. Для защиты людей и имущества от пожара разработано множество мероприятий противопожарной защиты и профилактики. Но для соблюдения разумного баланса между финансовыми возможностями и желанием обеспечить максимальную безопасность, разумно ограничиться лишь некоторыми наиболее эффективными и экономически обоснованными решениями. Для этой цели в мире и в Российской Федерации, в частности, правовая база была перестроена на гибкий подход к противопожарному нормированию. В основу такого подхода положена концепция о допустимости пожарного риска в установленных пределах. Для примера по отечественным требованиям индивидуальный пожарный риск (гибель человека от воздействия опасных факторов пожара) в здании не должен превышать значение 10^{-6} в год при размещении отдельного человека в наиболее удаленной от выхода из здания точке [1].

Расчет индивидуального пожарного риска включает определение времени блокирования путей эвакуации вследствие достижения опасными факторами пожара критических значений. Для расчета пожарного риска используются различные математические модели, основанные на большом количестве исходных данных: скорости передвижения различных групп населения, эффективности работы систем противопожарной защиты, показателей пожарной опасности веществ и материалов, расположенных на объекте защиты [2].

В рамках проведенной работы были рассмотрены результаты расчета по наиболее точной модели пожара (полевой) проведено сравнение расчетных данных с экспериментальными сведениями о динамике распространения опасных факторов пожара.

Методическая и экспериментальная части

В качестве объекта исследования были использованы два вида древесностружечных плит (ДСтП) на основе карбамидоформальдегидной (КФС) и фенолоформальдегидной (ФФС) смол. Целью работы является разработка экспериментального способа определения состояния газовой среды при пожаре для контроля динамики распространения опасных факторов пожара. Результаты работы предполагается использовать для совершенствования, повышения точности и валидации математических моделей пожара.

Для достижения поставленной цели были реализованы следующие задачи:

1. Создана экспериментальная полигонная установка.
2. Разработана методика проведения эксперимента.
3. Изучены состав и пожароопасные свойства ДСтП обоих видов.
4. Воссозданы цифровые копии материалов, установки и условий эксперимента.
5. Осуществлено математическое моделирование сгорания ДСтП обоих видов.
6. Проведено сравнение данных эксперимента с расчетными данными типовой пожарной нагрузки и расчетными данными пожарной нагрузки, скорректированной в соответствии с пожароопасными свойствами обоих видов ДСтП.

Экспериментальная установка позволяет в режиме реального времени отслеживать изменение параметров температуры, содержания угарного газа, содержания кислорода и ослабления оптического излучения при прохождении задымленной среды, а также изменение массы горючей нагрузки.

Все расчеты и моделирование полей опасных факторов пожара произведены в программе Fire Dynamics Simulator, исходные данные были внесены через графический пользовательский интерфейс программного комплекса PyroSim. Состав и физические свойства ДСтП были определены, исходя из технологии изготовления используемого сырья, сведения о показателях пожарной опасности ДСтП получены стандартными методами испытаний по ГОСТ 12.1.044, затем переведены в единицы измерения, используемые в программном обеспечении. Моделирование осуществлено для трех сценариев с различной горючей нагрузкой: типовая горючая нагрузка «Помещение, облицованное панелями. Панели ДСП» [3], ДСтП на ФФС и ДСтП на КФС.

Отдельно по каждому виду ДСтП получены экспериментальные данные, которые были использованы для построения графиков динамики опасных факторов пожара.

Обсуждение результатов

Полученные расчетные данные позволяют судить о скорости изменения опасных факторов пожара, таких как повышенная температура окружающей среды, повышенная концентрация токсичных продуктов горения и термического разложения, пониженная концентрация кислорода, снижение видимости в дыму. На графиках 1 и 2 представлены данные о динамике изменения температуры окружающей среды и предельной дальности видимости в дыму соответственно.

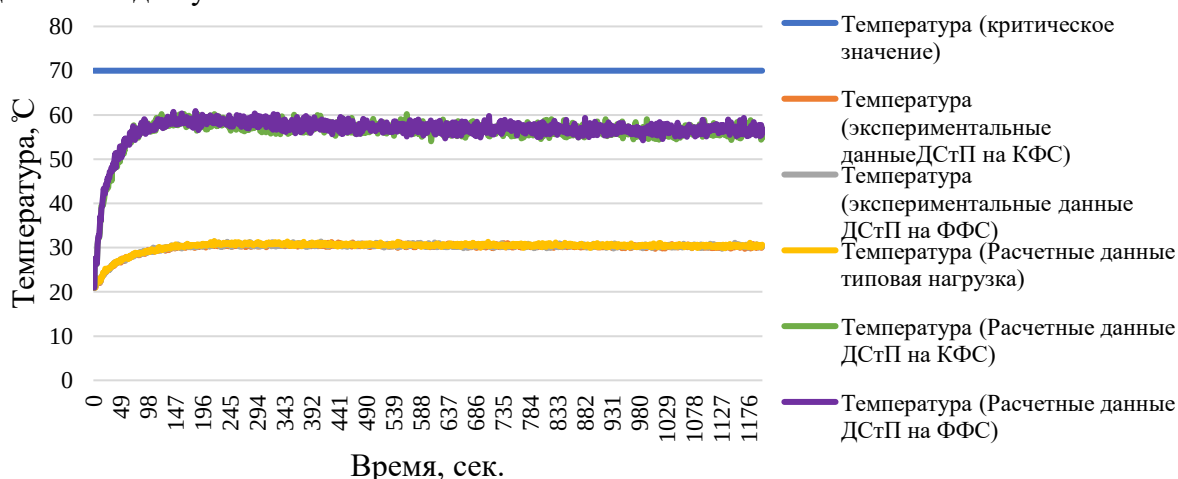


График 1. Температура газовой среды на высоте 1,7 метра от уровня пола

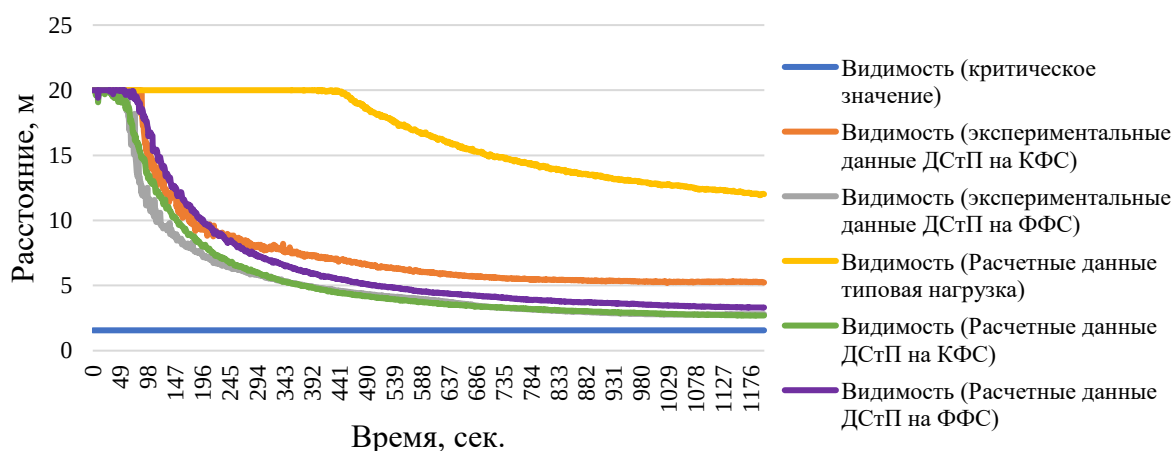


График 2. Дальность видимости в дыму на уровне 1,7 метра от уровня пола

График 1 показывает изменение температуры газовой среды в камере сгорания. Экспериментальные и расчетные данные для типовой пожарной нагрузки совпадают, а расчетные графики по уточненным характеристикам ДСтП обоих видов показывает завышение. Такое отличие обусловлено тем, что смолы, используемые в ДСтП в качестве связующего, при термическом разложении выделяют вещества, являющиеся антипиренами. Эта особенность влияет на скорость распространения пламени и возгорание материала при эксперименте: материал прогревается и возгорается постепенно, тогда как расчётные методики, использованные при задании сведений о горючем материале в программе моделирования, определяют линейную скорость распространения пламени равной 0,0045 м/с [2]. Согласно математической модели, горючая нагрузка быстро и в полном объёме возгорается, что приводит к искажению результата. При моделировании можно вручную задавать скорость распространения пламени, но для этого необходимы дополнительные исследования горючей нагрузки.

На графике 2 отражено изменение дальности видимости в дыму. Расчет с использованием типовой пожарной нагрузки занижает скорость потери видимости, что обусловлено особенностями параметра «выделение сажи» в математической модели – доли массы топлива, которая преобразуется в сажу при использовании химического подхода, на основании заданных пользователем сведений о материале (веществе). Этот параметр прямо пропорционален коэффициенту дымообразования и обратно пропорционален массовому коэффициенту экстинкции, который принимается равным 8700 м²/кг [4]. Коэффициент дымообразования типовой пожарной нагрузки значительно меньше этого же показателя для ДСтП. После задания реальных значений дымообразующей способности ДСтП удалось добиться большей точности экспериментальных и расчетных данных.

Заключение

В ходе работы был верифицирован экспериментальный способ определения динамики распространения опасных факторов пожара, были выявлены недостатки в нормативной правовой базе, такие как отсутствие действующего стандартного метода определения линейной скорости распространения пламени и использование в расчётах устаревших сведений о типовой пожарной нагрузке. Выявленные недостатки способствуют снижению точности при определении пожарного риска и смещают акценты с более опасных факторов пожара на менее опасные. Такое положение дел может привести к ошибочной расстановке приоритетов при определении наиболее эффективных мероприятий противопожарной защиты. Тем самым повышаются экономические издержки, а угроза жизни и здоровью людей при пожаре снижается незначительно.

Список литературы

1. Федеральный закон от 22.07.2008 № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» // Официальный интернет-портал правовой информации URL: <https://clck.ru/3HaAEo> (дата обращения: 13.03.2025).
2. Приказ МЧС РФ от 14.11.2022 № 1140 «Об утверждении методики определения расчетных величин пожарного риска в зданиях, сооружениях и пожарных отсеках различных классов функциональной пожарной опасности» // Официальный интернет-портал правовой информации URL: <https://clck.ru/3HaAYB> (дата обращения: 13.03.2025).

3. Кошмаров Ю.А. Прогнозирование опасных факторов пожара в помещении: учебное пособие. М.: Академия ГПС МВД России, 2000. – 118 с.

4. G.W. Mulholland. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, chapter Smoke Production and Properties. National Fire Protection Association, Quincy, Massachusetts, 3rd edition, 2002. – P. 362, 363.

УДК 543.572.3:614.841.411

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ПЛАВЛЕНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ АКТИВНОЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ СУБСТАНЦИИ МЕТРОНИДАЗОЛА

Гаджиев Г.Г., Игамбердиев Т.Б., Чаплыгин А.Е.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: Экспериментальным и расчетным способами определены энтальпии плавления и разложения метронидазола. С помощью дифференциально-термического анализа была определена его энтальпия плавления, составившая $176,5 \pm 26$ Дж/г. Для разложения установленные значения энтальпий оказались равными $-598,3 \pm 89$ Дж/г в открытом тигле и $-797,6 \pm 120$ Дж/г в тигле с крышкой.

Ключевые слова: дифференциально-термический анализ, термическое разложение, метронидазол, энтальпия плавления, энтальпия разложения

DETERMINATION OF ENTHALPIES OF MELTING AND DECOMPOSITION OF THE ACTIVE PHARMACEUTICAL SUBSTANCE METRONIDAZOLE

Gadzhiev G.G., Igamberdiev T.B., Chaplygin A.E.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The enthalpies of melting and decomposition of metronidazole were determined by experimental and calculated methods. Using differential-thermal analysis the enthalpy of fusion was determined to be 176.5 ± 26 J/g. For decomposition, the determined enthalpies were found to be -598.3 ± 89 J/g in an open crucible and -797.6 ± 120 J/g in a crucible with a lid.

Keywords: differential thermal analysis, thermal decomposition, metronidazole, enthalpy of fusion, enthalpy of decomposition

Процесс производства химических соединений, в том числе и лекарственных средств может быть сопряжён с рядом серьёзных проблем, связанных с безопасностью на каждом этапе. Некоторые фармацевтические вещества могут подвергаться экзотермическому разложению, а также приводить ко взрывам вследствие непредвиденного изменения технологических параметров производства, основными из которых являются температура и давление. Таким образом возникают пожары и взрывы на производствах, что может привести к гибели персонала и разрушению заводов. При этом риск пожаров и взрывов повышается при использовании соединений с низкой термической устойчивостью и/или наличии эксплозифорных групп, к которым относятся нитро-, нитрозо-, азо- и др. группы.

Данная статья является продолжением исследования пожаровзрывоопасных свойств активной фармацевтической субстанции метронидазола [1] и направлена на определение энтальпий плавления и разложения вещества с использованием дифференциально-

термического анализа (ДТА). Вещество содержит в своей структуре нитрогруппу, которая потенциально способна придавать взрывчатые свойства веществу. Температура плавления метронидазола находится в диапазоне 158–160 °С [2], а температура начала экзотермического разложения составляет 200 °С. Энтальпия плавления используется при расчете теплоты сгорания вещества, которая в свою очередь учитывается при категорировании помещений по пожарной опасности. Теплота разложения также очень важна, особенно для экзотермических процессов, поскольку совместно с некоторыми другими показателями позволяет оценить потенциальную возможность теплового взрыва.

Произведен расчет значений энтальпий плавления (Дж/г) с помощью формулы (1) [3] и формулы Вальдена (2) [4]:

$$\Delta H_{\text{пл}} = 4,19 \cdot \frac{k \cdot T_{\text{пл}}}{M} \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{пл}} = T_{\text{пл}} \cdot 56,5, \quad \text{где} \quad (2)$$

k – коэффициент, для органических соединений равный значению от 9 до 11; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления, К; M – молярная масса, г/моль.

В целях оценки достоверности предложенных формул были вычислены значения энтальпий различных органических соединений на основе имеющихся справочных данных [5]. Результаты представлены в табл. 1.

Из таблицы следует, что формула 1 демонстрирует лучшую согласованность со справочными данными по сравнению с формулой 2. По формуле 2 сходимость наблюдается лишь для двух веществ – нафталина и тернидазола, в то время как по формуле 1 пять веществ попадают в диапазон рассчитанных значений. Кроме того, еще 4 вещества имеют значения энтальпий близкие к рассчитанной по формуле 1 границе диапазона. Хорошо согласующиеся значения отмечены в таблице жирным шрифтом. Для метронидазола значения, полученные по формуле Вальдена, оказались ближе к экспериментальным, чем рассчитанные по формуле 1. Такая же ситуация наблюдается у гомолога метронидазола – тернидазола.

Таблица 1

Сравнение справочных данных с расчетными значениями энтальпий плавления

Название вещества	М, г/моль	Т _{пл} , К	Спр. данные (ΔH _{пл} , Дж/г)	ΔH _{пл} по формуле 1, Дж/г		ΔH _{пл} по формуле 2, Дж/г
				К=9	К=11	
Бензол	78,11	278,7	125,88	134,55	164,45	201,59
Нафталин	128,17	353,6	146,57	104,04	127,15	155,87
Трихлорметан	119,38	209,7	79,91	66,24	80,96	99,25
Фенол	94,11	314,2	119,59	125,90	153,88	188,63
Каприновая кислота	172,26	304,7	162,49	66,70	81,53	99,94
Ацетонитрил	41,00	228,3	217,36	209,98	256,64	314,61
Нитробензол	123,00	278,9	98,48	85,51	104,51	128,11
Анилин	93,12	267,0	113,27	108,12	132,15	162,00
Бензойная кислота	122,12	395,4	141,83	122,10	149,23	182,94
Имидазол	68,08	363,0	190,36	201,07	245,75	301,26
Тернидазол	185,18	403,0	138,51	82,07	100,30	122,96
Метронидазол	171,15	160,0	176,50*	95,40	116,61	142,94

Примечание: * значение, полученное авторами этой статьи по описанной ниже экспериментальной методике.

Термический анализ метронидазола был проведен с использованием дериватографа модели «С» Паулик-Паулик-Эрдей при скоростях нагрева от 2,5 до 10 °С/мин (с шагом 2,5 °С/мин) в атмосфере воздуха. Для этого были подобраны вещества с близкими по температуре эффектами: для процесса плавления был взят индий с температурой плавления 156,5 °С, а для экзотермического эффекта исследовалось олово, у которого температура плавления 231,9 °С [6]. На рисунке представлены кривые ДТА для трех веществ: индия, олова и метронидазола.

В классическом источнике по изучению термических методов анализа [6] приводится зависимость теплоты перехода (или реакции), массы реагирующего образца и площади пика кривой ДТА (3):

$$\Delta H_1 = \frac{\Delta H_2 \cdot m_2 \cdot \text{AREA}_1}{\text{AREA}_2 \cdot m_1}, \text{ где} \quad (3)$$

ΔH_1 и ΔH_2 – энтальпии эффектов исследуемого и вещества сравнения, соответственно, Дж/г; m_1 и m_2 – массы навесок исследуемого вещества и вещества сравнения, соответственно, мг; AREA_1 и AREA_2 – площади пиков кривой ДТА исследуемого вещества и вещества сравнения, соответственно, °С·мин.

