

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

**Гаджиев Гарун Гамзатович**

**ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ С ЭКСПЛОЗИФОРНЫМИ ГРУППАМИ**

05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
д.т.н. профессор Васин А.Я.

**Москва – 2017**

## Оглавление

Введение .....	3
Глава 1. Литературный обзор .....	8
1.1. Характеристика исследуемых веществ .....	8
1.2. Термическое разложение твердых органических веществ с explosиформными группами.....	17
1.3. Пожаровзрывоопасность пылей органических соединений .....	22
1.4. Чувствительность органических веществ к удару .....	24
1.5. Энтальпии образования и теплоты сгорания органических соединений .....	27
1.6. Постановка задачи исследований .....	31
Глава 2. Исследование термического разложения с помощью дифференциально-термического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии .....	32
2.1. Термическое разложение люминола и его нитропроизводных .....	35
2.2. Термическое разложение 1,4-динитробензола.....	47
2.3. Термическое разложение N-метил-п-анизидина и его нитропроизводного.....	52
2.4. Термическое разложение веществ, не содержащих explosиформные группы.....	55
2.5. Определение кинетических параметров методом Киссинджера.....	63
Глава 3. Исследование пожаровзрывоопасных характеристик изучаемых соединений.....	67
3.1. Определение пожаровзрывоопасных характеристик стандартными экспериментальными и расчетными методами .....	67
3.1.1. Описание установок и методик проведения экспериментов .....	68
3.1.2. Показатели пожаровзрывоопасности исследуемых веществ.....	73
3.2. Расчет энтальпий образования и теплот сгорания исследуемых соединений.....	76
3.2.1. Расчет энтальпий образования исследуемых соединений .....	77
3.2.2. Расчет энтальпий сгорания исследуемых соединений .....	85
3.3. Расчет параметров взрыва с помощью программ REAL и SD.....	87
3.4. Расчет температуры вспышки веществ, склонных к взрывчатому превращению с использованием кинетических параметров .....	90
3.5. Испытание веществ на чувствительность к удару .....	94
3.6. Исследование скорости горения веществ в бомбе постоянного давления .....	101
Глава 4. Обсуждение результатов.....	106
4.1. Пожаровзрывоопасность аэрогелей исследованных веществ.....	106
4.2. Пожаровзрывоопасность аэрозолей исследованных веществ .....	110
4.3. Анализ методов расчета энтальпий образования и теплот сгорания .....	115
Выводы .....	117
Список литературы.....	119
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	127

## Введение

Многие твердые органические соединения, широко используемые в химической и смежных отраслях промышленности, содержат в своей структуре эксплозифорные группы (-N=N-, -NO<sub>2</sub>, -NO, -O-O-), которые повышают взрывоопасность соединений. В критических условиях (нагрев, источник инициирования воспламенения, трение, удар) такие соединения могут вести себя как взрывчатые вещества или промежуточные продукты их производства. Это, например, ароматические нитро- и нитрозосоединения, ароматические азо- и диазосоединения, пероксидные и гидропероксидные соединения, используемые для производства лекарственных средств, красителей, растворителей, взрывчатых веществ, ракетных топлив, фумигантов и многих других соединений.

Исследование термических характеристик и чувствительности к механическим воздействиям (удару, трению и пр.) может дать ценную информацию для сферы техногенной безопасности, а ее использование в дальнейшем сможет повысить безопасность крупнотоннажных производств.

В условиях производства твердые органические вещества, подвергаются температурным и механическим воздействиям на стадиях сушки и дробления. В результате технологических операций наблюдается пыление веществ, что способствует образованию взрывоопасных пылевоздушных смесей. Взрыв таких смесей возможен при контакте с нагретыми поверхностями аппаратуры, образовании статических зарядов и других факторах.

Эффективность мероприятий по обеспечению пожаровзрывобезопасности зависит от полноты и правильности оценки пожаровзрывоопасных и физико-химических свойств используемых соединений.

В данном исследовании были изучены вещества, полученные из ООО «ИФОХИМ», ФГУП «ГНЦ НИОПИК» и НИИ Фармакологии РАМН, а именно 5-амино-2,3-дигидрофталазин-1,4-дион (люминол), 5-нитро-2,3-

дигидрофталазин-1,4-дион (НДФД), его натриевая соль (Na-НДФД), 1,4-динитрозобензол, п-нитроанизол, N-метил-п-анизидин, хлорамбуцил, лимфотест, миристамед, ноопепт и гранулят ноопепта. Практически все вещества являются лекарственными препаратами и промежуточными продуктами их синтеза. Четыре соединения имеют в своей структуре эксплозифорные группы, такие как  $-\text{NO}_2$  и  $-\text{NO}$ .

Определение пожаровзрывоопасных характеристик данных соединений представляет большое практическое значение.

### **Цель и задачи исследования.**

Цель работы состоит в определении термической устойчивости, физико-химических и пожаровзрывоопасных свойств некоторых новых органических соединений, в том числе соединений с эксплозифорными группами.