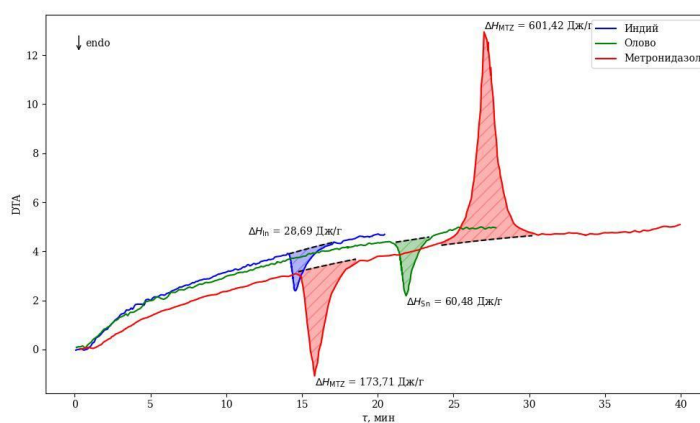


Рис. ДТА кривые для индия, олова и метронидазола

В пособии [6] было отмечено, что при правильном проведении эксперимента погрешность определения энтальпий по площадям пиков не превышает 15%. Экспериментально полученные значения, необходимые для определения энтальпии плавления метронидазола представлены в табл. 2. Там же приведены и результаты расчета $\Delta H_{пл}$. Эксперименты проводились в тиглях с крышкой и без, при этом полученные во всех опытах энтальпии плавления оказались близкими и были усреднены.

Таблица 2

Экспериментальное определение энтальпии плавления метронидазола

Скорость нагрева, °C/мин	Индий			Метронидазол		
	m, мг	AREA, °C·мин	ΔH _{пл} , Дж/г [6]	m, мг	AREA, °C·мин	ΔH _{пл} , Дж/г
Тигель без крышки						
2,5	24,50	1,224	28,69	20,00	6,151	174,77
10	30,00	1,481		20,00	6,143	176,64
	29,70	1,588		20,00	5,978	158,71
Тигель с крышкой						
5	16,40	0,517	28,69	10,00	2,175	195,87
Среднее значение энтальпии плавления метронидазола						176,50

Полученное среднее значение энтальпии плавления (176,50 Дж/г) может использоваться для расчета теплоты сгорания метронидазола в твердом состоянии.

Данные, необходимые для определения энтальпии разложения метронидазола, а также результаты расчета, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Экспериментальное определение энтальпии разложения метронидазола

Скорость нагрева, °С/мин	Олово			Метронидазол		
	m, мг	AREA, °С·мин	ΔH _{разл} , Дж/г [6]	m, мг	AREA, °С·мин	ΔH _{разл} , Дж/г
Тигель без крышки						
10	29,50	2,309	60,48	20,00	15,859	603,80
				20,00	15,568	592,72
Тигель с крышкой						
5	13,00	0,682	60,48	10,00	7,567	859,67
7,5	33,70	1,952		10,00	7,149	735,60
Среднее значение энтальпии разложения метронидазола						797,64

Как видно из табл. 3, значения между экспериментами с крышкой и без нее сильно отличаются. Это объясняется тем, что процессы разложения и испарения в тигле без крышки накладываются друг на друга, за счет чего уменьшается общая энтальпия, а в присутствии крышки испарение практически отсутствует, что приводит к увеличению теплового эффекта. Дополнительным фактором, увеличивающим значение энтальпии разложения в ситуации с крышкой, является то, что она препятствует рассеиванию тепла в окружающую среду, а следовательно, позволяет точнее определить значение теплового эффекта.

Полученные значения энтальпий плавления и разложения метронидазола с учетом погрешности используемого метода соответственно равны $176,50 \pm 26$ Дж/г и $797,64 \pm 120$ Дж/г. В источнике [7] указано, что если энтальпия разложения вещества превышает 100–200 Дж/г, то необходимо рассматривать все процессы в веществе, протекающие параллельно (различные эндотермические выделения, эффекты, которые могут уменьшать тепловыделение). Энтальпия разложения метронидазола значительно превышает 200 Дж/г, поэтому при обращении данного соединения стоит более тщательно подходить к параметрам производства, а также усиленно соблюдать меры предосторожности при работе с этим веществом.

В перспективе планируются термогравиметрические исследования в атмосфере азота, которые покажут достаточно ли окислителя в структуре молекулы вещества для экзотермического разложения или требуется кислород воздуха.

Список литературы

1. Игамбердиев, Т. Б. Экспериментальное определение показателей пожаро-взрывоопасности метронидазола / Т. Б. Игамбердиев, Г. Г. Гаджиев, А. Е. Чаплыгин // Химические аспекты техносферной безопасности: от инноваций до внедрения: Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, Химки, 01 ноября 2024 года. – Химки: Академия гражданской защиты Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий имени генерал-лейтенанта Д.И. Михайлика, 2024. – С. 291–297.

2. Enna S. J., Bylund D. B. xPharm: the comprehensive pharmacology reference // Elsevier Masson. – 2008.
3. Кувшинский М.Н., Соболева А.П. Процессы и аппараты химической промышленности. – 2-е изд. – Москва: Высшая школа, 1980. – 223 с.
4. Косинцев В.И., Михайличенко А.И., Крашенинникова Н.С., Миронов В.М., Сутягин В. М. Основы проектирования химических производств: учебник для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига» 2010. – 371 с.
5. William A.Jr. James S.C. Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic and Organometallic Compounds and Ionic Liquids. Sublimation, Vaporization, and Fusion Enthalpies from 1880 to 2015. – P. 2. – 533 p.
6. Уэндландт У. Термические методы анализа (пер. с английского, ред. Степанова В.А.). – Москва: Мир, 1978. – 527 с.
7. Райкова В.М., Васин А.Я., Шушпанов А.Н. Производственная безопасность в химической промышленности. Лабораторный практикум: учеб. пособие // М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018 – 52 с.

УДК 614.841.411: 614.841.413

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЖАРООПАСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА «МЕТРОНИДАЗОЛ» В ВЫПУСКНОЙ ФОРМЕ

Гаджиев Г.Г., Игамбердиев Т.Б., Чаплыгин А.Е., Павлова М.И.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: Определены температуры воспламенения и самовоспламенения лекарственных форм метронидазола компаний Медисорб и Реневал. Установлено, что аэрозвеси активной фармацевтической субстанции и выпускных форм метронидазола взрывоопасны, а нижний концентрационный предел распространения пламени составляет 42–52 г/м³. Показатели пожарной опасности выпускных форм метронидазола в целом сопоставимы с показателями для чистого вещества, что необходимо учитывать при разработке систем обеспечения безопасности.

Ключевые слова: воспламенение, самовоспламенение, метронидазол, нижний концентрационный предел распространения пламени, аэрозвесь

DETERMINATION OF FIRE HAZARD CHARACTERISTICS OF METRONIDAZOLE DRUG PRODUCT IN THE RELEASE FORM

Gadzhiev G.G., Igamberdiev T.B., Chaplygin A.E., Pavlova M.I.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The ignition and self-ignition temperatures of metronidazole pharmaceutical forms from Medisorb and Reneval companies have been determined. It has been established that aerosols of the active pharmaceutical substance and metronidazole release forms are explosive, and the lower concentration limit of flame propagation is 42-52 g/m³. The fire hazard indicators of metronidazole release forms are generally comparable to those of the pure substance, which should be taken into account when developing safety systems.

Keywords: ignition, self-ignition, metronidazole, lower concentration limit of flame propagation, air suspension

Объектом исследования в настоящей статье стала выпускная форма лекарственного препарата «Метронидазол» – это противопротозойное средство для лечения болезней, вызванных анаэробными бактериями. Ранее была исследована его активная фармацевтическая субстанция (АФС) [1]. При изготовлении таблеток к активному веществу добавляют различные вспомогательные вещества. Состав таблеток различных производителей представлен в табл. 1. В таблетках выпускной формы содержится более 80% АФС метронидазола.

Таблица 1

Состав таблеток «Метронидазол» фармацевтических компаний Медисорб и Реневал

Название компонента	Медисорб [2], масса, мг (масс. %)	Реневал [3], масса, мг (масс. %)
Метронидазол	250 (83,3)	250 (83,3)
Повидон К-30	2,5 (0,8)	–
Картофельный крахмал	36,4 (12,1)	47,6 (15,9)
Сахароза	8,1 (2,7)	–
Стеариновая кислота	3,0 (1,0)	1,5 (0,5)
Тальк	–	0,9 (0,3)

Структурная формула метронидазола представлена на рисунке. Это вещество по своему химическому строению представляет собой 2-(2-метил-5-нитро-1N-имидазол-1-ил)этанол, который является одним из самых популярных в фармацевтике представителей 5-нитроимидазолов и входит в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов.

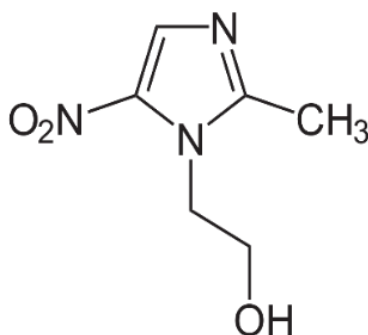


Рис. Структурная формула метронидазола

Температура плавления чистого метронидазола составляет 158–160 °С, а найденные ранее температуры воспламенения ($t_{\text{вос}}$) и самовоспламенения ($t_{\text{сам}}$) равны 255 и 415 °С, соответственно. Также он способен экзотермически разлагаться при 200 °С [1].

Исследования температур воспламенения и самовоспламенения проводили по ГОСТ 12.1.044-18 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» [4] на установке ОТП, а определение нижнего концентрационного предела распространения пламени аэрозоля (НКПР) – по ГОСТ 12.1.044-84 в стеклянном взрывном цилиндре. Полученные значения представлены в табл. 2.

Таблица 2

Пожаровзрывоопасные характеристики исследуемых образцов метронидазола

Вещество	$t_{\text{вос}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{сам}}, ^\circ\text{C}$	НКПР, г/м ³
АФС метронидазол	255 [1]	415 [1]	45
Метронидазол (Реневал)	265	415	52
Метронидазол (Медисорб)	225	395	42

По табл. 2 можно наглядно увидеть различие в температурах воспламенения и самовоспламенения, а также в значениях НКПР пыли для выпускных форм метронидазола и АФС метронидазола.

Для оценки влияния вспомогательных веществ на пожаровзрывоопасность препарата необходимо учитывать их характеристики. Они приведены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики пожаровзрывоопасности некоторых фармацевтических добавок

Вещество	$t_{\text{вос}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{сам}}, ^\circ\text{C}$	НКПР, г/м ³
Повидон	нет данных	488	47
Картофельный крахмал	320	420	40–60
Сахароза	нет данных	нет данных	35–58
Стеариновая кислота	223	395	нет данных
Тальк	Негорючий порошок. Аэрозоль невзрывоопасна		

На основе анализа табл. 3 можно заключить, что наиболее пожароопасной добавкой является стеариновая кислота, так как она имеет самые низкие температуры воспламенения и самовоспламенения. Однако если учитывать температуру начала разложения, то у сахарозы она будет наименьшей и не превышает 190 °C [5].

Повидон и картофельный крахмал показывают более высокие температуры воспламенения и самовоспламенения, что указывает на их меньшую пожароопасность по сравнению с другими добавками. При этом поливинилпирролидон при длительном нагревании при температуре 140–150 °C размягчается и приобретает оранжево-бурую окраску.

Сахароза из-за достаточно низкой температуры начала разложения повышает пожароопасность таблеток производителя Медисорб, что сказывается на снижении температуры воспламенения на 30 °C относительно чистого вещества.

В отличие от препарата производителя Медисорб, анализ таблеток фирмы Реневал, не содержащих сахарозу, но включающих большее количество крахмала и тальк, демонстрирует более высокие температуры воспламенения. Это подтверждает негативное влияние сахарозы на термостабильность и потенциальную пользу талька в качестве добавки.

Если говорить про НКПР вспомогательных веществ, то видно, что пыли повидона, картофельного крахмала и сахарозы взрывоопасны. Несмотря на отсутствие данных для стеариновой кислоты и талька можно утверждать, что значимого влияния на НКПР лекарственных препаратов они не окажут в связи с малым содержанием в составе таблеток. Основное влияние будут оказывать картофельный крахмал и сахароза. Исходя из этого

не удивительно, что НКПР аэрозоля лекарственных препаратов не сильно отличается от НКПР АФС метронидазола и все они имеют 2-й класс взрывоопасной пыли.

Подводя итог можно сказать, что пожаровзрывоопасные характеристики лекарственных препаратов «Метронидазол» различных производителей в первую очередь определяются пожарной опасностью АФС метронидазола, т.к. ее содержание достигает 83,3 масс. %. Именно поэтому полученные значения температур воспламенения, самовоспламенения и НКПР выпускных форм препарата и чистого вещества близки между собой.

В целях повышения безопасности при работе с метронидазолом рекомендуется строго соблюдать регламентированные режимы и не допускать подъема температуры до температур начала разложения наименее термостойкого компонента. Это особенно важно, учитывая экзотермический характер разложения метронидазола. Также необходимо в местах образования пыли установить датчики ее концентрации для предотвращения образования взрывоопасного пылевоздушного облака.

Список литературы

1. Игамбердиев Т.Б., Гаджиев Г.Г., Чаплыгин А.Е. Экспериментальное определение показателей пожаровзрывоопасности метронидазола // Химические аспекты техносферной безопасности: от инноваций до внедрения: Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, Химки, 01 ноября 2024 года. – Химки: Академия гражданской защиты Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий имени генерал-лейтенанта Д.И. Михайлика, 2024. – С. 291–297.
2. Метронидазол Медисорб таб. 250 мг №20 // ООО «Ригла»: сайт. – URL: <https://www.rigla.ru/product/67078> (дата обращения: 07.03.2025).
3. Метронидазол таб. 250 мг 24 шт. renewal // Аптеки «Планета Здоровья»: сайт. – URL: <https://planetazdorovo.ru/catalog> (дата обращения: 07.03.2025).
4. ГОСТ 12.1.044-18 ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения, 2018 г.
5. Лабутина В.А., Кудряшева А.Р. Особенности процесса карамелизации сахарозы и фруктозы для получения карамели // В мире научных открытий: Материалы III Международной студенческой научной конференции, Ульяновск, 22–23 мая 2019 года. Том III. – Ульяновск: Ульяновский государственный аграрный университет им. П.А. Столыпина, 2019. – С. 370–373.

**СНИЖЕНИЕ РИСКА ЭКСПЛУАТАЦИИ КОМПРЕССОРА ПРИРОДНОГО ГАЗА
С УЧЕТОМ ВЕРОЯТНОСТНО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО ПОКАЗАТЕЛЯ
БЕЗОПАСНОСТИ КОНТУРОВ ЗАЩИТЫ**

Ковальский Ф.С., Грановский Э.А., Мосолов А.С.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: Выполнен анализ существующего метода ALARP. Предложен термин «индекс экономической эффективности» для систем защит, являющийся инструментом при выборе систем защиты на основе их влияния на безопасность и затрат на собственное внедрение. На примере компрессора природного газа показано применение метода оптимизации затрат на обеспечение безопасности с сохранением требуемого уровня риска.

Ключевые слова: ALARP, риск, принятие решений, управление риском

**REDUCTION OF THE OPERATIONAL RISK OF A NATURAL GAS COMPRESSOR
CONSIDERING THE PROBABILISTIC-ECONOMIC SAFETY INDICATOR OF
PROTECTION SYSTEMS**

Kovalskiy F.S., Granovskiy E.A., Mosolov A.S.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: An analysis of the existing ALARP method has been conducted. The term "economic efficiency index" for protective systems is proposed as a tool for selecting protection systems based on their impact on safety and the costs of their implementation. The application of the cost optimization method for ensuring safety while maintaining the required level of risk is demonstrated using the example of a natural gas compressor.

Keywords: ALARP, risk, decision-making, risk management

Введение

Авария на предприятии реализуется в результате одновременного сочетания нескольких событий. Исключить опасность на опасном производственном объекте (ОПО) невозможно. Обеспечить же безопасность на ОПО как отсутствие недопустимого риска возможно.

При определении всех возможных на предприятии последствий развития аварийных ситуаций (представляющих опасность для жизни и здоровья людей, состояния окружающей среды, экономики производства и др.), а также сценариев их развития как комбинации взаимосвязей причин и отказов систем защиты, возможно провести полный анализ необходимости и достаточности предложенных систем защиты с учетом затрат на их внедрение и эксплуатацию, их вклада в снижение риска аварии, а также фактического уровня безопасности производства.

Теоретическая часть

В статье [1] описано применение метода ALARP для управления риском. ALARP (англ. As Low As Reasonably Practicable – настолько низко, насколько это практически разумно) – по-русски «принцип здравого смысла». Его можно также интерпретировать следующим образом: затраты на достижения приемлемого риска не должны превышать ожидаемых последствий.

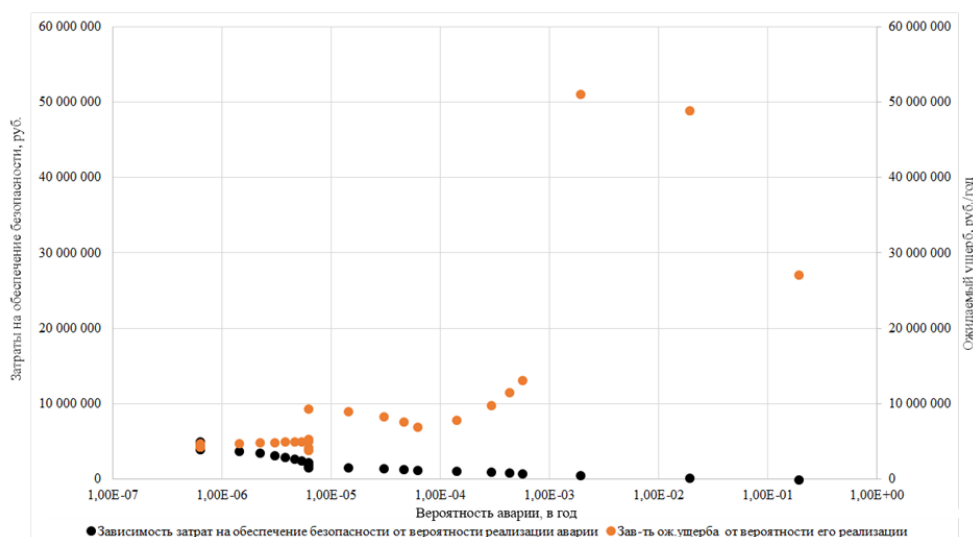


Рис. 2. Графическое представление нахождения оптимальной комбинации

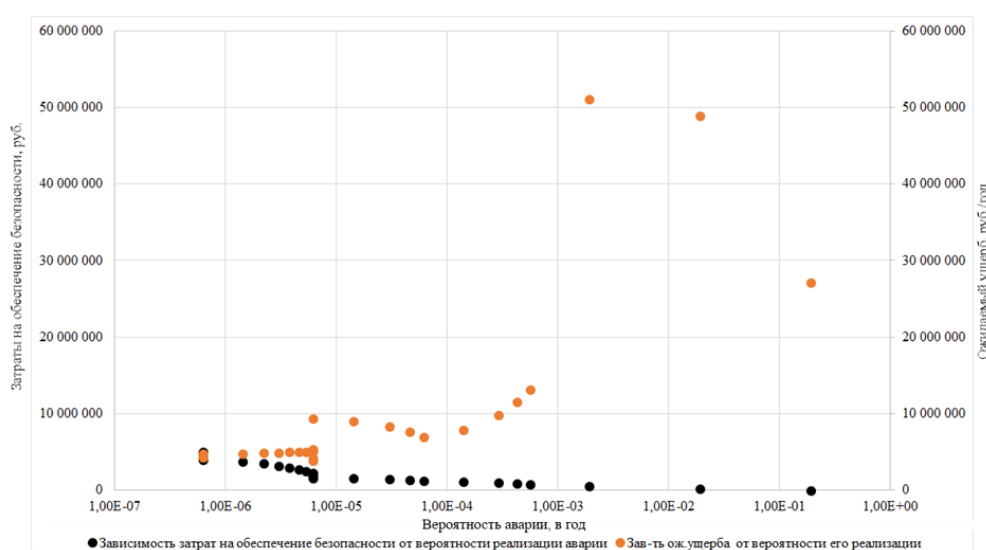


Рис. 3. Графическое представление нахождения оптимальной комбинации (увеличенный вид)

Заключение

Используя комбинацию методов HAZOP, FTA и ALARP, а также ИЭЭ была найдена оптимальная комбинация систем защиты, при которой достигается допустимый уровень пожарной и промышленной безопасности на примере компрессора природного газа с минимальными затратами.

Список литературы

1. Ковальский Ф.С., Грановский Э.А., Акинин Н.И. Проблемы оптимизации затрат на снижение риска аварий // Безопасность труда в промышленности. – 2023. – № 7. – С. 28–36. DOI: 10.24000/0409-2961-2023-7-28-36;
2. ГОСТ Р 51901.1-2002 «Анализ риска технологических систем». Принят и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 7 июня 2002 г. N 236-ст.
3. ГОСТ Р 27.302-2009 «Анализ дерева неисправностей». Утв. и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15 декабря 2009 г. N 1249-ст.
4. Сертификат соответствия № РОСС RU.32623.OC11.08873 в системе добровольной сертификации программного обеспечения средств измерений.

ОБ ОБЕСПЕЧЕНИИ ПОЖАРНОЙ И ПРОМЫШЛЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ УЧАСТКА УСТАНОВКИ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Лебедева А.М., Ковальский Ф.С., Акинин Н.И.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: В статье авторы рассмотрели применение HAZOP для реакторного блока установки гидроочистки дизельных топлив, определив уровни приемлемых рисков и провели количественную оценку рисков с использованием метода «Дерево отказов».

Ключевые слова: Риск, анализ опасности и работоспособности, метод «Дерево отказов»

ON THE ISSUE OF FORECASTING FIRE AND INDUSTRIAL RISKS

Lebedeva A.M., Kovalskiy F.S., Akinin N.I.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: In the article, the authors examined the application of HAZOP for the reactor block of a diesel fuel hydrocracking unit, determining acceptable risk levels and conducting a quantitative risk assessment using the Fault Tree Analysis method.

Keywords: Risk, HAZOP, FTA

Введение

В современных условиях обеспечения безопасности производственных процессов, особое внимание уделяется оценке рисков. Среди количественных методов оценки риска стоит выделить метод «Дерево отказов». Для того, чтобы воспользоваться этим методом, необходимо определить приемлемые уровни рисков, а также провести анализ опасности и работоспособности (HAZOP).

Теоретическая часть

Для определения границ допустимых рисков (индивидуального, экологического и экономического) применялись методы, изложенные в работе [1].

После того, как допустимые уровни риска определены, необходимо провести анализ опасностей и работоспособности Системы.

Методология HAZOP (Hazard and Operability)[2] – это систематический подход к анализу потенциальных опасностей и проблем, связанных с эксплуатацией технологических процессов и оборудования. Она направлена на выявление отклонений от нормального функционирования системы, которые могут привести к авариям или снижению эффективности работы.

Основные этапы HAZOP включают: Формирование команды, определение объекта анализа, идентификация параметров, анализ отклонений, оценка последствий, рекомендации по управлению рисками.

Когда выявлены причины, отклонения и последствия, к которым приводит сочетание причин и отказов систем защит, необходимо оценить риски количественно. Для этого использовался метод «Дерево отказов».

Анализ дерева отказов (FTA, Fault Tree Analysis)[3] – это систематический метод оценки надежности и безопасности сложных систем, который используется для выявления

и анализа причин, приводящих к определенному нежелательному событию, называемому «верхним событием». Метод представляет собой графическую модель, где верхнее событие находится на вершине дерева, а его причины представлены в виде ветвей, которые могут включать как непосредственные, так и косвенные факторы, способствующие возникновению этого события.

Анализ HAZOP и FTA проводились с использованием программного комплекса РизЭкс-3 [4].

Практическая часть

При анализе рассматривался реакторный блок установки гидроочистки дизельного топлива. Сырье подается насосами на смешение с водородсодержащим газом. Затем смесь ВСГ и сырья проходит теплообменники для рекуперации тепла и поступает для нагревания в печь. После печи смесь последовательно проходит 2 реактора. Для разделения газовой и жидкой фазы газопродуктовая смесь поступает в сепаратор, откуда жидкая фаза подается в теплообменники для нагревания поступающего сырья и поступает в следующий узел установки.

В ходе HAZOP-анализа было выявлено:

- 3 последствия, приводящие к гибели персонала установки;
- 26 последствий, приводящих к экономическим потерям.

Для этих последствий были построены деревья отказов и количественно оценены риски. Затем, в случаях, когда фактические риски, превышали допустимые значения, разрабатывались рекомендации, позволяющие достигнуть приемлемого уровня риска. Всего было разработано 14 рекомендаций, с учетом которых, удалось достигнуть как приемлемого индивидуального риска, так и экономического риска.

Заключение

Были проанализированы фоновые индивидуальный, экологический и экономический риски и на их основе определены допустимый уровни риска для каждой категории.

После проведения HAZOP-анализа, оценки численного значения рисков и разработки рекомендаций, направленных на приведение фактического риска к приемлемым значениям, удалось достичь следующих рисков:

- Индивидуальный риск – $8,99 \times 10^{-7}$ в год;
- Экономический риск – 5,38 млн. руб./год

Список литературы

1. Ковальский Ф.С., Грановский Э.А., Акинин Н.И. Проблемы оптимизации затрат на снижение риска аварий // Безопасность труда в промышленности. – 2023. – № 7. – С. 28–36. DOI: 10.24000/0409-2961-2023-7-28-36;
2. ГОСТ Р 51901.1-2002 «Анализ риска технологических систем». Принят и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 7 июня 2002 г. N 236-ст.
3. ГОСТ Р 27.302-2009 «Анализ дерева неисправностей». Утв. и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15 декабря 2009 г. N 1249-ст.
4. Сертификат соответствия № РОСС RU.32623.OC11.08873 в системе добровольной сертификации программного обеспечения средств измерений.

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПОЖАРНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ РИСКОВ

Данилова К.В., Ковальский Ф.С., Грановский Э.А., Акинин Н.И.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: В статье рассмотрено применение методов HAZOP, FTA и цепей Маркова для прогнозирования риска аварии на примере компрессора природного газа. Авторы статьи показали изменение во времени индивидуального риска гибели человека от взрыва/пожара и экономического риска.

Ключевые слова: Риск, прогнозирование рисков, цепи Маркова

ON THE ISSUE OF FORECASTING FIRE AND INDUSTRIAL RISKS

Danilova K.V., Kovalskiy F.S., Granovskiy E.A., Akinin N.I.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: This article discusses the application of HAZOP, FTA, and Markov chain methods for predicting accident risks, using a natural gas compressor as an example. The authors demonstrate the temporal changes in the individual risk of human fatalities from explosions/fires and economic risk.

Keywords: Risk, risk forecasting, Markov chains

Введение

Современные методы оценки рисков играют ключевую роль в управлении надежностью технических систем. В настоящее время в рамках практики, часто применяются усредненные вероятности отказов для количественной оценки рисков, однако такая методология может не учитывать важные факторы динамики, характеризующие эксплуатацию оборудования. В начале эксплуатации вероятность отказа отдельного устройства, низкая, но с течением времени его использования эта вероятность, увеличивается, что влечет за собой и рост связанных рисков.

Теоретическая часть

Для того, чтобы оценить риск, необходимо выявить сценарии развития аварий. Для определения сценариев развития аварий использовался метод HAZOP [1].

После того, как опасности выявлены, необходимо переходить к следующему этапу оценки рисков: расчету вероятности реализации аварии. В данном исследовании применялся анализ деревьев отказов (FTA) [2].

Цепи Маркова [3, 4], названные в честь русского математика Андрея Маркова, получили развитие в начале 20 века и представляют собой математическую модель, описывающую системы, которые переходят между различными состояниями с заданной вероятностью. Важным свойством этих цепей является марковское свойство, согласно которому вероятность перехода в следующее состояние зависит только от текущего состояния и не зависит от предыдущих состояний.

Диаграмма состояний (рис. 1), использованная для описания элементов системы.

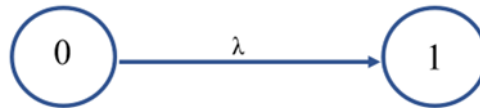


Рис. 1. Диаграмма состояний, где 0 – работоспособное состояние системы;
1 – неработоспособное состояние системы; λ – интенсивность отказа

Тогда система дифференциальных уравнений для элемента, описанного данной диаграммой, будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{dP_0(t)}{dt} = -\lambda \cdot P_0(t) \quad (1)$$

$$\frac{dP_1(t)}{dt} = \lambda \cdot P_0(t) \quad (2)$$

где $P_0(t)$ – вероятность того, что в момент времени t система находится в состоянии 0;

$P_1(t)$ – вероятность того, что в момент времени t система находится в состоянии 1.

Практическая часть

Для примера был рассмотрен двухступенчатый центробежный компрессор природного газа с приводом от паровой турбины. Для функционирования компрессора предусмотрена маслосистема, состоящая из насоса и теплообменника. Компрессор обвязан контурами защиты. Принципиальная технологическая схема компрессора представлена на рис. 2.

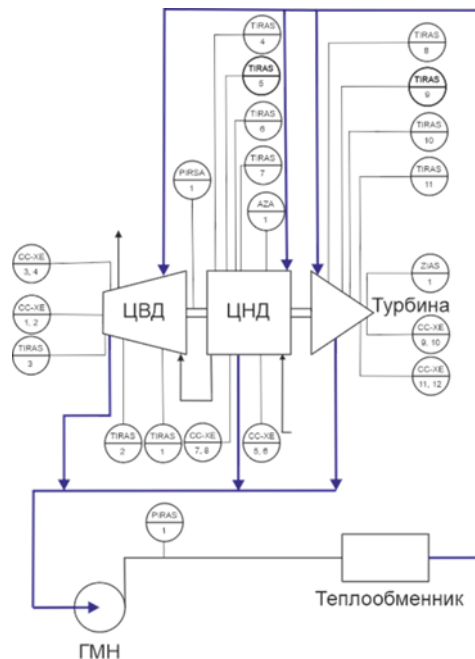


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема компрессора природного газа

HAZOP-исследований, построение деревьев отказов проводились с использованием программного комплекса РизЭкс-3 [5].

Для компрессора был проведен HAZOP-анализ, в результате которого выявлено:

- 1 последствие, приводящее к гибели человека – «Загазованность помещения компрессорной из-за нарушения герметичности сухих уплотнений. Взрыв. Гибель персонала»;
- 22 последствия, приводящие к экономическим потерям, вследствие простоя или необходимости ремонта оборудования.

Каждый контур состоит из элементов. Вероятность отказа контура в определенный момент времени определялся на основе архитектуры и надежности каждого элемента. Для каждого контура защиты, используя цепи Маркова были построены зависимости вероятности отказа от времени эксплуатации (рис. 3). Вероятность отказа контура в определенный момент времени определялся на основе архитектуры и надежности каждого элемента.

В результате был получен график изменения индивидуального риска (рис. 4) и ожидаемого ущерба (рис. 5) в течение эксплуатации компрессора природного газа.

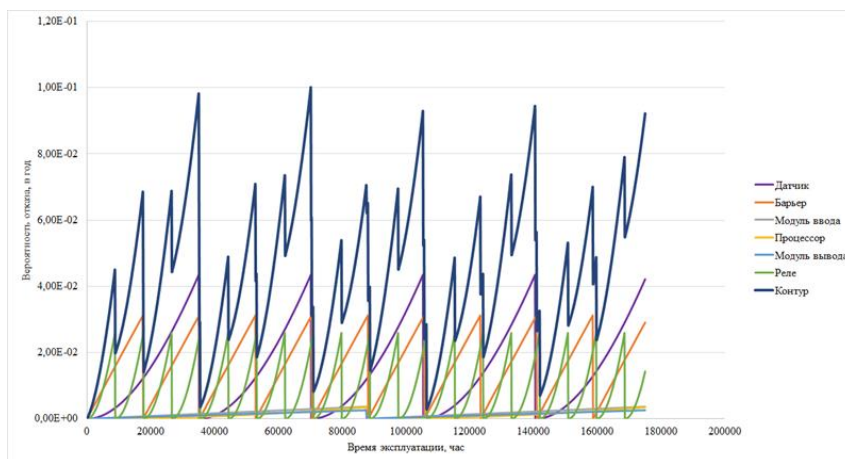


Рис. 3. Пример изменения вероятности отказа элементов контура и контура во времени эксплуатации

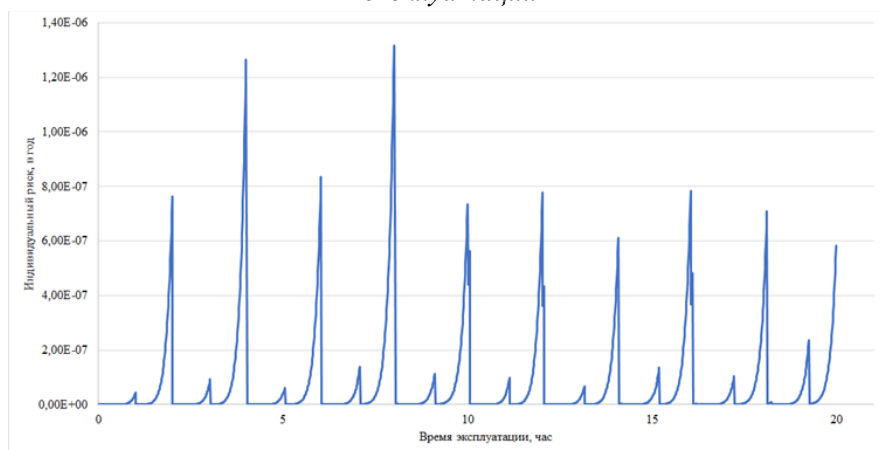


Рис. 4. График изменения индивидуального риска во времени эксплуатации компрессора природного газа

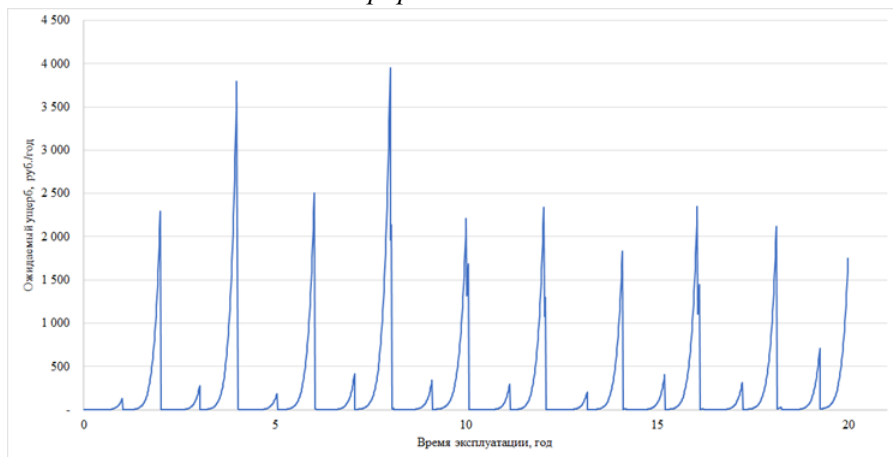


Рис. 5. График изменения ожидаемого ущерба во времени эксплуатации компрессора природного газа

Заключение

Как и в случае контуров защиты, рост риска обусловлен ростом вероятности отказа систем безопасности, а резкое снижение риска объясняется ремонтом элементов контуров.