Для достижения этой цели были поставлены и решены следующие задачи:

- определить пожаровзрывоопасные свойства изучаемых соединений с использованием стандартных экспериментальных и расчетных методов;
- исследовать поведение веществ при их нагревании с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК);
- исследовать кинетику и механизм разложения веществ, склонных к взрывчатому превращению;
- Вещества, содержащие в своей структуре эксплозифорные группы, испытать на чувствительность к удару, а также оценить их способность к взрывчатому превращению;
- определить скорость горения веществ, склонных к взрывчатому превращению, в приборе постоянного давления (ППД);
- выявить закономерности влияния инертных элементов N и O в структуре органических соединений на значения нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР) их аэрозвесей;

- расчётными методами определить энтальпии образования и теплоты сгорания исследуемых соединений.

### **Научная новизна.**

В данной работе впервые определены показатели пожаровзрывоопасности для 10 веществ в состоянии аэрогеля и аэрозоля, а также изучено поведение веществ при нагревании методами ДТА (в атмосфере воздуха и азота) и ДСК. Для 9 веществ установлены значения температуры начала экзотермического разложения ( $t_{н.экз.р.}$ ).

Впервые определены кинетические параметры начальной стадии термического разложения п-динитрозобензола и Na-НДФД, и высказано предположение о механизме первичного акта термораспада.

Показано, что рассчитанные значения теплот взрыва п-динитрозобензола, НДФД и Na-НДФД сопоставимы с теплотами взрыва пикрата аммония и дымного пороха.

Показано, что для расчета значений температур вспышки п-динитрозобензола и Na-НДФД, взрывчатые свойства которых выражены слабо, применимы закономерности классической теории теплового взрыва.

Впервые определено, что п-динитрозобензол, НДФД и Na-НДФД горят в ППД в атмосфере азота.

С использованием метода критических давлений показано, что п-динитрозобензол, НДФД и Na-НДФД чувствительны к механическому удару.

На основании проведенных экспериментов установлено, что п-динитрозобензол, НДФД и Na-НДФД являются веществами, склонными к взрывчатому превращению.

Впервые найден предел флегматизирующего действия инертных элементов N и O в структуре вещества с общей формулой  $C_aH_bN_cO_d$  на воспламенение аэрозвесей органических соединений.

Расчетными методами получены значения энтальпий образования ( $\Delta H_f^\circ$ ) и теплот сгорания ( $\Delta H_{сг}^\circ$ ) для исследованных соединений.

**Практическое значение.**

Результаты экспериментального и расчетного определения показателей пожаровзрывоопасности органических веществ переданы в ООО «ИФОХИМ», ФГУП «ГНЦ НИОПИК» и НИИ Фармакологии РАМН.

Данные по пожаровзрывоопасности веществ внесены в технологические регламенты и ТУ (технические условия) производства исследованных фармацевтических препаратов на опытном заводе МНПО «НИОПИК» и предприятиях ООО «ИФОХИМ», используются для установления и уточнения категорий промышленных зданий по пожаровзрывоопасности, категорий взрывоопасности технологических объектов, для создания безопасных режимов работы оборудования на стадиях получения и сушки.

**На защиту выносятся следующие положения:**

Результаты расчета и экспериментальных исследований пожаровзрывоопасных свойств 11 соединений.

Результаты исследований веществ методами ДТА и ДСК.

Определение параметров взрыва для 3 веществ с помощью программ Real и SD.

Результаты исследований чувствительности к удару веществ, склонных к взрывчатому превращению.

Результаты экспериментальных исследований кинетики и механизма термического разложения Na-НДФД и п-динитрозобензола. Расчет температуры вспышки данных соединений.

Результаты исследований скорости горения веществ, склонных к взрывчатому превращению в ППД.

Установленное влияние инертных элементов N и O в структуре вещества на НКПР взрывов органических соединений.

Расчет значений энтальпий образования и теплот сгорания 11 веществ, исследованных в данной работе с использованием компьютерной программы ChemBioOffice, ChemSketch и расчетных методов.

### **Апробация работы и публикации.**

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: Международная научно-практическая конференция и школа молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития», Москва, РХТУ, 2012, 2013, 2014, 2015; 16<sup>th</sup> Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, University of Pardubice, April 10-12, 2013; Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии, Москва, РХТУ, 2014, 2015, 2016; Всероссийская научно-техническая конференция, посвященная 80-летию основания Инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д.И.Менделеева, 18-20 ноября 2015г.

По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 8 в журналах, индексируемых в РИНЦ, из которых 4 работы опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

## Глава 1. Литературный обзор

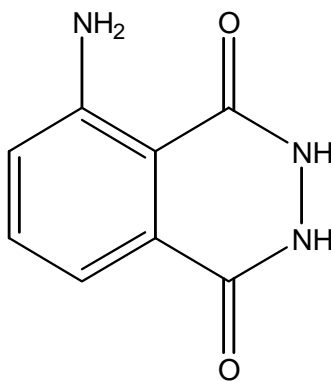
### 1.1. Характеристика исследуемых веществ

Характеристика химических веществ с точки зрения их физико-химических свойств, таких как фазовое состояние, температура плавления, температура кипения, дисперсность, влажность, молекулярная масса является важной информацией для оценки пожаровзрывоопасности соединений. Один из основных факторов, влияющих на значение показателей пожаровзрывоопасности это наличие примесей в образцах.

К исследованным в настоящей работе веществам прилагался паспорт, в котором указывались основные физико-химические характеристики веществ. По паспортным данным влажность всех исследованных веществ не превышает 2-3 %. В настоящей работе исследовались следующие вещества:

1) 5-амино-2,3-дигидрофталазин-1,4-дион (люминол).

Эмпирическая формула:  $C_8H_7N_3O_2$ ,  $M = 177,11$  г/моль. Растворимость в воде – 0,142 г/100 г. воды при 19 °С.



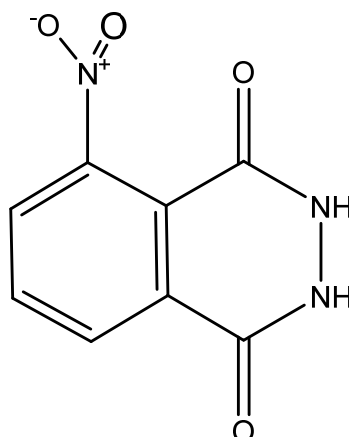
Внешний вид – белый порошок; содержание примесей не более 2%.

Применяется в качестве химико-фармацевтического препарата, в органическом синтезе, в биохимии, в качестве хемилюминесцентного индикатора [1]. Входит в состав Галавита (в качестве иммуномодулирующего и противовоспалительного средства в комплексной терапии).



2) 5-нитро-2,3-дигидрофталазин-1,4-дион (НДФД).

Эмпирическая формула  $C_8H_5N_3O_4$ ,  $M = 207,14$  г/моль.

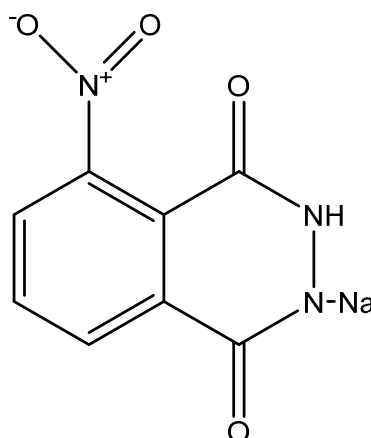


Внешний вид – порошок светло-желтого цвета; содержание примесей менее 2%. Температура плавления равна (315 - 316) °С (с разложением).

Применяется в процессе получения люминола. Вначале его получают при взаимодействии 3-нитрофталевого ангидрида с гидразингидратом в уксусной кислоте при 90-120 °С, а затем, восстанавливая его гидразингидратом в водно-щелочной среде в присутствии скелетного никелевого катализатора, выделяют люминол.

3) Натриевая соль 5-нитро-2,3-дигидрофталазин-1,4-диона (Na-НДФД).

Эмпирическая формула  $C_8H_4N_3NaO_4$ ,  $M = 229$  г/моль.

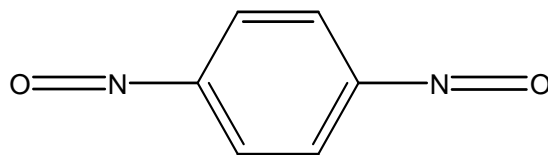


Ярко-оранжевый порошок. Содержание примесей менее 4 %.

Используется в качестве промежуточного продукта при синтезе люминола.

## 4) 1,4-динитрозобензол.

Эмпирическая формула  $C_6H_4N_2O_2$ ,  $M = 136,11$  г/моль.

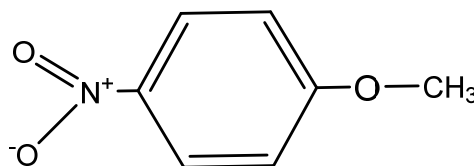


Внешний вид – порошок от желтого до коричневого цвета, нерастворим в воде; содержание примесей – пара-хинондиоксим, не более 2 %. При нагревании в вакууме возгоняется, при конденсации полимеризуется. Разлагается без плавления. Согласно работе [82], обладает чувствительностью к удару по стандартной пробе (80-90%), но не чувствителен к взрывному импульсу (не детонирует).

Применяется в качестве вулканизирующего агента для полимерных материалов.

## 5) п-нитроанизол (4-нитрометоксибензол).

Эмпирическая формула  $C_7H_7NO_3$ ,  $M = 153,14$  г/моль.



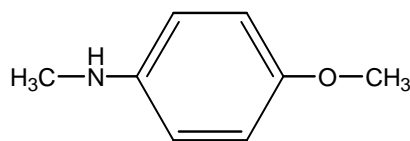
Физические свойства – бело-серые кристаллы, с запахом миндаля, хорошо растворимые в диэтиловом эфире, этаноле и других органических растворителях, плохо в воде. Температура плавления составляет 54 °С, содержание примесей менее 1 %.

Характеристики вещества по справочнику [2]: температура кипения – 260 °С, плотность - 1,233 г/см<sup>3</sup>, температура вспышки – 117 °С, температура самовоспламенения – 450 °С, НКПР – 1,5 % об. (расч.) при 120 °С, нижний температурный предел распространения пламени – 109 °С, верхний температурный предел распространения пламени – 152 °С, средства тушения: воздушно-механическая пена.

Вещество применяется для получения N – метил – п– анизидина.

6) N – метил – п– анизидин.