Используя комбинацию методов HAZOP, FTA и цепей Маркова, возможно прогнозировать изменений рисков (как для жизни и здоровья человека, так и для экономики предприятия) во времени. При учете стоимости каждого элемента и определении его вклада в снижение риска, становится возможно управлять риском во времени.

Список литературы

1. ГОСТ Р 51901.1-2002 «Анализ риска технологических систем». Принят и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 7 июня 2002 г. N 236-ст.
2. ГОСТ Р 27.302-2009 «Анализ дерева неисправностей». Утв. и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15 декабря 2009 г. N 1249-ст.
3. ГОСТ Р МЭК 61165-2019 «Надежность в технике. Применение Марковских методов». Утв. и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 5 сентября 2019 г. N 635-ст.
4. Safety Instrumented Systems Verification: Practical Probabilistic Calculations. William M. Goble, Harry Cheddie.
5. Сертификат соответствия № РОСС RU.32623.OC11.08873 в системе добровольной сертификации программного обеспечения средств измерений.

УДК 543.08

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ФОРМ АЗОТА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ВЗРЫВНЫХ РАБОТ

Сергалиев А.Д.^{1,2}, Рылов В.А.², Михеев Д.И.¹

¹ ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
² ООО «ЭТЭК»

Аннотация: В статье рассматриваются методы аналитического измерения выбросов NO, NO₂ и HNO₃ при взрывных работах в горнодобывающей промышленности. Показано, что традиционные методики некорректно учитывают преобразования окисленных форм азота, что может занижать истинный уровень загрязнения. Проанализированы распространенные методы измерения с учетом их чувствительности, дискретности и селективности. Предложено модифицирование метода перспективно позволяющее повысить селективность измерений окисленных форм азота

Ключевые слова: измерение газов, окислы азота; азотная кислота; взрывные работы

METHODS OF MEASURING OXIDIZED FORMS OF NITROGEN DURING BLASTING OPERATIONS

Sergaliev A.D., Rylov V. A., Mikheev D. I.

¹ D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology,
² ETEK ltd.

Abstract: The article discusses methods for analytical measurement of NO, NO₂ and HNO₃ emissions during blasting operations in the mining industry. It is shown that traditional methods incorrectly take into account the transformation of oxidized forms of nitrogen, which can underestimate the true level of pollution. Common measurement methods are analyzed taking into account their sensitivity, discreteness and selectivity. Modification of the method is proposed that can potentially increase the selectivity of measurements of oxidized forms of nitrogen.

Keywords: gas analysis; nitrogen oxides; nitric acid; blasting operations

Введение

Горнодобывающая промышленность является ярчайшим примером гражданского применения взрывчатых веществ, активно практикуя взрывные работы при разработке как открытых, так и закрытых месторождений твердых полезных ископаемых. Согласно отчетности ФСЭТАН в РФ наблюдается стабильный рост производства и потребления промышленных взрывчатых веществ (ПВВ). В подавляющем большинстве случаев в качестве окислительного компонента ПВВ используются соли азотной кислоты, преимущественно нитрат аммония. Следствием этого является активное выделение в результате взрывчатого превращения окисленных форм азота в виде оксидов NO и NO₂. Активное использование как водосодержащих ПВВ, так и применение различных видов пылегазоподавления на основе воды ведут к активной сорбции и преобразованию оксидов в иные формы, преимущественно в HNO₃. Процесс сорбции высокодинамичный, а учитывая химические свойства оксидов азота, теоретическим итогом является практически полная сорбция и преобразование образующихся при взрыв окислов в условиях достаточной влажности. Современные методики оценки выбросов не учитывают данный путь окисленных форм азота, ориентируясь исключительно на оксидные формы [1].

Активное применение водосодержащих ПВВ на основе обратных эмульсий нитрата аммония позволяет относительно эффективно снижать выбросы непосредственно оксидов азота за счет поглощения их водной составляющей, но учитывая результаты подобного снижения и высокую динамику протекания связанных с этим процессов, необходимо корректным образом оценивать продукты взрыва как для обеспечения безопасности рабочего персонала, так и корректного учета экологического ущерба.

Проблема параллельного измерения активно преобразующихся продуктов взрыва является сложной актуальной задачей, для решения которой необходим анализ существующих методов измерения окисленных форм азота, применимых к специфическим условиям продуктов взрывных превращений.

Требования к измерениям

Учитывая динамический характер состава продуктов взрыва, выработаны требования, позволяющие повысить достоверность получаемых результатов измерения окисленных форм азота в продуктах взрыва:

1. Анализируемые вещества. Основными компонентами измерений являются как газовые формы (NO и NO₂), так и основные потенциальные продукты их преобразования в условиях продуктов взрыва – азотная кислота, нитратные и нитритные анионы.
2. Погрешность измерений. Ввиду остронаправленного токсического действия окисленных форм азота точность на уровне 10% от измеряемой концентрации призвана обеспечить корректную оценку даже при низких уровнях выбросов.

3. Дискретность. Взрывные работы характеризуются резкими скачками концентраций и высокой динамикой состава продуктов взрыва, поэтому важно, обеспечение достаточно быстрого измерения в пределах 60 секунд.

4. Устойчивость к внешним факторам. Влияние факторов среды должно быть минимизировано, ввиду специфики анализируемой среды и высокой динамики ее показателей с течением времени.

5. Калибровка и поверка. Возможность калибровки и организации контроля нулевых значений и диапазона измерения необходимо для обеспечения надежных результатов.

Основные аналитические методы измерения окисленных форм азота

Эффективное измерение содержания окисленных форм азота в специфических условиях продуктов взрыва требует применения надежных и точных методов анализа. Современные аналитические подходы к их определению основываются на спектроскопических, электрохимических, хроматографических и других методах, позволяющих осуществлять измерения концентраций этих соединений в воздухе и промышленных выбросах.

Электрохимические методы

В основе электрохимических методов анализа лежат измерения изменения параметров электрохимической ячейки в зависимости от интенсивности воздействия анализируемого вещества на ее компоненты. NO и NO₂ участвуют в реакциях окисления или восстановления на поверхности электродов. Эти реакции приводят к образованию электрического тока или изменению потенциала, пропорционального концентрации оксидов азота [2].

К преимуществам данного метода можно отнести высокую чувствительность на уровне низких концентраций, малые размеры сенсоров и их легкость, позволяющие использовать метод в портативных устройствах.

Основным значимым недостатком являются перекрестная чувствительность к другим газам, в особенности к CO, также относящегося к основным токсичным компонентам продуктов взрыва. Ресурс датчика при высоких концентрациях значительно снижается, что ограничивает его применение в виду высоких концентраций, а необходимость использования в агрессивных окружающих условиях и, главное, невысокая избирательность относительно NO₂, HNO₃ и NO₃⁻ практически не позволяет использовать их в рамках выдвинутых требований к измерениям. [3, 4].

Фотокolorиметрический метод

Фотокolorиметрический метод - один из спектрофотометрических методов анализа, основанный на специфической химической реакции. Практическая реализация в различных вариациях сводится к пропорциональной окраске индикатора относительно концентрации анализируемого вещества [5]. Фотометрический метод активно использовался для определения концентраций диоксида азота в продуктах взрыва, многие методики оценки выбросов из перечня Минприроды используют данные, полученные данным методом еще в 80-х годах прошлого века [1].

Основным преимуществом данного метода является его высокая избирательность ввиду возможности подбора оптимального индикаторного компонента аналитической системы, при относительном удовлетворении другим требованиям с учетом разнообразия вариантов реализации.

Несмотря на соответствие основным требованиям, недостатком метода, ввиду специфического режима отбора проб продуктов взрыва, следует выделить необходимость корректировки дискретности. Так анализ высоких концентраций, учитывая допустимые диапазоны измерения метода, требует снижения времени отбора пробы, а при низких – повышения, что в условиях динамики состава продуктов взрыва повышает неопределенность измерений.

Опτικο-абсорбционный метод

Опτικο-абсорбционный метод – один из наиболее точных и распространенных способов определения содержания оксидов азота в газовых выбросах и окружающем воздухе. Он основан на измерении поглощения электромагнитного излучения в ультрафиолетовом и видимом диапазоне спектра молекулами газа.

Каждая форма оксида азота имеет свою характерную область поглощения, что позволяет их количественно анализировать с достаточной степенью избирательности друг от друга. Однако, спектр поглощения NO, который находится в инфракрасном диапазоне, накладывается на спектр поглощения воды, что затрудняет корректное измерение, что в перспективе может быть компенсировано многоканальной системой измерения.

Спектр NO₂ в основном находится в видимом диапазоне, однако, в условиях продуктов взрыва, особенно водосодержащих ПВВ, часть NO₂ неизбежно переходит в нитрит и нитрат ионы, не обладающие таким же интенсивным поглощением в видимой области [6], что требует дополнительных изменений в методику для полноценного избирательного анализа. К вариации метода можно отнести оптическую спектроскопию пылегазового облака [7].

Хемилюминесцентный метод

Хемилюминесцентный метод – высокочувствительный аналитический метод, основанный на измерении интенсивности света, испускаемого в результате химической реакции окисления NO озоном до NO₂, испускающего фотон в видимой или ближней инфракрасной области спектра. Интенсивность света пропорциональна количеству молекул NO, участвующих в реакции [8, 9]. Для измерения диоксида азота, его предварительно превращают в NO с помощью нагревания в присутствии катализатора. Метод позволяет определить общее содержание NO_x, а разницу между этим значением и концентрацией NO используют для расчета содержания NO₂.

Из отрицательных сторон, метод обладает низкой избирательностью при хорошем соответствии остальным требованиям.

Высокоэффективная жидкостная хроматография

Высокоэффективная жидкостная хроматография является комплексным методом, основанным на разделении и последующем анализе различными методами. В зависимости от анализируемых компонентов применяются различные детекторы, от диодно-матричных до флуоресцентных.

Избирательность метода позволяет оценивать сразу все анализируемые вещества одной пробой. Чувствительность детекторов с учетом разделения в хроматографической колонке обеспечивает широкий диапазон дискретизации отбора и высокую точность измерения.

Однако, помимо отложенного анализа, для обеспечения всех положительных качеств данного метода требуются высококачественные вспомогательные компоненты отбора и фиксации проб.

Обсуждение результатов

Ввиду отсутствия абсолютно удовлетворяющего всем требованиям метода или иных обстоятельств, препятствующих его эффективному применению, следует рассматривать комбинирование или модифицирование методов, позволяющее обеспечить удовлетворительное исполнение предъявляемых требований.

В сотрудничестве с компанией ООО «ЭТЭК» ведется разработка модифицированной методики на основе хемилюминесцентного метода, заключающаяся в проведении параллельного анализа с фильтрацией азотнокислой и нитратной составляющей на одном из каналов с последующим расчетом результирующих значений. Хемилюминесцентный метод выбран ввиду его избирательности относительно других соединений, высокой дискретности и скорости измерения.

Заключение

Анализ продуктов взрыва, и в особенности окисленных форм азота, представляет нетривиальную аналитическую задачу. Большинство существующих методов не способны самостоятельно обеспечить необходимые требования по анализу продуктов взрыва ПВВ и требуют модифицированного и комплексного подхода в экспериментальном изучении. Результаты экспериментального анализа продуктов взрыва могут применяться в качестве опорных значений в оценке вентиляции при закрытой добыче, экологического ущерба от применения ПВВ, загрязнения грунтовых вод и добытой породы.

Список литературы

1. Чукарева А.А., Михеев Д.И. Анализ и оптимизация методов расчета выбросов загрязняющих веществ в атмосферу стационарными источниками добывающей промышленности // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2025. – № 3. – С. 95–107. – DOI: 10.25018/0236-1493-2025-3-0-95.
2. Козицина А.Н., Иванова А.В., Глазырина Ю.А. и др. Электрохимические методы анализа // УрФУ. – 2017. – 128 с.
3. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. – Л.: Химия. – 1980. – 240 с.
4. Khan, M.A.H.; Rao, M.V.; Li, Q. Recent Advances in Electrochemical Sensors for Detecting Toxic Gases: NO₂, SO₂ and H₂S. // Sensors. – 2019. – 19. – DOI: 10.3390/s19040905.
5. Кошелев Н.Ф., Улитин Ю.Г. Метод суммарного определения окислов азота в воздухе // Гигиена и санитария. – 1966. – № 3. – С. 49–51.
6. Алукер Н.Л., Herrmann M.E, Суздальцева Я.М. Спектрофотометрическое исследование солей нитратов и нитритов и их водных растворов // Оптика и спектроскопия. – 2019. – Т. 127, № 12. – С. 906–911.
7. AEISG, 2011. Code of Practice: Prevention and Management of Blast Generated NO_x Gases in Surface Blasting, second ed. Australian Explosives Industry And Safety Group Inc., New South Wales.
8. Joseph D.W., Spicer C.W. Chemiluminescence method for atmospheric monitoring of nitric acid and nitrogen oxides // Anal. Chem. American Chemical Society, 1978. – Vol. 50, № 9. P. 1400–1403.
9. Артищева Н.В. Крапивина С.А., Ершов В.А. Хемилюминесцентная реакция окиси азота и озона и её аналитическое применение // Научно-исследовательские работы членов всесоюзного химического общества имени Д.И. Менделеева. – 1979. – С. 116–117.

ПРАКТИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВА ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Михеев Д.И., Султанов Е.В., Чукарева А.А., Гуреева В.Г., Акинин Н.И.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: Статья представляет краткий обзор результатов работы отечественных и зарубежных ученых в области экспериментального исследования продуктов взрыва промышленных взрывчатых веществ. Объектом обзора, помимо выводов, являлись организация испытаний, методы анализа продуктов взрыва и их влияние на полученные результаты. Показана необходимость обстоятельного подхода к исследованиям продуктов взрыва и необходимость контроля состава продуктов взрыва в динамике с первых минут.

Ключевые слова: продукты взрыва, промышленные взрывчатые вещества, анализ газов, оксиды азота, оксиды углерода

PRACTICE OF RESEARCHING BLASTING PRODUCTS OF INDUSTRIAL EXPLOSIVES

Mikheev D.I., Sultanov E.V., Chukareva A.A., Gureeva V.G., Akinin N.I.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The article presents a brief overview of the results of work by domestic and foreign scientists in the field of experimental research of blast products of industrial explosives. The object of the review, in addition to conclusions, was the organization of experiments, methods of analyzing of blast products and its influence on the results obtained. The need for a thorough approach to research into explosion products and the need to control the composition of explosion products in dynamics from the first minutes are shown.

Keywords: blasting products, industrial explosive, gas analysis, nitrogen oxides, carbon oxides

Введение

Федеральной службой по надзору в сфере природопользования ежегодно собираются и обрабатываются статистические данные о выбросах в атмосферный воздух стационарных источников предприятий широкого спектра экономической деятельности. Традиционным лидером по выбросам на протяжении последних лет стала добывающая промышленность, а одним из основных источников выбросов – буровзрывные работы при добыче полезных ископаемых. Согласно действующему порядку расчет выбросов должен производиться на основе методик из перечня Минприроды, анализ которых продемонстрировал преимущественное использование в современных методиках эмпирических данных, полученных почти полвека назад [1]. Расчетные методы также демонстрируют значительные отклонения от экспериментальных данных ввиду достаточной сложности описания используемыми моделями расчета реальных систем, в том числе из-за недостатка эмпирических данных при разработке математических моделей взрывных превращений промышленных взрывчатых веществ [2, 3].

Активное применение новых промышленных взрывчатых веществ, которые регулярно заявляются производителями в качестве экологичных альтернатив штатным

составам без должного подкрепления результатами исследований побуждают интенсифицировать исследования в области оценки продуктов взрыва ПВВ.

Исследования продуктов взрыва ПВВ в СССР

Исследования продуктов взрыва в СССР носили хоть и не всеобъемлющий, но достаточно массовый характер. Активную работу в этом направлении в начале второй половины XX века вели сотрудники ИГД им. А.А. Скочинского под руководством Б.Д. Росси.

Работы по исследованию были в основном организованы непосредственно на местах совмещенно с процессами добычи, хотя в отдельных случаях имели место целевые эксперименты. К сожалению, в публикациях того времени часто отсутствуют описания режима отбора проб и использованных методов анализа газов, активно используется представление результатов в пересчете на условный СО, достаточно затрудняющий сравнительный анализ в условиях современных исследований продуктов взрыва. За этот период было выявлено значительное влияние условий взрывания, в частности, установлены зависимости удельного выделения основных токсичных продуктов взрыва для типовых штатных ПВВ от крепости разрушаемых пород, положенных в основу ряда методик оценки выбросов при взрывных работах из перечня Минприроды РФ. Внимания заслуживают исследования сорбции и десорбции газов горными породами, впоследствии тоже нашедшие отражение в некоторых методиках расчета выбросов.

Большая часть выводов исследований сводилась к конкретике последствий применения основных штатных ПВВ в зависимости от условий эксплуатации, и, ввиду активного использования человеческого труда, находила приложение в форме рекомендаций обеспечения безопасности работников. Появившаяся в то время известная формула пересчета в условный СО [4] до сих пор упоминается в отечественных и зарубежных публикациях, но, увы, не всегда в контексте, для которого была разработана и могла бы применяться.

Зарубежные исследования продуктов взрыва ПВВ

Исследования продуктов взрыва ПВВ периодически встречаются среди зарубежных публикаций в международных базах в количествах соотносимых с числом публикаций СССР и СНГ при ретроспективном охвате в 50 лет. Стоит отметить некоторые значимые публикации, детализировано описывающих организацию испытаний, отбор проб и методы анализа, позволяющие не только воспроизводить конкретные эксперименты, но и совершенствовать методическую базу исследований продуктов взрыва как в лабораторных экспериментах, так и при практическом применении.

Работа шведской группы ученых [5], проводившаяся в специально организованной камере ствола шахты, была одной из первых работ, в которой фиксировалась динамика состава продуктов детонации в зависимости от времени с момента взрыва. В экспериментах наблюдался закономерный рост NO_2 при относительно пропорциональной убыли NO и стабильных значениях СО. При этом авторы проводили подобные эксперименты при использовании обводнения заряда и фиксировали такую же картину. Подобная аномалия может объясняться использованием электрохимических датчиков, основанных на принципах формирования аналитического сигнала через нитрат анионы, из-за чего данным методом анализа невозможно отличить NO_2 от продуктов его взаимодействия с водой.

С другой стороны, в работе с малыми зарядами и анализом в лабораторных условиях электрохимическими датчиками канадская группа ученых [6] фиксировала лишь

незначительные количества NO_x , обосновывая это сильным разбавлением и высокой влажностью при имитации реальных условий применения зарядов, что дополнительно усложняет объяснение причин и в целом ставит под сомнение применимость электрохимических методов анализа к оксидам азота.

География работ в этой области довольно широкая, а условия испытания рассматриваются как в лабораториях [7], так и при полигонных испытаниях с применением квадрокоптеров для отбора проб [8]. Не менее интересен спектр методов анализа, от уже упомянутых электрохимических методов [6, 8], к реже встречающимся хемилюминесцентному [7] и относительно оригинальному оптическому методу оценки на основе цветности пылегазового облака и других вариаций спектроскопии [9].

Во многих работах отмечается сложное поведение оксидов азота, высокие концентрации нитратов в отбитой породе и выделение NO_x из нее в процессе дальнейших операций, снижение концентраций в газовой части продуктов взрыва при высокой влажности, и расхождение практических результатов образования оксидов азота с расчетно-теоретическими подходами относительно стехиометрических соотношений компонентов ПВВ.

Исследования продуктов взрыва ПВВ в РФ

Отечественные исследования ученых РФ в области продуктов взрыва относительно оценки газовой вредности ПВВ носили преимущественно прикладной характер.

В работах сотрудников ФИЦ КНЦ РАН активно проводились исследования обеспечения безопасности закрытых работ. В недавно опубликованной монографии [10] затрагиваются вопросы объемов выделяемых газов и их состава для современных ПВВ, изготавливаемых в местах применения.

Большой интерес представляют работы «НЦ ВостНИИ», в частности, в кандидатской диссертации Ю.В. Варнакова имеются выраженные сведения о снижении содержания NO_2 во времени в продуктах взрыва при лабораторных исследованиях с применением спектрофотометрического метода анализа, демонстрирующего крайне высокую избирательность относительно диоксида азота, который применялся и при дальнейших исследованиях в рамках разработанной сотрудниками методики [11].

С начала текущего десятилетия в работу по изучению продуктов взрыва активно вступил РХТУ им. Д.И. Менделеева. В настоящий момент, учитывая технические возможности, научная группа активно работает над развитием методической базы, критически оценивая условия испытаний и методы анализа. Успешно апробирована комплексная методика оценки продуктов взрыва, позволяющая проводить совместное измерение параметров детонации и образующихся продуктов взрыва несколькими методами анализа [12]. При апробации выявлено выраженное влияние влажности на результаты, получаемые спектрофотометрическим методом, при сохранении ожидаемых значений хемилюминесцентным методом анализа, что с учетом нашего опыта и анализа вышеприведенных исследований указывает на выход из парогазовой части продуктов взрыва сорбированных водой окислов азота, тем самым поднимая вопрос учета результатов сорбции в виде азотной кислоты или нитрат-анионов при оценке вредности ПВВ.

Заключение

Современные представления о взрывах ПВВ на основе практических исследований продуктов взрывных превращений имели преимущественно прикладные цели повышения безопасности условий труда и некоторого обоснования снижения вреда окружающей среде.

Критический анализ результатов показал необходимость обстоятельного подхода к исследованиям продуктов взрыва, контроля состава продуктов взрыва в динамике с первых минут и по возможности параллельной оценки параметров детонации. Подобный комплексный подход к исследованию взрывных превращений позволит достигать понимания механизмов преобразования энергии и будет способствовать развитию научно-обоснованных путей совершенствования рецептур и технологий ПВВ.

Список литературы

1. Чукарева А.А., Михеев Д.И. Анализ и оптимизация методов расчета выбросов загрязняющих веществ в атмосферу стационарными источниками добывающей промышленности // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2025. – № 3. – С. 95–107. – DOI: 10.25018/0236-1493-2025-3-0-95.
2. Акинин Н.И., Гармашов А.С., Михеев Д.И. Оценка экотоксичности продуктов взрыва промышленных взрывчатых веществ // Безопасность труда в промышленности. – 2021. – № 2. – С. 36–40. – DOI 10.24000/0409-2961-2021-2-36-40.
3. Чукарева А.А., Михеев Д.И. Сравнительная оценка методик расчета выбросов загрязняющих веществ стационарными источниками добывающей промышленности // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 10(272). – С. 96–99.
4. Росси Б.Д., Усачев В.А. Определение количества ядовитых газов, образующихся при взрывчатом превращении ВВ в лабораторных условиях // Взрывное дело. – 1969. – №68/25. – С. 64–67.
5. Persson G., Persson P.A. Estimation of Toxic Fume Characteristics of Explosives from Steel Tube Blasting // Propellants and Explosives. – 1980. – № 5. – P. 75–78.
6. Katsabanis P.D., Taylor K. Toxicity of blasting fumes as a function of time after blasting // Rock Fragmentation by Blasting. CRC Press. – 2013. – pp. 503–510. – DOI: 10.1201/b13759-66.
7. Zawadzka-Malota I. Testing of mining explosives with regard to the content of carbon oxides and nitrogen oxides in their detonation products // Journal of Sustainable Mining. – 2015. – 14(4). – pp. 173–178.
8. P. N. Hartami, Y. Maulana, T. T. Purwiyono, E. J. Tuheteru, D. H. Kusumo, D. Putra and M. Burhannudinnur An Analysis of Blasthole Condition towards Toxic Fumes Generation from Blasting Activities in Surface Mine // 2023 IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci., – DOI 10.1088/1755-1315/1175/1/012003
9. Piccot, S., Masemore, S., Ringler, E., Bevan, W.L., Harris, D.H., 1996. Field assessment of a new method for estimating emission rates from volume sources using open-path FTIR spectroscopy. Journal of the Air & Waste Management Association 46, 159–171.
10. Козырев С.А., Власова Е.А. Исследование взрывчатых характеристик промышленных ВВ местного изготовления: монография. – Апатиты : Изд-во Кольского научного центра. – 2023. – 145 с.
11. Доманов В.П., Варнаков Ю.В., Батраков Д.Н., Плешаков К.А., Варнаков К.Ю. Исследования газовой вредности взрывчатых веществ, предназначенных для формирования скважинных зарядов // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2012. – 2. – С. 51–57.
12. Гуреева В.Г., Чукарева А.А., Султанов Е.В., Михеев Д.И. Особенности преобразования оксидов азота в продуктах взрыва основных разновидностей промышленных взрывчатых составов // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 10(289). – С. 124–126.

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Листопад О.И., Акинин Н.И.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: В статье приводится анализ числа и причин аварий на химически опасных производственных объектах. Рассматривается использование концепции приемлемого риска и принципа ALARP в механизме принятия решений об обеспечении безопасности химически опасных производственных объектов.

Ключевые слова: оценка риска, опасные производственные объекты

ACTUAL PROBLEMS OF ENSURING INDUSTRIAL SAFETY OF CHEMICALLY HAZARDOUS PRODUCTION FACILITIES

Listopad O.I., Akinin N.I.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The article provides an analysis of the number and causes of accidents at chemically hazardous production facilities. The use of the acceptable risk concept and the ALARP principle in the decision-making mechanism for ensuring the safety of chemically hazardous production facilities is considered

Keywords: risk assessment, hazardous production facilities

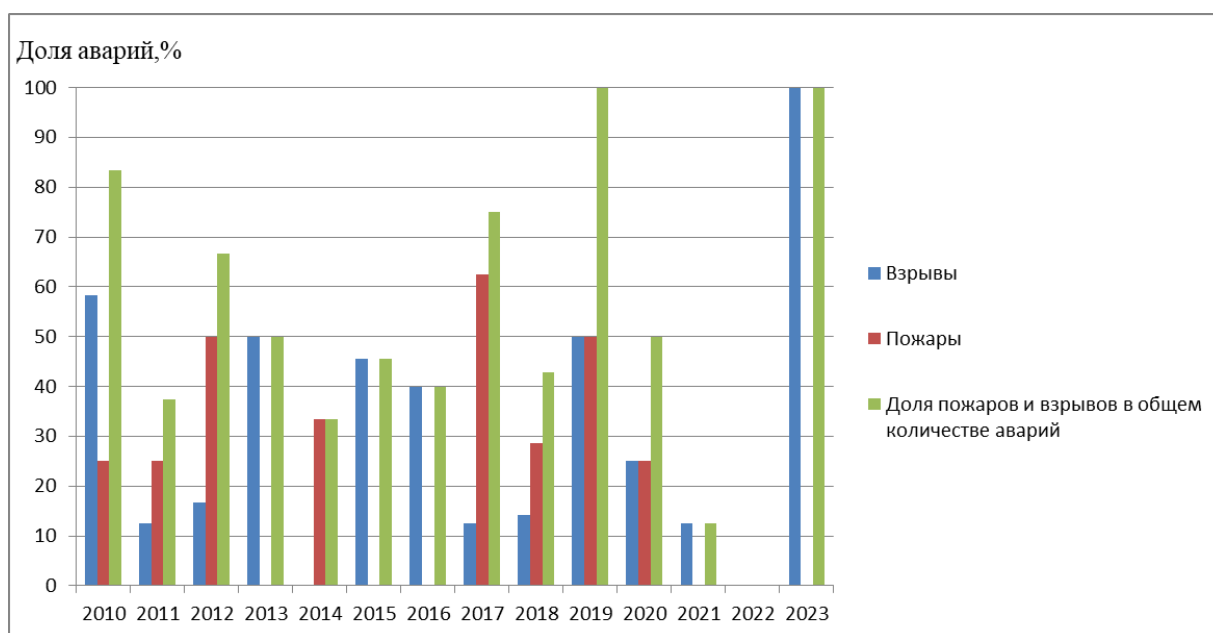
Абсолютное большинство объектов, на которых обращаются опасные вещества и материалы, перечисленные в Законе о промышленной безопасности опасных производственных объектов от 21.07.1997 г. №116-ФЗ, составляют пожаровзрывоопасные производства. Прежде всего, это относится к предприятиям химического комплекса. По данным Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору (Ростехнадзор) на 2023 год в Российской Федерации осуществляют деятельность 3817 предприятий химического комплекса на 5554 опасных производственных объектах (ОПО), из которых к 1 классу опасности относятся 145, а ко 2 классу опасности – 459.

Вклад пожаров и взрывов в общее число аварий в промышленности и связанного с ним смертельного и тяжелого травматизма остается еще значительным. Этот вывод подтверждается результатами статистического анализа аварий на предприятиях химического комплекса, произошедших в течение десяти последних лет. Как видно из табл. 1 и диаграммы, приведенной на рис. 1, в общем числе доля опасных происшествий, связанных с пожарами, составляет 22%, с взрывами – 31%.

При еще достаточно высоких показателях аварийности за последние годы наблюдается тенденция к их снижению. Выделяются 2020–2021 года, из-за введения мер ограничительного характера, связанных с распространением коронавирусной инфекции COVID-19, привело к переводу сотрудников, в том числе и из служб производственного контроля, на дистанционный формат работы, что в свою очередь способствовало ослаблению контроля вопросов промышленной безопасности на ОПО.

Число аварий и их причины на химически опасных ОПО

Год	Число аварий	Взрывы	Пожары	Выброс опасных химических веществ	Разгерметизация оборудования
2010	12	7	3	2	—
2011	8	1	2	2	3
2012	6	1	3	—	2
2013	2	1	—	1	—
2014	3	—	1	1	1
2015	11	5	—	5	1
2016	5	2	—	1	2
2017	8	1	5	—	2
2018	7	1	2	3	1
2019	2	1	1	—	—
2020	8	2	2	4	—
2021	8	1	—	5	2
2022	2	—	—	2	—
2023	3	3	—	—	—
Итого	85	26	19	26	14

*Рис. 1. Доля пожаров и взрывов в общем числе аварий на химически опасных ОПО*

Следует отметить изменившийся характер причин аварий: за последнее десятилетие можно проследить устойчивое снижение числа пожаров, при этом наблюдается увеличение количества выбросов опасных химических веществ. В 2023 г. резко возросло число взрывов.

Анализ количества несчастных случаев со смертельным исходом на объектах химического комплекса остается более или менее стабильной.

Год	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
НС со смертельным исходом	3	7	5	2	12	1	3	3	3	2	5	7	7

К основным причинам, приводящим к авариям на производстве, следует отнести: неудовлетворительную организацию производства работ, недостаточные знания обслуживающим персоналом требований безопасности ведения технологических процессов, а также некорректную разработку технической документации, включая описание безопасных условий ведения технологического процесса, эксплуатации оборудования, комплекса мер, обеспечивающих предотвращение образования аварийных факторов.

Таким образом, для снижения вероятности реализации аварийных ситуаций необходимо внедрять и совершенствовать риск-ориентированные подходы, а именно развивать систему оценки и управления рисками, способную учесть вероятность и последствия взрывов, а также подготовку компетентного персонала, способного решать задачи прогнозирования взрывоопасности.

Опасности, которые возникают при производстве и использовании продукции, непрерывно возрастают. Вместе с ними растут траты, направленные на достижение безопасности. Снижение риска требует затрат, которые в настоящее время в инвестициях достигают в некоторых случаях 50% и более

В далекие семидесятые прошлого века был разработан ГОСТ 12.1.010-76 в п.1.1 которого указывалось, что «производственные процессы должны разрабатываться так, чтобы вероятность возникновения взрыва на любом взрывоопасном участке в течение года не превышала $1 \cdot 10^{-6}$ ». Таким образом, безопасность могла достигаться не любой ценой, а с учётом технической и экономической целесообразности.

Позднее в ОПВ-88 «Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств» и в настоящее время приказ Ростехнадзора от 15.12.2020 года № 533 об утверждении федеральных норм и правил в области промышленной безопасности установлено: «Для каждого технологического блока ... разрабатываются меры и предусматриваются средства, направленные на ... предупреждение взрывов и предотвращение травмирования производственного персонала. Достаточность выбранных мер и средств в конкретном случае обосновывается».

В ОПВ-88 предпринята попытка реализовать принципы, которые впоследствии были установлены в подходах Европейского союза. Эти принципы в РФ были утверждены на законодательном уровне в федеральном законе «О техническом регулировании» от 27.12.2002 №184-ФЗ.

Следует отметить, что добровольное применение правил, когда они используются не по принуждению, в полной мере не реализовано, ответственность за достаточную безопасность ОПО несет не тот, кто написал эти правила, а тот, кто их применяет.

Говоря о принятии решений на основе анализа риска, в настоящее время организации, эксплуатирующие ОПО, должны обязательно выполнять требования федеральных норм и правил промышленной безопасности, а также иных обязательных к применению нормативно-правовых документов, действующих на территории РФ.

В связи с переходом на риск-ориентированный подход к надзорной деятельности в области промышленной безопасности у организаций появилась возможность более «гибкого» подхода к обеспечению промышленной безопасности, в том числе на основе учета лучшей мировой практики принятия решений на основе анализа (оценки) риска. Практика анализа риска и разработки обоснования безопасности показывает недостаточное использование механизма принятия решений на основе системного анализа риска

с решением обратной задачи, когда на основе анализа опасности работоспособности определяются функции, которые должны выполнять системы безопасности, и выбираются системы, выполняющие функции безопасности с надежностью, обеспечивающей снижение риска до допустимых значений. Принцип принятия решений продемонстрирован на рис. 2.