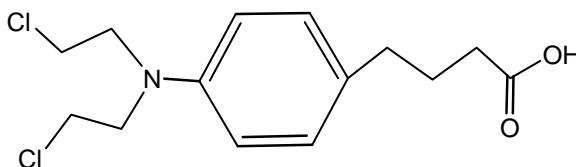
Эмпирическая формула  $C_8H_{11}NO$ .  $M = 137,18$  г/моль.



Внешний вид – бесцветные кристаллы. Имеет специфический запах, на воздухе окисляется и приобретает темно-коричневую окраску. Температура плавления – (21 - 23) °С. Содержание примесей не более 3 %. Применяется как реагент для синтеза антидиабетических средств (Патент РФ №2317981, приоритет от 13.12.2002).

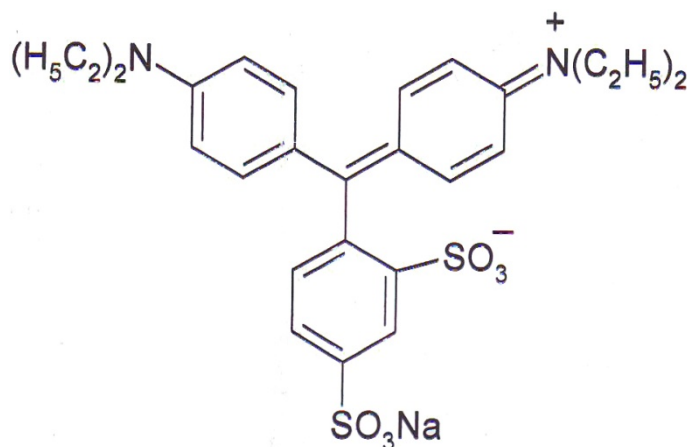
7) Хлорамбуцил (4-[4-бис(2-хлорэтил)аминофенил]-масляная кислота).

Эмпирическая формула  $C_{14}H_{19}Cl_2NO_2$ .  $M = 304,21$  г/моль.



Внешний вид – белое кристаллическое вещество. Влажность до 0,5%. Содержание примесей не более 1,7 %. Идентичность установлена методом ИК спектроскопии, УФ – и хроматомасспектроскопии. Температура плавления 67 °С. Применяется как противоопухолевое, алкилирующее, цитостатическое и иммунодепрессивное средство.

8) Лимфотест (N-[4-[[4-(диэтилоамино)фенил] (2,5- дисульфофенил) метилен]-2,5-циклогексадиен-1-илиден]-N-этилэтанаминиум гидроксид, внутренняя соль, натриевая соль).



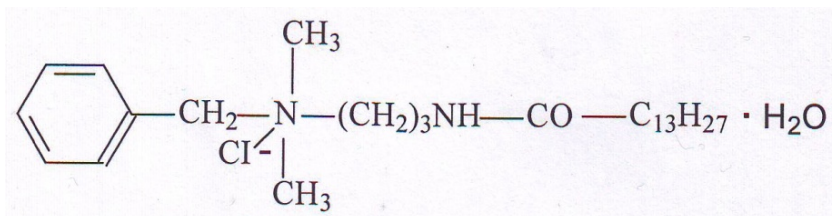
Эмпирическая формула  $C_{27}H_{31}N_2NaO_6S_2$ .  $M = 566,66$  г/моль.

Внешний вид – темно-фиолетовый порошок, без запаха. Легко растворим в воде; влажность до 2%; содержание примесей около 5 %.

Применяется для выявления регионарного лимфогенного метастазирования злокачественных новообразований при раке молочной железы, желудка, толстой кишки, матки, щитовидной и предстательной желез, меланоме.

9) Миристамед (Бензилдиметил[3-(миристоиламино)пропил] аммоний хлорид, моногидрат).

Эмпирическая формула  $C_{26}H_{47}ClN_2O \cdot H_2O$ ,  $M = 457,14$  г/моль.

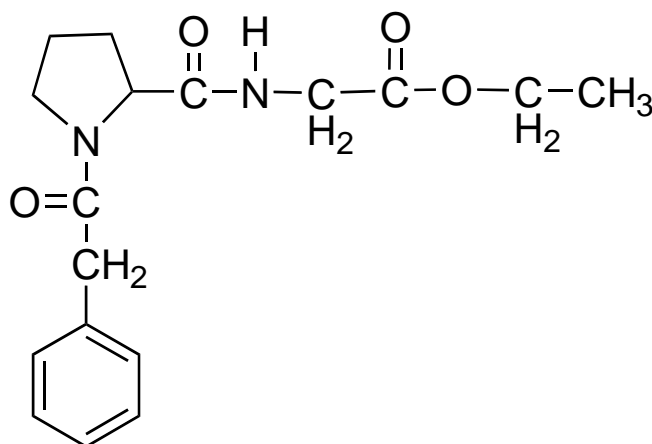


Агрегатное состояние при н.у. - твердое; легко растворим в воде, в 95 % - ном спирте, хлороформе; содержание примесей не более 2 %. Температура плавления 52 – 95 °С.

Применяется как дезинфицирующее вещество.

10) Ноопепт (этиловый эфир N-фенилацетил-L-пролилглицина).

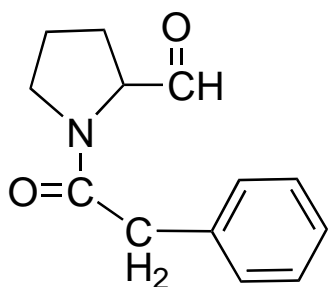
Эмпирическая формула  $C_{17}H_{22}N_2O_4$ ,  $M = 318,39$  г/моль.



Внешний вид - белый кристаллический порошок, легко растворимый в хлороформе, растворимый в ацетоне, плохо растворимый в воде, не

растворимый в эфире. Температура плавления – (95 - 98) °С. Доля влажности – 1 %. Дисперсность полученного образца: 0,25 мм – 53,8 %, 0,5 мм – 44,6 %, 1,0 мм – 1,6 %. Физиологически обладает ноотропным и нейропротекторным действием.

Ноопепт получают путем взаимодействия N-фенилацетил-L-пролина с этиловым эфиром аминокусусной кислоты. N-фенилацетил-L-пролин - белый мелкокристаллический порошок, легко растворимый в ДМФА, хлороформе, этаноле, трудно растворимый в воде, этилацетате, ацетоне. Его точка плавления (152-153) °С, молярная масса 233,28 г/моль. N-фенилацетил-L-пролин получают в условиях реакции Шоттен-Баумана, действием хлорангидрида фенилуксусной кислоты на L-пролин [3]. Эмпирическая формула  $C_{13}H_{15}NO_2$ . Его химическое строение:



Пожаровзрывоопасные свойства N-фенилацетил-L-пролина были изучены на кафедре техносферной безопасности РХТУ им. Д.И. Менделеева. Было определено, что это горючее вещество средней воспламеняемости. Температура воспламенения ( $t_{\text{вос}}$ ) составила 238 °С. Температура самовоспламенения ( $t_{\text{сам}}$ ) – 459 °С. НКПР – 48 г/м<sup>3</sup> [4].

11) Смесь лекарственного вещества (ноопепта) со вспомогательными и скользящими веществами. Представляет собой гранулят почти белого цвета для изготовления твердой дозированной лекарственной формы.

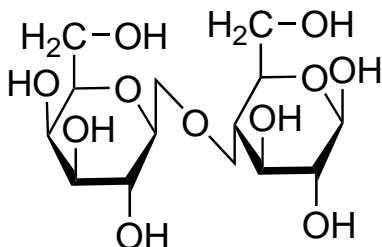
«Для использования в медицинской практике разработана лекарственная форма в виде таблетки массой 200 мг. Ноопепт обладает ноотропным и нейропротекторным действием. Улучшает способность к обучению, память, действуя на все фазы процесса: начальную обработку информации, консолидацию, извлечение. Препятствует развитию амнезии, вызванной

электрошоком, блокадой центральных холинергических структур, глутаматергических рецепторных систем, лишением парадоксальной фазы сна.

Нейропротекторное действие препарата проявляется в повышении устойчивости мозговой ткани к повреждающим воздействиям (травма, гипоксия, электросудорожное или токсическое действие) и ослаблении степени повреждения нейронов мозга» [5]. Препарат уменьшает объем очага на тромботической модели инсульта и предупреждает гибель нейронов в культуре ткани коры головного мозга и мозжечка, подвергнутых действию нейротоксических концентраций глутамата, свободно-радикального кислорода.

Гранулят ноопепта получен в результате смешения субстанции лекарственного препарата ноопепта (5 %) с лудипрессом (94 %), который представляет собой смесь лактозы (97 % от массы лудипресса) и поливинилпирролидона (3 % от массы лудипресса), и скользящим веществом – стеаратом магния (1 %). Доля влажности – 1 %.

Лактоза - углевод группы дисахаридов, содержится в молоке и молочных продуктах. Молярная масса 342,3 г/моль. Эмпирическая формула  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Ее химическое строение:



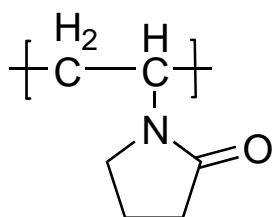
Внешне лактоза представляет собой белый кристаллический порошок. Имеет температуру плавления равную 201 °С [6].

В справочнике [2] приводятся пожаровзрывоопасные свойства лактозы. Она является горючим порошком.  $t_{сам}$  - 520 °С; НКПР - 60 г/м<sup>3</sup>. Максимальное давление взрыва ( $P_{max}$ ) равно 770 кПа. Максимальная скорость нарастания давления взрыва ( $\Delta P_{max}$ ) – 8,1 МПа/с.

Поливинилпирролидон – полимер, использующийся во многих областях народного хозяйства. Однако основным и наиболее ценным является

применение его в медицинской практике, например, для выведения токсических веществ из организма, для продления действия лекарств, в качестве основы плазмозаменяющих растворов.