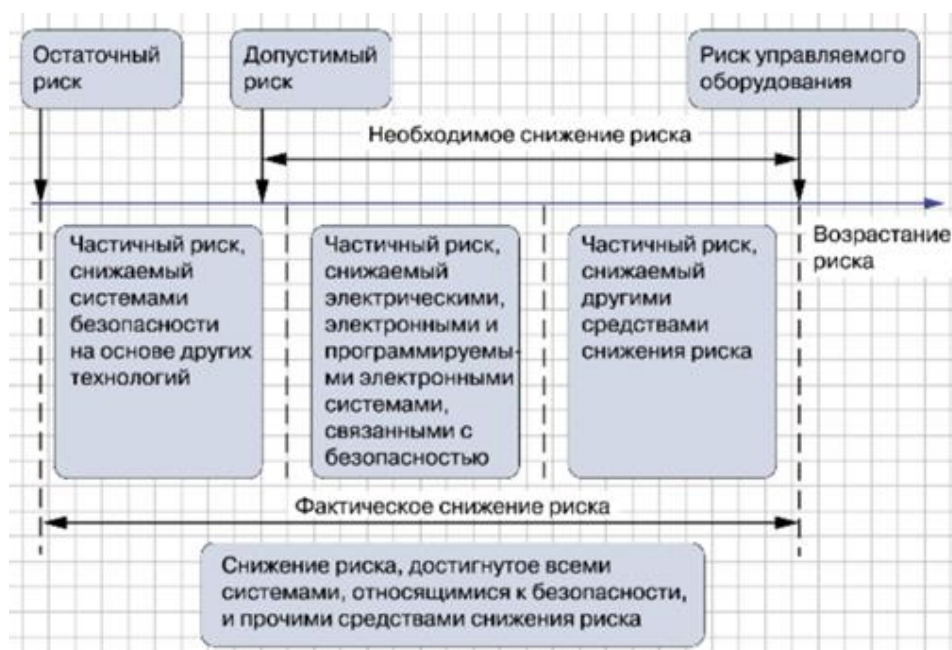


Рис. 2. Снижение риска системами функциональной безопасности

Применяя допустимый риск в качестве критерия, определяющего безопасные условия эксплуатации, стандарты ГОСТ Р 27.012-2019 и ГОСТ МЭК 61511-2011 позволяют реализовать требования приказа Ростехнадзора от 15.12.2020 года №533, обоснованная достаточность выбранных мер и средств с учетом особенностей конкретного объекта, а не отступление от отдельных требований приравл промышленной безопасности.

Становится очевидным, что обоснованный выбор допустимого риска необходим, чтобы быть уверенным в том, что, если риск технологической системы снижен ниже этого уровня, достаточная безопасность ее эксплуатации обеспечена.

При определении допустимого риска необходимо использовать ГОСТ Р МЭК 61508-5-2012 рекомендации по применению методов определения уровней полноты безопасности.

Альтернативой принятия решений на основе анализа риска является добровольное или обязательное выполнение всех требований, правил, стандартов и иных нормативных документов.

Все большее распространение получает принятие допустимого риска с учетом принципа ALARP (англ. As Low As Reasonably Practicable – настолько низко, насколько это практически разумно) – по-русски «принцип здравого смысла». В соответствии с принципом ALARP, анализируя базу сравнения, выбирают две границы допустимого риска:

- границу, выше которой риск настолько велик, что он должен быть отвергнут полностью;
- границу, ниже которой риск настолько мал, что может считаться незначительным.

Таким образом, принцип ALARP позволяет определить область значений риска, когда затраты на его снижение еще необходимы, и область, когда затраты становятся неразумными.

Совмещение количественной оценки риска с оценкой затрат на снижение риска и ожидаемого ущерба на основе моделирования аварий с учетом принципа ALARP может

быть применено для оптимизации затрат на безопасность и поиск наиболее эффективных технологий безопасности при проектировании новых производств.

Список литературы

1. ГОСТ 12.1.010-76 ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования: введ. впервые: дата введения 1978-01-01.
2. ГОСТ Р МЭК 61508-5-2012. Функциональная безопасность систем электрических, электронных, программируемых электронных, связанных с безопасностью: введ. впервые: дата введения 2012-10-29. М.: Изд-во стандартов, 2014. 34 с.
3. Ковальский Ф.С. Проблемы оптимизации затрат на снижение риска аварий / Ф.С. Ковальский, Э.А. Грановский, Н.И. Акинин // Безопасность труда в промышленности. – 2023. – № 7. – С. 28–36. – DOI 10.24000/0409-2961-2023-7-28-36. – EDN CDLIKQ.
4. Ежегодные отчеты о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору 2010–2023 г. // Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору (Ростехнадзор). URL: https://www.gosnadzor.ru/public/annual_reports/?ysclid=m82r14ga709546125 (дата обращения: 10.03.2025).

УДК 66.026

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ ЗАЩИТЫ ОПАСНОГО ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ОБЪЕКТА

Красильникова А.А., Мосолов А.С.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: В статье рассматриваются вопросы обеспечения безопасности опасного производственного объекта. Представлен алгоритм последовательного применения методов оценки эффективности системы физической защиты, определения приоритетного сценария развития аварийной ситуации, расчета параметров взрыва топливно-воздушной смеси, определения интегрального показателя уязвимости и интегрального показателя пожарной уязвимости.

Ключевые слова: Дерево отказов, дерево событий, физическая защита, уязвимый элемент, сценарий развития аварийной ситуации, интегральный показатель уязвимости

THE APPLICATION OF SECURITY METHODS FOR THE ORGANIZATION OF THE PROTECTION OF THE FACILITY «PROMNEFT FUEL AND ENERGY COMPLEX»

Krasilnikova A.A., Mosolov A.S.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The article discusses the importance of normal functioning of a hazardous production facility, potential threats to the normal functioning of a hazardous production facility, possible consequences of the termination of the facility functioning, proportionality of protection means to the degree of terrorist danger, and security measures at a facility with seven installations.

Keywords: fault tree, event tree, physical protection, weak element, emergency scenarios, integral vulnerability indicator

Введение

В настоящее время эксплуатация опасных производственных объектов (ОПО) связана с возникновением аварий и инцидентов, имеющих различную природу возникновения. Для минимизации риска возникновения аварийной ситуации используют методы системного анализа эффективности системы обеспечения промышленной безопасности (ПБ). Результаты этого анализа позволяют улучшать или обновлять комплексы защитных мер на ОПО.

На рис. 1. приведен пример дерева «отказов» применительно к установке предварительной ректификации. Возможные сценарии развития аварийных ситуаций рассмотрены в Декларации промышленной безопасности, в т.ч., которые могут возникнуть в результате актов незаконного вмешательства (АНВ).

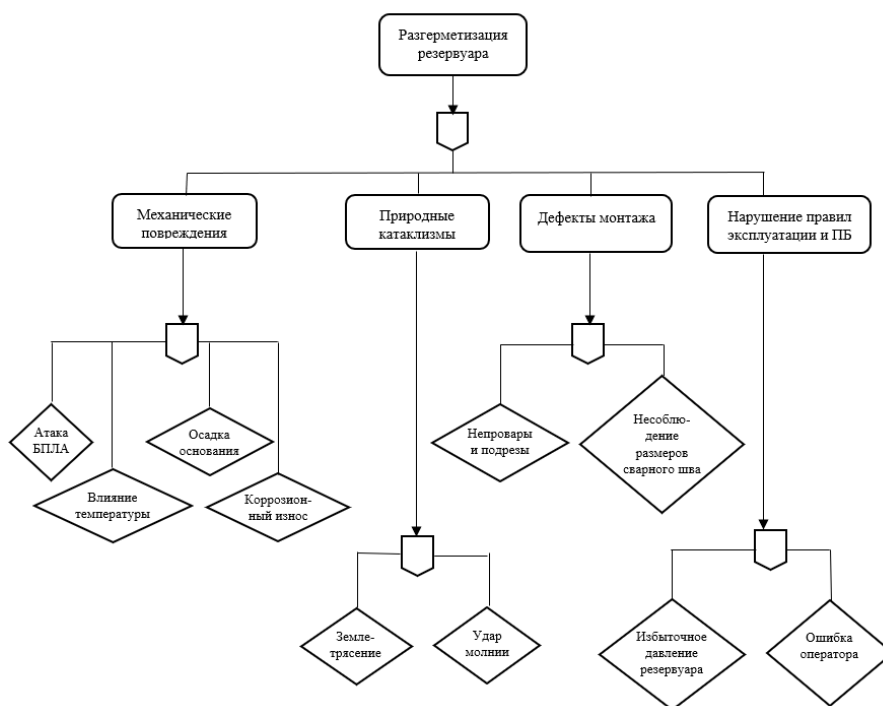


Рис. 1. Дерево отказов причин образования разгерметизации резервуара с учетом атаки БПЛА

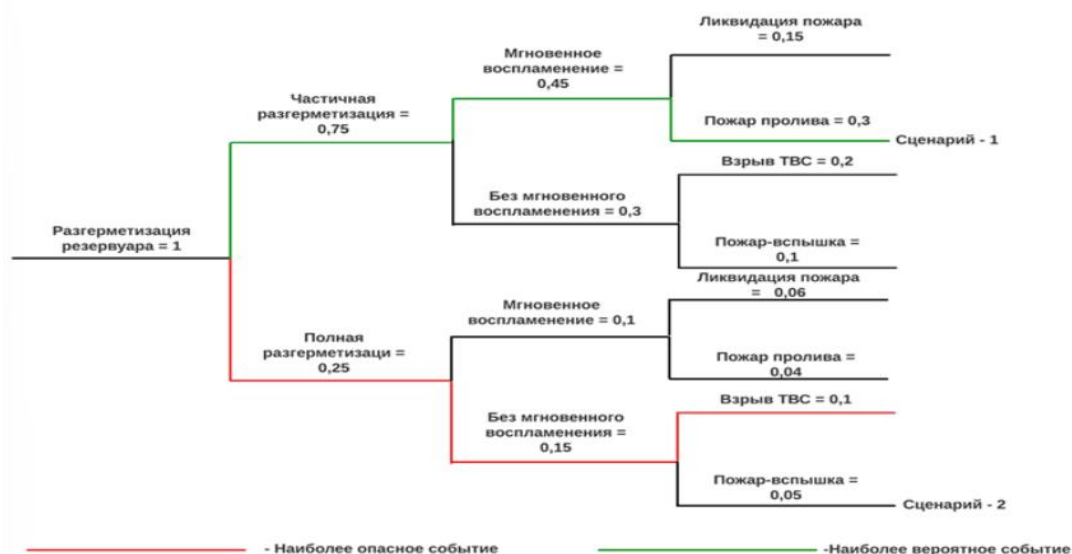


Рис. 2. Дерево событий развития аварии в результате атаки БПЛА

Акты незаконного вмешательства принято называть «угрозами» опасному производственному объекту (ОПО). В данном дереве «отказов» (рис. 2) одним из факторов нарушения функционирования установки рассматривается атака БПЛА.

Оценивается эффективность системы физической защиты (ФЗ) существующих установок объекта [1] в соответствии с Законодательством в области категорирования.

На рис. 3 приведена имитационная модель условной технологической установки и результаты тестирования охраняемых зон. В пространственных границах охраняемых зон генерируются случайные «нарушения» и осуществляется их тестирование на предмет захвата моделями зон действия технических средств обнаружения. По итогам результатов тестирования разрабатываются соответствующие предложения по модернизации системы физической защиты.

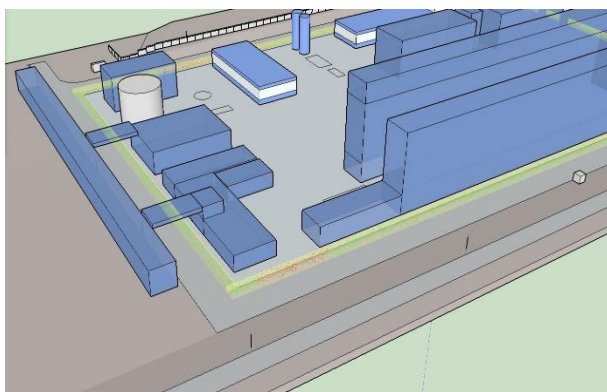


Рис. 3. Пример работы метода оценки эффективности мер защиты

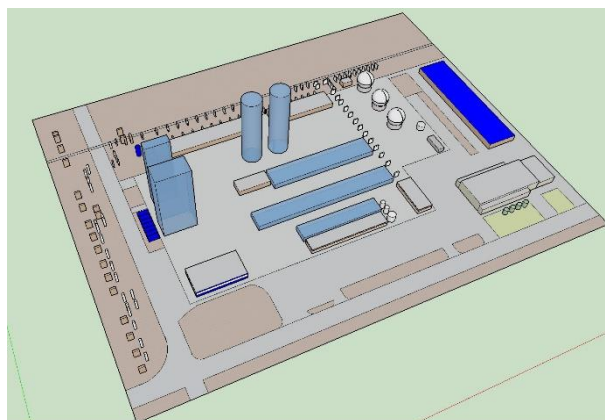


Рис. 4. Имитационная модель объекта, разработанная в программной среде SketchUp

На рис. 4 изображена имитационная модель объекта, разработанная в программной среде SketchUp. Модели разрабатываются с необходимой степенью детализации и масштабирования.

Модели зон действия видеокамер отображаются фиолетовым фоном, желтым фоном отображаются охраняемые зоны. Зеленые и красные точки показывают обнаруженные и не обнаруженные «нарушения» соответственно [2]. Отношение числа «обнаруженных» сгенерированных событий к общему количеству сгенерированных в охраняемых зонах «нарушений» характеризует показатель эффективности системы физической защиты на ОПО. Каждая из установок (критических элементов) имеет свой состав средств инженерно-технических средств обнаружения и собственный показатель эффективности данного состава ИТСО.

В частности, из рис. 3 видно наличие двух уязвимых зон (УЗ) между зонами обзора видеокамер. Наличие данных УЗ обусловлено тем, что зоны обзора видеокамер не пересекаются, что позволяет потенциальному нарушителю проникнуть на территорию КЭ, не будучи обнаруженным. Для достижения показателя эффективности СВН не менее 0,95 рекомендуется установка дополнительных видеокамер для наблюдения за уязвимыми зонами, а также перенос камеры вплотную к соседней видеокамере (направление луча зоны обзора не изменяется).

Это наблюдение важно, поскольку определение наиболее уязвимого элемента (УЭ) на объекте влечет за собой необходимость оценивать эффективность проектных решений и состояние существующих систем защиты.

Определение наиболее уязвимого элемента (УЭ).

В статье исследуются некоторые возможные подходы к определению УЭ. При построении деревьев «отказов» и деревьев «событий» для каждой технологической установки в процессе исследования были получены следующие результаты (табл. 1)

Таблица 1

Вероятности развития аварийных ситуаций на технологических установках

Установка	Событие (А)	Сценарий с наибольшей вероятностью Р	P(A)
ЭЛОУ-АВТ цеха №1	Разгерметизация резервуара	Взрыв ТВС	0,3
22-4М цеха №1	Прогар змеевика	Пожар в топке печи	0,2
Участок №2 цеха №10	Разгерметизация трубопровода	Пожар пролива	0,2

В качестве главного события в отношении первой установки, «ЭЛОУ-АВТ цеха №1», определено событие «полная разгерметизация установки». При этом из 9 (девяти) возможных сценариев развития аварийной ситуации (АС) наибольшую вероятность получил сценарий взрыва ТВС колонны (см. табл. 2); аналогичным образом определяют возможные сценарии в отношении других установок.

Таблица 2

Сценарии развития аварийных ситуаций на технологических установках в зависимости от «главных» событий.

Наименование критического элемента	Сценарий развития аварийной ситуации
ЭЛОУ-АВТ №1	Вывод из строя сырьевых насосов → повышение давления на линии нагнетания сверх регламентных значений → переполнение емкости Д-3 → разлив нефтепродукта на подстилающую поверхность → воспламенение пролива, при наличии источника зажигания → пожар пролива → термическое поражение людей, зданий и сооружений → временная остановка установки
ЛЧ-24-2000-86 №2	Нарушение функционирования печи для нагрева газосырьевой смеси П-201 → прогар труб змеевика → пожар в топке печи → термическое поражение людей, зданий и сооружений → временная остановка установки
Участок №2 цеха №10	Разгерметизация подводящего нефтепровода к резервуару → разлив нефтепродукта на подстилающую поверхность → воспламенение пролива, при наличии источника зажигания → пожар пролива → термическое поражение людей, зданий и сооружений

Следующим этапом, по итогам структурного анализа на данной установке, рассчитывают прогнозные параметры взрыва ТВС, что позволяет сформировать резервные ресурсы для ликвидации ожидаемых последствий и разработать техническое задание на модернизацию системы физической защиты установки и объекта в целом.

Для обеспечения безопасности ОПО важно спрогнозировать, какая технологическая установка (или критический элемент, КЭ) является наиболее вероятной целью для осуществления в ее отношении АНВ; соответственно, производственно-технологические процессы исследуют на предмет их уязвимости. Критический элемент с наибольшим

ущербом отождествляют с наиболее «уязвимым»; определить такой КЭ возможно с помощью «интегрального показателя уязвимости».

Расчет значений показателей критериев «зона ЧС» и «количество пострадавших» при определении наиболее уязвимого КЭ проводят с помощью сертифицированных программных продуктов. В табл. 3 представлен вариант итоговой многокритериальной матрицы с рассчитанными данными.

Таблица 3

Прогнозные показатели ущерба на технологических установках в результате развития аварийной ситуации

Критический элемент	Зона ЧС, м	Число погибших, чел	Ущерб, руб	Время развития аварийной ситуации, мин.
ЭЛОУ-АВТ №1	25,37	1	37 548200	0,104
ЛЧ-24-2000-86 №2	48,23	—	6 4166500	0,125
Участок №2 цеха №10	94,13	1	13 609600	0,104

Векторно-матричное представление данных позволяет расширить область решений при проведении исследований по анализу и оценке возможного риска. В табл. 4 представлены результаты расчетов с помощью программного продукта Scenario; в результате установлено, что установка производства серы является наиболее уязвимым элементом по наивысшему интегральному показателю уязвимости.