Поливинилпирролидон представляет собой желто-белый порошок с температурой размягчения около (140-160) °С. При длительном нагревании при температуре (140-150) °С полимер приобретает оранжево-бурую окраску и теряет способность растворяться в воде и органических растворителях. «Это инертное вещество не оказывает вредного действия при ингаляции, абсорбции кожей, внутривенном вливании, не вызывает сенсибилизации ни при первичном, ни при вторичном введении» [7]. Его молярная масса 13200 г/моль. Эмпирическая формула  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)-]_n$ . Химическое строение:



В справочнике [2] приведены пожаровзрывоопасные свойства поливинилпирролидона. Он является горючим веществом с  $t_{\text{сам аэрогеля}}$  - 490 °С и  $t_{\text{сам аэровзвеси}}$  - 460 °С. НКПР его равен 45 г/м<sup>3</sup>. Минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК) равно 19 об. %.

Стеарат магния (магниевая соль октадекановой кислоты) – это белый порошок, не растворимый в воде с эмпирической формулой  $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Mg}$ . Имеет плотность 1,02 г/см<sup>3</sup>, молекулярную массу 591,27 г/моль и температуру плавления равную 88,5 °С [8].

В международной базе данных о пожаровзрывоопасных свойствах веществ – International Chemical Safety Card (ICSC) и работах [9, 10, 11] показано, что стеарат магния является горючим веществом. В огне он разлагается и выделяет раздражающие или токсичные пары (газы). Мелкодисперсные частицы в воздухе образуют взрывоопасные смеси. В сухом виде может заряжаться электростатически в результате образования вихрей, при транспортировке пневматическим транспортом, при перемешивании и др.

Некоторые физико-химические характеристики исследуемых веществ, представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

## Физико-химические характеристики исследуемых веществ

№	Вещество	Внешний вид	Основное вещество, масс. %	M, г/моль	t <sub>пл</sub> , °С	t <sub>кип</sub> , °С	Пожаро-взрывоопасные характеристики
1	Люминол C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Белый порошок	Не менее 98%	177,11	-	-	-
2	НДФД C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Светло-желтый порошок	Не менее 98%	207,14	315 -	-	Плавится с разложением
3	Na-НДФД C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>4</sub>	Ярко-оранжевый порошок	Не менее 96%	229	-	-	-
4	п-динитрозо-бензол C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Порошок желто-коричневого цвета	Не менее 98%	136,11	-	-	Разлагается без плавления
5	п-нитроанизол C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	Бело-серые кристаллы	Не менее 99%	153,14	54	260 [2]	t <sub>всп</sub> = 117 °С, t <sub>самвоспл</sub> = 450 °С, НКПР – 1,5 об% (расч.) при 120°С, НТПР = 109°С, ВТПР = 152°С [2]
6	N – метил – п-анизидин C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO	Бесцветные кристаллы	Не менее 97%	137,18	21 - 23	-	-
7	Хлорамбуцил C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	Белый порошок	Не менее 98%	304,21	67	-	-
8	Лимфотест C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Темно-фиолетовый порошок	Около 95%	566,66	-	-	-
9	Миристамед C <sub>26</sub> H <sub>47</sub> ClN <sub>2</sub> O·H <sub>2</sub> O	Белый порошок	Не менее 98%	457,14	52 - 95	-	-
10	Ноопепт C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Белый порошок	Не менее 98%	318,39	95 - 98	-	-
11	Гранулят ноопепта	Белый порошок	Не менее 98%	-	-	-	-

Все исследуемые вещества представляют собой твердые порошкообразные вещества с широким диапазоном температур плавления (21 – 316 °С). Данные о пожароопасности имеются только для п-нитроанизола.



Химическое строение исследованных веществ подтверждено ИК спектрами, снятыми на кристалле селенида цинка в ЦКП им. Д.И. Менделеева. Спектры и их расшифровка приведены в Приложении 1. Вещества идентифицированы по полосам поглощения, характерным для различных функциональных групп: п-динитрозобензол (нитрозогруппа – 1100, 1248, 1415  $\text{см}^{-1}$ ), люминол (вторичные амиды – 1231, 1555, 3300  $\text{см}^{-1}$ , амины – 1355, 1608  $\text{см}^{-1}$ ), НДФД (вторичные амиды – 1243, 1557, 3157  $\text{см}^{-1}$ , нитрогруппа – 1331, 1531  $\text{см}^{-1}$ ), Na-НДФД (вторичные амиды – 1226, 1527, 3107  $\text{см}^{-1}$ , нитрогруппа – 1350, 1527  $\text{см}^{-1}$ ), п-нитроанизол (метоксигруппа, связанная с ароматическим кольцом – 1018, 1248, 2839  $\text{см}^{-1}$ , нитрогруппа – 1326, 1493  $\text{см}^{-1}$ ), ноопепт (вторичные амиды – 1240, 1554, 1631, 3277  $\text{см}^{-1}$ , сложные эфиры – 1178, 1750  $\text{см}^{-1}$ ), миристамед  $((\text{CH}_2)_n$  – 719, 734, 1469, 2848, 2919  $\text{см}^{-1}$ , вторичные амиды – 1251, 1528, 1662, 3280, 3466  $\text{см}^{-1}$ , четвертичная аммониевая соль – 934, 1484  $\text{см}^{-1}$ ), лимфотест (C=C сопряженная с фенилом – 1577  $\text{см}^{-1}$ , ароматический третичный амин - 1337  $\text{см}^{-1}$ , четвертичная аммониевая соль – 916, 1412  $\text{см}^{-1}$ , соль сульфоновой кислоты – 898, 1071, 1146, 1214  $\text{см}^{-1}$ ).

## **1.2. Термическое разложение твердых органических веществ с эксплозифорными группами**

В химической и других отраслях промышленности обращается значительное число соединений, которые не применяются в качестве взрывчатых веществ (ВВ), но содержат в своей структуре эксплозифорные группы. К ним относятся нитросоединения с относительно небольшим содержанием нитрогрупп, пероксиды и гидропероксиды, органические азиды, ацетиленовые соединения и т.д. Определение показателей пожаровзрывоопасности веществ, не относящихся к ВВ проводится в соответствии с ГОСТ 12.1. 044-89. Однако, если соединение содержит эксплозифорные группы, основных показателей пожаровзрывоопасности может

быть не достаточно, и для обеспечения безопасности получения и применения таких веществ необходимо проведение комплекса испытаний с применением различных экспериментальных методов: термокинетических, ДСК, измерение температуры и задержки вспышки, измерение тепловых эффектов [12].

Методы ДТА и ДСК являются основными для изучения термического разложения органических веществ, и получения температурных характеристик, влияющих на пожарную опасность, таких как: температура начала интенсивной термической убыли массы, температура плавления, характер (эндо-, экзо-) тепловых эффектов, которые сопровождаются убылью массы [13].

В работе [14] описываются экспериментальные методы изучения способности лекарственных препаратов к экзотермическому разложению и саморазогреву. Отмечается перспективность методов ДТА для прогнозирования склонности веществ к экзотермическому разложению и опасному саморазогреву. При этом отмечается, что затраты времени и вещества минимальны.

В работе [15] дан анализ влияния массы навески и скорости нагрева органических тугоплавких веществ на температуру начала интенсивного термического разложения  $t_{н.и.р.}$ . Даны указания по определению минимальных значений  $t_{н.и.р.}$  с помощью ДТА, а также показана важность этого параметра в оценке пожаровзрывоопасности веществ.

Если  $t_{н.и.р.}$  сопровождается экзотермическим эффектом, то данная температура называется температурой начала экзотермического разложения ( $t_{н.экз.р.}$ ). Это важная характеристика пожаровзрывоопасности, так как экзоэффект является дополнительным источником нагревания [16]. Данная величина, введенная в НПБ 23-2001, является одной из важных характеристик, необходимых для разработки плана локализации и ликвидации аварийных ситуаций на производстве и мероприятий по обеспечению безопасных условий труда работающих.

Термораспад это сложный процесс, состоящий из химических и физических превращений, в результате которых образуется совокупность жидких, твёрдых и газообразных продуктов. При этом протекают последовательные и параллельные стадии и образуются промежуточные продукты. На данный момент исследованы сотни взрывчатых веществ и других энергоемких соединений. Механизм их разложения содержит несколько десятков элементарных реакций, определение истинных констант скорости которых является сложной задачей. При изучении кинетики сложных реакций методами ДТА и ДСК истинные константы скорости невозможно определить точно, поскольку при разложении соединений эндотермические и экзотермические пики могут накладываться друг на друга. Тем не менее, формально-кинетические методы изучения термического разложения дают суммарную характеристику процессов разложения [17]. Например, они позволяют сопоставлять стабильность функциональных групп, различающихся реакционной способностью.

В работе [18] подробно описывается применение методов ДТА и термогравиметрии (ТГ) для изучения кинетики твердофазных реакций. В отличие от кинетики гомогенных реакций, для которых зависимость константы скорости химической реакции от температуры теоретически строго обоснована, для кинетики гетерогенных реакций применимость теории активированного комплекса не доказана. Однако, справедливость уравнения Аррениуса для гетерогенных реакций находит подтверждение в многочисленных экспериментах [19,20].

В работе [21] предложен термоанализатор для изучения процессов термического разложения энергонасыщенных материалов, обладающий малой термической инерционностью. Его чувствительность позволяет работать с малыми навесками образцов исследуемого вещества (0,2 – 0,3 мг). В зоне реакции реализован полностью вырожденный тепловой режим, характеризующийся исключением возможностей теплового взрыва для

сильноэзотермических реакций в диапазоне применяемых скоростей нагрева (до 32 град/мин) и навесок (массой до 1 мг) для известных ВВ и порохов. Разработаны методики определения температуры вспышки, теплового эффекта разложения и кинетических параметров для брутто- одностадийных реакций.

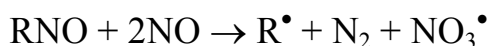
В работе [22] рассмотрены особенности исследования быстропротекающих экзотермических реакций разложения методом ДСК. Показано, что результаты измерений теплового эффекта оказываются сильно заниженными из-за газодинамических эффектов, сопровождающихся уносом части тепла, даже для дисковой термопары с использованием математического метода коррекции динамической характеристики калориметра. Для снижения погрешности измерений используется метод теплового разбавления. По этому методу тонкий слой исследуемого вещества зажимается между высокотеплопроводящими блоками – разбавителями. Блоками – разбавителями служили доньшко и крышка алюминиевого контейнера, плотно сжимавшие образец при помощи специального приспособления. С применением метода теплового разбавления были исследованы образцы различных марок охотничьего пороха при скоростях нагрева от 2 до 64 град/мин. При этом разброс значений не превышал 5 %, укладываясь в допустимую погрешность измерений.