Таблица 4

Матрица соответствия интегральных показателей уязвимости технологическим установкам

Сокращенный метод анализа иерархий			Полный метод анализа иерархий			Метод смещенного идеала		
№	КЭ	ИПУ	№	КЭ	ИПУ	№	КЭ	ИПУ
5	Техническое воздействие на установку производства серы №5	0,130	5	Техническое воздействие на установку производства серы №5	0,158	5	Техническое воздействие на установку производства серы №5	6,99
2	Техническое воздействие на ЛЧ-24-2000-86 №2	0,125	2	Техническое воздействие на ЛЧ-24-2000-86 №2	0,152	2	Техническое воздействие на ЛЧ-24-2000-86 №2	5,46
7	Участок №2 цеха №10	0,104	7	Техническое воздействие на участок №2 цеха №10	0,098	7	Техническое воздействие на участок №2 цеха №10	2,04

Выводы

В соответствии с ИПУ в отношении установки серы необходимо разработать ТЗ на модернизацию системы физической защиты.

Список литературы

1. Патент на метод «Способ проектирования системы комплексной безопасности объекта» (№ 2219576, приоритет от 05 марта 2003 г.).
2. Патент на изобретение: «Система оценки безопасности опасного производственного объекта» (№ 2709155 от 02 апреля 2019 г.).

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ВОЗМОЖНОГО РИСКА НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРТНЫХ МЕТОДОВ И МЕТОДОВ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Гулина О.А., Мосолов А.С., Акинин Н.И.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: В статье рассмотрена возможность применения прогнозных оценок последствий реализации главных событий вследствие применения метода «Анализ дерева событий», математических методов экспертных оценок с целью уточнения возможного риска в случае акта незаконного вмешательства в отношении критического элемента объекта. Описанный в статье подход может быть полезен, в т.ч., в части прогнозирования сил и средств для локализации и ликвидации последствий в результате развития аварийных ситуаций на опасных производственных объектах.

Ключевые слова: приоритетный сценарий развития аварийной ситуации, технологическая безопасность, безопасность объектов ТЭК, террористический акт, угроза технического воздействия, внутренний нарушитель

METHODOLOGY OF POSSIBLE RISK ASSESSMENT BASED ON EXPERT METHODS AND STRUCTURAL ANALYSIS METHODS

Gulina O.A., Mosolov A.S., Akinin N.I.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The article considers the possibility of using predictive estimates of the consequences of the realisation of the main events due to the application of the method of ‘Event Tree Analysis’, mathematical methods of expert evaluations in order to clarify the possible risk in case of an act of unlawful interference with a critical element of the facility. The approach described in the article can be useful in the development of compensatory measures for the system of ensuring technological safety of hazardous production facilities.

Keywords: priority scenario for the development of an emergency situation, technological safety, safety of fuel and energy complex facilities, terrorist act, threat of technical impact, internal violator

Введение

В данной статье представлен уточненный алгоритм оценки возможного риска (WR_T) развития аварийных ситуаций с учетом влияния дополнительных факторов на достоверность получаемых результатов. В качестве таких факторов могут рассматриваться как различные виды угроз (например, технологического характера, атака БПЛА), так и характеристики моделей нарушителей. Математическая модель разработана на основе методов структурного анализа, экспертных методов, методов оптимизационного поиска.

Определение ожидаемого риска.

К исходным данным при определении ожидаемого риска, WR_{ож}, относятся значения показателей существенно значимых критериев и компоненты уязвимости: вероятностные оценки важности критериев и интегральный показатель уязвимости.

Для определения WR_{ож} используются методы «Дерева событий», экспертных оценок, «линейной трансформации-нормирования».

К числу значимых критериев* относят следующие:

Критерий 1 – вероятность отказа системы; Критерий 2 – зоны чрезвычайной ситуации, м; Критерий 3 – экономический ущерб, руб.; Критерий 4 – количество пострадавших, чел.

В части актов незаконного вмешательства в рамках действующего Законодательства рассматривают следующие угрозы: угроза взрыва, угроза размещения взрывного устройства, блокирование объекта, захват заложников, угроза отравления опасными веществами, угроза хищения, угроза технического воздействия, угроза нападения БПЛА.

Для выбора угрозы в отношении технологической установки применяют методы экспертных оценок.

В зависимости от характера угрозы с помощью методов «Дерево отказов» и «Дерево событий» проводят анализ развития аварийных ситуаций.

На рис. 1а показана схема последовательного соединения следующих элементов: регулирующие клапана – РТ 2105, РТ 2092, печь П-202 и клапан-отсекатель UV 1051, вероятности безотказной работы (Р) которых равны: 0,9655; 0,9655; 0,9818 и 0,9655 соответственно. Вероятность отказа (Q) вычисляется по формуле:

$$Q = 1 - P \quad (1)$$

Также на рис. 1б представлено дерево событий для этой системы. Нижняя ветвь системы соответствует желаемому режиму работы системы, верхние ветви – нежелательному.

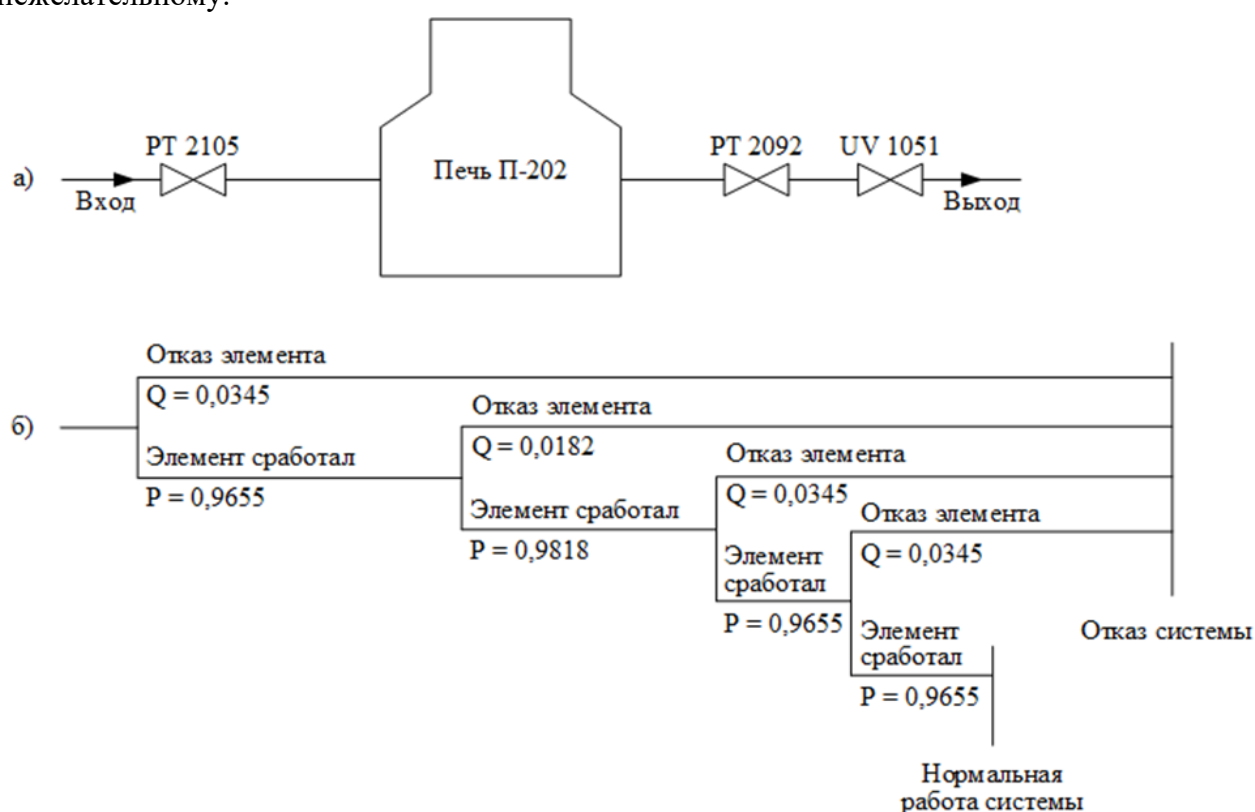


Рис. 1. а) схема последовательного соединения элементов печи; б) дерево событий системы

Вероятность безотказной работы системы равна:

$$P_{\text{системы}} = 0,9655 \cdot 0,9818 \cdot 0,9655 \cdot 0,9655 = 0,8836$$

$$\text{А вероятность отказа системы: } Q_{\text{системы}} = 1 - 0,8836 = 0,1164$$

Расчет вероятностей работоспособного состояния и вероятности отказа для различных комбинаций элементов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Таблица решений элементов системы

Состояние РТ 2105	Состояние П-202	Состояние РТ 2092	Состояние UV 1051	Вероятность работоспособного состояния	Вероятность отказа системы
Работает	Работает	Работает	Работает	$0,9655 \cdot 0,9818$ $0,9655 \cdot 0,9655$	
Работает	Работает	Работает	Отказ		$0,9655 \cdot 0,9655 \cdot$ $0,9655 \cdot$ $0,0182 = 0,0164$
Отказ	Отказ	Отказ	Отказ		$0,0345 \cdot 0,0345 \cdot$ $0,0345 \cdot$ $0,0182 = 7,4736 \cdot 10^{-7}$
Суммарная величина				0,8836	0,1164

Для определения «главного события» применяют «метод определения приоритетного сценария развития аварийной ситуации» [1].

На рис. 16 представлено «Дерево событий», которое лежит в основе логико-вероятностной модели причинно-следственных связей отказов системы с отказами ее элементов и другими событиями (воздействиями). При анализе возникновения отказа, «Дерево событий» состоит из последовательностей и комбинаций нарушений и неисправностей, и, таким образом, оно представляет собой многоуровневую графологическую структуру причинных взаимосвязей, полученных в результате прослеживания опасных ситуаций в обратном порядке для того, чтобы отыскать возможные причины их возникновения. В этом способе реализован дедуктивный метод (причины – следствия), что наделяет метод самыми серьезными возможностями по поиску корневых причин событий для статичных систем, так как дает наглядную и подробную схему взаимосвязей элементов инфраструктуры и событий, влияющих на их надежность. Анализ «Дерева событий» является мощным инструментом для управления рисками и оценки надежности различных систем.

Наибольшая вероятность развития АС связана с разгерметизацией трубопровода, что приведет к пожару пролития с дальнейшей локализацией пожара в пределах блока, с вероятностью $1,89 \times 10^{-6}$ год⁻¹ (рис. 16).

Зоны чрезвычайной ситуации вычисляются в метрах (радиус круга с эпицентром в месте совершения террористического акта), а также характеризуются площадью либо объемом. Значения показателей критериев при отказах в случае трех главных событий приведены в табл. 2.

По совокупности полученных значений (табл. 2) возможно определить приоритетный (уязвимый к АНВ) критический элемент, например, с помощью метода «смещенного идеала» [2]. Уязвимый КЭ определяется по наивысшему интегрированному показателю уязвимости (ИПУ).

В отношении данного КЭ ожидаемый риск, $WR_{ож}$, можно рассчитать, как $WR_{ож} = P \cdot M$, где P – величина вероятности «пожара пролития с дальнейшей локализацией пожара в пределах блока», M – размер ущерба.

**Результаты расчета последствий «пожара пролития с дальнейшей локализацией
пожара в пределах блока»**

Наименование участка	Зона ЧС, м	Материальный (экономический) ущерб, тыс. руб.	Количество пострадавших, чел
Подводящий участок трубопровода печи изомеризации	28,45	21 498, 9	–
Реакторная печь изомеризации	16,13	6 380, 8	–
Отводящий участок трубопровода печи изомеризации	26,99	9 337, 6	–

Размер ущерба, 21 498 900 руб., представляет собой величину M ущерба *ожидаемого* риска в случае «пожара пролития с дальнейшей локализацией пожара в пределах блока» на подводящем трубопроводе печи изомеризации, а величина вероятности «пожара пролития с дальнейшей локализацией пожара в пределах блока», $R_{ож} = 1,89 \times 10^{-6}$ год⁻¹.

Таким образом, величина ожидаемого риска $WR_{ож} = R_{ож} \cdot M = 39\,773$ руб.

Определение возможного риска.

Для определения величины *возможного* риска, WR_t , исследуют компоненты, влияющие на вероятностную характеристику, R_n , совершения Акта незаконного вмешательства (в данном случае, атака БПЛА).

В соответствии с Законодательством по категорированию при анализе риска совершения акта незаконного вмешательства в отношении критического элемента (технологической установки) учитывается его «привлекательность»; при этом, в соответствии с алгоритмом присвоения категории потенциальной опасности ОПО, чем выше показатель потенциального ущерба в результате расчета значений показателей критериев, тем «привлекательнее» данный элемент. В то же время, при отнесении критического элемента к числу «привлекательных» или «непривлекательных», для совершения террористического акта должна учитываться информация, поступающая от правоохранительных органов.

Критерий «привлекательность».

Предположим, в регионе расположения интересующего нас объекта имеется 17 нефтебаз с общим числом резервуаров для хранения топлива 80 единиц, и 90 установок, участвующих непосредственно в производственном процессе, и, предположительно, обладающих способностью вместить общий объем нефтепродуктов в размере 23503 кубических метров. Вероятность атаки БПЛА, как наиболее вероятной угрозы, можно определить по формуле:

Вероятность атаки

$$R_n = \frac{\text{Количество случаев атаки} = \text{зарегистрированные атаки}}{\text{Общее количество возможных событий} = \text{количество нефтебаз}}$$

Если принять за количество случаев атак 5, то вероятность воздушного нападения БПЛА, R_n , вычисляется, как $5/17$. $R_n = 0,294$.

Вероятность наступления события «А» (непосредственное поражение критических элементов) рассчитывается, как:

$$P(A) = 1 - \prod_{j=1}^k (1 - P(A_j)),$$

где $P(A_j)$ – вероятность наступления j -го события; k – количество событий.

Анализ условий развития аварийных ситуаций в результате атаки БПЛА, а также иных угроз, производится на основе «дерева событий».

Можно утверждать, чем выше ИПУ установки, тем она привлекательнее для потенциального нарушителя и АНВ.

При определении возможного риска принимается во внимание способность средств и систем физической защиты противодействовать угрозе с заданным уровнем обнаружительной способности.

Критерий «эффективности» средств и систем физической защиты.

Оценка эффективности системы физической защиты предусматривает выполнение двух условий:

- наличия средств и систем защиты в соответствии с уровнем защищенности,
- вероятности обнаружения несанкционированного проникновения в охраняемые зоны не менее 0,95.

Количественная оценка эффективности, $R_{сфз}$, может быть рассчитана, например, с помощью метода [2].

Рассмотрим дополнительные компоненты при определении возможного риска.

К таким компонентам могут быть отнесены: интегральные показатели уязвимости [1], показатели важности критериев [1], параметры окружающей среды, влияющие на химические процессы, сопровождающие взрывные превращения, пожары, токсичные выбросы и другие явления.

Для определения дополнительных компонент при расчете возможного риска для каждой из установок матрица табл. 2 преобразуется к матрице с нормированными значениями, определяются «веса» важности каждого из критериев, рассчитываются ИПУ в соответствии с [1]. Наибольшее значение ИПУ в табл. 2 - у элемента «Подводящий участок трубопровода печи изомеризации», в отношении данного элемента рассчитывается возможный риск.

Выводы

Величина возможного риска WR_t в отношении данного критического элемента может быть представлена в общем виде, как

$$WR_t = (P * xM);$$
$$P = F(P_{ож}, P_{п}, P(A), R_{сфз}),$$

где – $P_{ож}$ – вероятность ожидаемого риска; $P_{п}$ – вероятность воздушного нападения БПЛА; $P(A)$ – вероятность наступления аварийной ситуации; $R_{сфз}$ – вероятность предотвращения угрозы воздушного нападения средствами СФЗ.

Более точные оценки возможного риска могут быть проведены на основе анализа актуальных статистических данных об инцидентах с БПЛА в отношении конкретных опасных производственных объектов и их критических элементов, а также сведений об эффективности средств активной/пассивной защиты объектов по предотвращению и реализации угрозы воздушного нападения БПЛА.

Список литературы

1. Система оценки безопасности опасного производственного объекта. Печ. Патент на изобретение RU 2709155 C1, 16.12.2019. Заявка № 2019107954 от 02.04.2019.
2. Патент на метод «Способ проектирования системы комплексной безопасности объекта» (№ 2219576, приоритет от 05 марта 2003 г.).

О ПРЕДСТАВЛЕНИИ ИНФОРМАЦИИ В СТРУКТУРИРОВАННОМ ВИДЕ ПРИ ДИСТАНЦИОННОМ ФОРМАТЕ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА

Куприянов Н.А., Марфина А.Д., Рулина С.Э., Мосолов А.С.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: В статье, на примере применения программного продукта для расчета параметров взрыва топливно-воздушной смеси, рассматривается алгоритм представления исходных данных и справочной информации в условиях проведения семинара в удаленном формате. Пандемия вынудила пересмотреть подходы к организации учебного процесса в учебных заведениях различного уровня. В настоящее время для обучения применяются современные компьютерные технологии, дистанционный формат преподавания, и структурирование информации в удобном, для ее восприятия и использования, виде является едва ли не самой важной задачей этого процесса.

Ключевые слова: Дерево отказов, дерево событий, физическая защита, уязвимый элемент, сценарий развития аварийной ситуации, интегральный показатель уязвимости

THE REPRESENTATION OF INFORMATION IN A STRUCTURED FORMAT IN A DISTANCE LEARNING ENVIRONMENT

Kupriyanov N.A., Marfina A.D., Rulina S.E., Mosolov A.S.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: In the article, using the example of a software product for calculating the parameters of a fuel-air mixture explosion, the algorithm for presenting initial data and reference information in the context of conducting a seminar in a remote format is discussed. The pandemic has compelled a reconsideration of approaches to organizing the educational process in institutions of various levels. Currently, modern computer technologies and remote teaching formats are being utilized for education, and structuring information in a convenient manner for perception and use is arguably one of the most important tasks of this process.

Keywords: tree of failures, event tree, physical protection, vulnerable element, scenario of emergency situation development, integral vulnerability indicator

Введение

В настоящее время многократно возросло количество угроз в отношении взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих объектов России (далее – опасные производственные объекты) со стороны беспилотных летательных аппаратов (БПЛА), что изменило характер возникновения аварий, расширило спектр возможных негативных сценариев развития аварийных ситуаций, что, преимущественно, приводит к возникновению пожаров на опасных производственных объектах (ОПО).

Обеспечение безопасности сложных технологических систем, к которым относятся технологические производства опасных производственных объектов, предполагает организацию процессов прогнозирования опасных событий, идентификации, анализа и оценивания природных, техногенных и антропогенных рисков.

С целью обеспечения безопасности населения, окружающей среды, опасных производственных объектов и в целом государства проводится процедура категорирования,

призванная определить прогнозные значения вероятных рисков в результате промышленных, техногенных и антропогенных угроз.

Основными задачами процедуры присвоения категории потенциальной опасности ОПО являются анализ уязвимости производственно-технологических процессов и оценка эффективности систем обеспечения безопасности и антитеррористической защищенности.

В рамках учебных планов рабочих программ дисциплин «Расчет и проектирование систем обеспечения безопасности», «Компьютерные технологии и методы проектирования» задачи расчета параметров, на основании которых проводят качественный анализ уязвимости, решаются на практических занятиях: обучающимся выдаются задания с исходными данными по конкретному ОПО. Практической работе предшествуют лекции с информацией о методах:

- анализа и оценке риска развития аварийных ситуаций на критических элементах объекта,
- экспертных оценок для определения вероятных угроз, моделей нарушителей и оценке «привлекательности» критических элементов к совершению актов незаконного вмешательства,
- расчета значений показателей критериев категорирования (зоны чрезвычайных ситуаций, количество пострадавших и погибших, размер материального ущерба),
- определения уязвимостей технологических процессов,
- определения необходимости инженерно-технических средств и систем для обнаружения опасных событий указанных угроз, и достаточности таких средств и систем обнаружения.

Большая доля информации, ранее предоставляемая обучающимся в условиях аудиторных занятий и необходимая в процессах обучения и преподавания, в условиях дистанционного формата должна быть представлена в электронном виде таким образом, чтобы качество усвоения материала оставалось на высоком уровне. Учитывая, что в информационной сети интернет и на бумажных носителях существует необъятное множество данных, которые нужно обрабатывать в поисках необходимой информации и на что требуется затратить значительное время, их необходимо представлять в структурированном и удобном для восприятия виде.

В рамках статьи приводится пример построения структуры одного из классификаторов базы данных программного модуля «ПК-412» для расчета параметров взрыва ТВС, поэтому обучающимся, помимо изучения Законодательства в области категорирования, рекомендуется предварительно ознакомиться с рядом специализированных источников, таких, как:

- СП 12.13130.2009 «Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности» введение в действие приказом МЧС России от 25.03.2009.
- РД 03-409-01, методикой оценки последствий аварийных взрывов топливно-воздушных смесей.
- ГОСТ 32513 - 2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия».
- приказ от 28 ноября 2022 г. N 412 «Об утверждении руководства по безопасности «методика оценки последствий аварийных взрывов топливно-воздушных смесей» (В соответствии с данной «Методикой...» разработан модуль «ПК-412»[1].

- Федеральный закон от 21.07.1997 N 116-ФЗ (ред. От 08.08.2024) «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.09.2024).

В процессе аудиторной работы преподаватель имеет возможность оперативно представлять различные ссылки на источники, при этом демонстрируя на экране диалоговое окно с «ПК-412». Объем информации, даже при этих составляющих, достаточно велик, при этом следует иметь в виду наличие собственно исходных данных по критическим элементам, описание производственно-технологических процессов и большое разнообразие данных, которые могут быть полезны для расчетов.

Очевидно, что представленная схема основных процессов ведения (обновления) системы баз данных (СБД) и поиска информации (рис.) наглядно показывает центральную роль СБД в автоматизированной системе (АС) или в любой автоматизированной информационной системе (АИС).

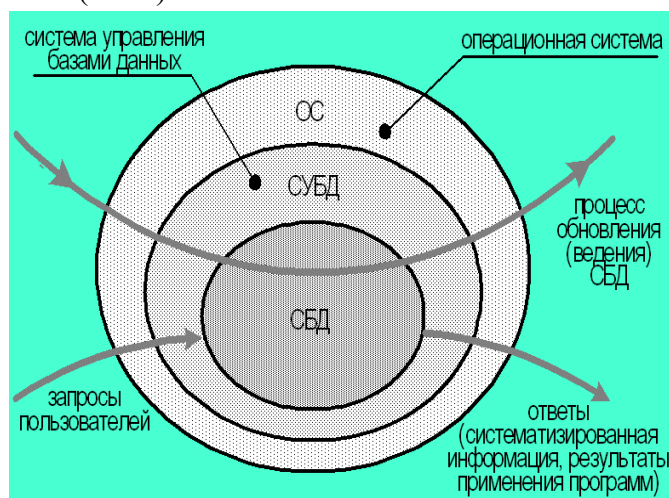


Рис. Схема основных процессов ведения (обновления) системы баз данных (СБД) и поиска информации

Стремление обеспечить качественный уровень овладения материалом при дистанционной работе с «ПК-412» позволило сформировать «свою» информационную технологию при удаленной работе с «ПК-412» и требования к организации базы данных и форматам их представления. В границах статьи (ниже) представлен «усеченный» вариант классификатора, востребованный при расчетах параметров взрыва ТВС в наиболее часто исследуемых аварийных ситуациях в соответствии с заданиями в разделе «Оценочные средства» указанных РПД.

Описание классификатора параметров для анализа и оценки рисков

Данные представлены в виде таблицы, состоящей из необходимых при расчетах характеристик веществ. Информацию по конкретному веществу можно найти оперативно и сравнить с аналогичной величиной другого соединения.

В таблице представлены характеристики веществ, находящихся в газовой фазе при нормальных условиях, и их показатели. Отметим, эти данные могут быть полезны не только при обучении студентов, но и при более серьезных мероприятиях, связанных с прогнозированием риска в случае нарушения условий эксплуатации, транспортировки или акта незаконного вмешательства.

Аналогично данной таблице (см. ниже) могут быть сформированы базы данных по другим веществам и в рамках других задач, также может быть дополнена уже имеющаяся

информация. Подобный вид представления данных удобен в процессе обучения в силу его наглядности и простоты в использовании.

Таблица 1

Классификатор параметров для анализа и оценки рисков

Вещество	Давление насыщенного пара, кПа	Плотность вещества (в жидком, газообразном состоянии) кг/м ³	НКПР % / кг/м куб	ВКПР % кг/м куб	Стехиометрическая концентрация, % кг/м куб	интенсивность испарения кг/м кв. х сек	скрытая теплота испарения, кДж/кг	Теплота сгорания кДж/кг
метан	4000	/0,668	4,54% 0,03	27,32% 0,182	9,5% 0,062	0,097	512,4	5556
пропан	833,4	480/ 1,8	2,08% 0,038	12,03% 0,22	2,3–9,4% 0,075	0,005	7,34	48000
бутан	206,9	570/ 2,5	1,8% 0,039	9,3% 0,227	3,08% 0,074	0,001	390,6	45800
этилен	5000	510 1,174	3,25% 0,037	19,19% 0,228	6,44% 0,075	–	13,7	48000
метиловый спирт	12,8	794 1,1	6,98% 0,075	36% 0,461	12,28% 0,161	0,0001	1084,1	19500
пропилен	890	480 1,784	2,4% 0,04	13% 0,232	4,39% 0,076	0,001	487,2	45670
Вакуумный газойль,	–	880	–	–	/0,087	–	–	41000
бензин Аи-92	35–80	740/	1,05% 0,042	6,86% 0,28	1,94% 0,079	0,006	294	42000
бензин Аи-95	35-80	760/	1,1% 0,043	7,04% 0,279	2,03% 0,085	0,001	314	33000
нефть,	7,839	730– 1040	1,4%	8%	–	0,00013	350	43500
мазут,	–	890–995	1,4%	8%	/0,087*	0,015	2090	39500
сжиженный углеводородный газ	1600	550	–	–	/0,075	0,002	417	46800
дизельное топливо (летнее) для авто-транспорта	0,8	860/	0,52% 0,043	4,29% 0,363	0,94% 0,0795*	0,00015	210	42624
дизельное топливо (зимнее) для авто-транспорта	1,3	840	0,61% 0,043	4,85% 0,347	1,15% 0,0799*	0,0002	221	42624
Реактивное топливо	19,95	790	–	–	/0,0866	0,00025	–	43000

*- Зависит от расчетов

Выводы

Представленный подход является продолжением развития направления кафедры по совершенствованию методологии категорирования ОПО. Приведенный пример структурирования исходных данных по обращающимся в установках веществам можно применить в других мини-информационных технологиях, что могло бы послужить созданию информационно-поисковой системы кафедры «ТСБ».

Список литературы

1. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ «Программный модуль оценки риска от использования, с целью нанесения ущерба опасным производственным объектам, БПЛА» (№2023686073 дата регистрации в Реестре программ для ЭВМ 04 декабря 2023 г.).

УДК 331.45

ВИЗУАЛЬНЫЙ МЕТОД ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КУЛЬТУРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОИЗВОДСТВ

Шалыгина Е.Д., Чернецкая М.Д.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Аннотация: Внедрение визуальных методов безопасности на производстве существенно снижает уровень травматизма и повышает дисциплину среди сотрудников и ведет к общему улучшению культуры безопасности производств. Применение знаков, разметки и информационных стендов позволяет быстро донести до работников правила поведения и указать на потенциальные риски.

Ключевые слова: безопасность, плакаты безопасности, разметка безопасности

VISUAL METHOD OF ENSURING INDUSTRIAL SAFETY CULTURE

Shalygina E.D., Chernetskaya M.D.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Abstract: The introduction of visual safety practices in the workplace significantly reduces injury rates and increases discipline among employees and leads to an overall improvement in workplace safety culture. The use of signs, markings and information stands allows to quickly convey to workers the rules of behavior and point out potential risks.

Keywords: Safety, safety posters, safety markings

Традиционный инструктаж – лекция и текстовые документы далеко не всегда оказываются эффективными для обеспечения производственной безопасности. Люди лучше воспринимают визуальную информацию, поэтому на предприятиях их активно используют для повышения уровня безопасности и снижения производственного травматизма.

Визуальные средства культуры безопасности помогают быстро донести до работников важные предупреждения, показать правильные и безопасные действия, а также оперативно сориентировать их в случае аварийной ситуации. Эти методы делают рабочую среду более предсказуемой и упорядоченной. Интегрированные в повседневную работу

помогают создать понятную, визуально организованную и защищенную среду, где каждый рабочий знает, как себя вести и какие риски необходимо обращать внимание.

Любое химическое производство связано с множеством рисков: воспламенение материалов, отравление парами, ожоги, взрывы и поражение электрическим током. В таких условиях каждая секунда на счету, и быстрота восприятия информации играет решающую роль. Визуальные методы позволяют мгновенно привлечь внимание сотрудников к потенциальным опасностям, тем самым предотвращая несчастные случаи.

Основные цели использования визуальных методов:

- Быстрая передача информации. Яркие знаки и указатели видны издалека, и человек мгновенно понимает их значение, что позволяет быстро реагировать на опасности.
- Снижение вероятности ошибок. Четкие инструкции, представленные в виде плакатов и пиктограмм, упрощают выполнение операций и минимизируют риск неправильных действий.
- Повышение осведомленности. Визуальные напоминания о необходимости использования средств индивидуальной защиты (СИЗ) или об опасности определенных зон делают работников более внимательными к своему окружению.
- Эвакуация и действия в чрезвычайных ситуациях. Схемы эвакуации и световые указатели позволяют сотрудникам быстро найти безопасный выход в случае пожара или аварии.

Визуальные методы охраны труда не просто облегчают жизнь сотрудникам и инженерам по безопасности, но и формируют культуру безопасности на предприятии.

К основным визуальным методам безопасности на производстве относятся знаки и плакаты, а также разметка и сигнализация, которые обеспечивают комплексную защиту, помогая предотвратить инциденты и минимизировать риски для здоровья и жизни сотрудников.

Плакаты и стенды представляют собой иллюстрированные инструкции, демонстрирующие правильные и безопасные действия в различных ситуациях. Они размещаются в цехах, на рабочих местах, уголках безопасности и в зонах отдыха сотрудников.

Основные темы плакатов:

- использование средств индивидуальной защиты (СИЗ);
- действия при пожаре или аварии;
- первая помощь при несчастном случае на производстве.

Разметка пола и стен помогает обозначить зоны повышенной опасности, пути эвакуации и места хранения химикатов. Различают несколько цветов, используемых для разметки: желтый и красный – обозначение опасных зон, зеленый – эвакуационные пути, черно-желтый полосатый – указывает на участки с риском травмирования (например, возле движущихся механизмов).

Световые и звуковые сигналы оперативно информируют персонал о наступлении аварийных ситуаций или необходимости эвакуации.

Обучающие видео и анимации демонстрируют безопасные приемы работы с оборудованием и реагирование на аварийные ситуации. Основное преимущество анимационного метода – визуализация сложных процессов, легкость восприятия и возможность повторного просмотра.

Особенно наглядно визуальные методы работают при нанесении эвакуационной разметки. Польза применения знаков эвакуационной разметки: четкие схемы помогают сотрудникам быстрее ориентироваться в случае пожара или аварии, регулярное обновление схемы обеспечивает актуальность информации.

В качестве разметки также используют черно-желтую полосатую разметку на полу (рисунок) в зонах хранения легковоспламеняющихся или горючих веществ, которую применяют в местах складирования красок, лаков и растворителей, в лабораториях и цехах с повышенной концентрацией ЛВЖ.



Рис. Пример нанесения черно-желтой разметки в опасных зонах

Разметка указывает зоны с повышенной пожарной опасностью и обозначает безопасные проходы и разделяет зоны хранения и рабочие участки.

Эффективность визуальных методов: статистика и кейсы

Внедрение визуальных методов безопасности на химических производствах приносит ощутимые результаты, снижая количество несчастных случаев и повышая уровень дисциплины сотрудников. По данным статистических исследований:

- Внедрение визуальных методов (разметка, знаки, плакаты) снижает количество травм на производстве в среднем на 25–30%.
- Использование световой и звуковой сигнализации в зонах хранения опасных веществ сокращает риск возгорания и аварий на 40%.
- Комплексная разметка полов и стен в зонах с повышенной опасностью позволяет уменьшить число травм из-за падений на 15–20%.

Механизм работы визуальных приемов заключается в следующем:

- Мгновенное восприятие. Человек быстрее реагирует на визуальные образы, чем на текстовые инструкции.
- Простота и доступность. Визуальные приемы не требуют специальных навыков для понимания.
- Повторяемость. Постоянное напоминание помогает закрепить безопасные привычки.

Заключение

Визуальные методы безопасности играют ключевую роль в снижении травматизма и предотвращении аварий на химическом производстве. Четкие знаки, разметка, плакаты и цветовая маркировка помогают быстро идентифицировать зоны риска, напоминают о необходимости использования средств защиты и направляют действия сотрудников в чрезвычайных ситуациях.

Опыт предприятий показывает, что внедрение визуальных решений не только сокращает количество инцидентов, но и формирует культуру безопасности, где каждый работник осознает свою ответственность за сохранение здоровья и жизни как собственной, так и коллег.

Регулярное обновление визуальных элементов, обучение персонала и учет обратной связи – важные составляющие эффективной системы охраны труда. Внедряя визуальные методы последовательно и комплексно, можно добиться значительных результатов, создавая безопасную и организованную рабочую среду.

Безопасность – это не разовое мероприятие, а постоянный процесс, требующий внимания и совершенствования. Визуальные методы служат надежной основой для этого процесса, делая производственные зоны более прозрачными и предсказуемыми с точки зрения возможных рисков.

Список литературы

1. Солопова В.А. Охрана труда на предприятии: учебное пособие. – М.: Академия, 2014. – 288 с.
2. Бигус Г.А., Быстрова Н.А., Котельников В.В. Визуальный и измерительный контроль: учебное пособие. – М.: Машиностроение, 2008. – 208 с.
3. Петров С.А. Визуальные коммуникации в сфере охраны труда как эффективный инструмент снижения профессиональных рисков // Охрана труда и безопасность. – 2022. – № 6. – С. 28–33.
4. Смирнов Д.В. Визуализация опасных зон на предприятии как мера обеспечения охраны труда и промышленной безопасности // Инженерная защита. – 2023. – №2. – С. 41–45.

Научное издание

УСПЕХИ В СПЕЦИАЛЬНОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

**Всероссийская научно-техническая конференция,
посвященная 90-летию
Инженерного химико-технологического факультета
РХТУ им. Д. И. Менделеева,
120-летию профессора К. К. Андреева,
130-летию профессора А. С. Бакаева**

Материалы конференции

Текст репродуцирован с оригинала авторов

Подписано в печать 16.04.2025. Формат 60×84 1/16
Усл. печ. л. 21,0. Уч.-изд. л. 34,0. Тираж 100 экз.
Заказ

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Издательский центр
Адрес университета и издательского центра:
125047 Москва, Миусская пл., 9