В работе [23] говорится о механизмах процессов, которые протекают при парофазном пиролизе нитробензолов, а так же о зависимости скорости распада от агрегатного состояния.

Изучение влияния количества групп  $-\text{NO}_2$  на термическое разложение ароматических нитросоединений проводилось в работе [24]. Показано, что для п-замещенных производных нитробензола электронодонорные заместители понижают  $t_{\text{н.п.}}$ . Для производных нитротолуола и нитробензола показано также, что увеличение количества  $-\text{NO}_2$  групп приводит к повышению теплоты разложения.

Термораспад ароматических нитросоединений в жидкой фазе протекает примерно на порядок быстрее, чем в парах [25]. Это связано с ассоциацией молекул в расплаве вещества, что облегчает течение реакции.

Результаты анализа продуктов распада о-мононитротолуола показывают, что происходит внутримолекулярное окисление метильной группы кислородом нитрогруппы. В случае м- и п-изомеров происходит гомолитический отрыв нитрогруппы:



Для тринитротолуолов с нитрогруппами в о-положении к группе  $-\text{CH}_3$ , в первую очередь происходит отщепление от исходного молекулярного иона гидроксильного радикала ( $\text{OH}^\bullet$ ). В случае же 3,4,5-изомера преобладает гомолитический отрыв  $-\text{NO}_2$  [26].

В работе [27], высказано предположение об ином механизме разложения нитросоединений жидкой фазе, который заключается не в гомолитическом отрыве нитрогруппы, как это происходит в газовой фазе, а в межмолекулярном обмене атомами водорода, в результате которого происходит отщепление молекулы азотистой кислоты. Она, достаточно быстро, разлагается на оксиды азота (2) и (4), а также воду.

В работе [28] рассматривается распад о-нитротолуола, о-нитрофенола с помощью теоретических методов. Показано, что при о-положении нитрогруппы происходит внутримолекулярное окисление.

Перспективным расчетным методом исследования пожароопасных свойств органических соединений является метод расчета дескрипторов, который основан на теоретических положениях топологии и теории графов. Этот метод позволяет устанавливать количественные корреляции «структура-свойство» для различных рядов соединений. Молекулярная структура определяется тремя элементами:

- конституцией, т.е. подразумевает определенный порядок и последовательность связывания атомов;

- конфигурацией, т.е. отражает трехмерное расположение атомов;
- конформацией, т.е. представляет термодинамическое стабильное положение валентно несвязанных атомов по отношению друг к другу.

При компьютерной обработке каждый из указанных трех элементов молекулярной структуры в настоящее время описывают с помощью целевой совокупности дескрипторов, которые коррелируют друг с другом.

В работе [29] разработаны способы прогнозирования пожароопасных свойств синтетических смол с использованием дескрипторов. А в работе [30] предложены закономерности и уравнения на основе дескрипторов для прогнозирования значений температуры вспышки альдегидов и алкилацетатов.

В работах [31,32] изучены зависимости температурных характеристик и концентрационных пределов от длины углеводородной цепи на примере алифатических спиртов. Описаны зависимости показателей пожароопасности от длины углеводородной цепи. Предложено правило «углеродной цепи» для прогнозирования температурных характеристик для нелинейных алканолов и нитроалканов.

### **1.3. Пожаровзрывоопасность пылей органических соединений**

Системой оценки пожаровзрывоопасности веществ [33] для пылей предусмотрено экспериментальное или расчетное определение следующих показателей: группы горючести, температур тления, воспламенения и самовоспламенения, способности к экзотермическому разложению, условий теплового самовозгорания, нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР), максимального давления взрыва аэровзвеси, скорости нарастания давления при взрыве, минимальной энергии зажигания, минимального давления взрыва и минимальных флегматизирующих концентраций газообразных флегматизаторов. Первые шесть из перечисленных показателей характеризуют пожаровзрывоопасность аэрогелей, остальные – пожаровзрывоопасность аэрозолей.

Наибольшую опасность представляет пыль во взвешенном состоянии, так как при достижении НКПР она способна взрываться от источника зажигания. Практические решения, обеспечивающие пожаровзрывобезопасность производств пылевидных материалов должны руководствоваться четкими представлениями о механизме возникновения и развития пылевых взрывов.

В работе [34] изучалось влияние размера частиц пыли на нижний концентрационный предел распространения пламени аэрозвесей лекарственных веществ. Показано, что предельные условия воспламенения аэрозвеси такие, при которых реализуется постоянная доля потери тепла излучением, которая определяется максимальной шириной зоны прогрева при лучистой теплопередаче в зону холодной смеси.

Энтальпия испарения ( $\Delta H_{\text{исп.}}$ ) незначительна по сравнению с теплотой сгорания, поэтому при расчете пожаровзрывоопасных характеристик по методике [35], ею пренебрегают. Но на способность вещества к воспламенению и взрыву большое влияние оказывает испаряемость. Авторы работы [36] показали, что низкая  $\Delta H_{\text{исп}}$  сильно влияет на значения НКПР при испытании во взрывном цилиндре, так как большая часть частиц навески переходит в состояние пара, не достигая источника воспламенения. Также показано, что легкоплавкие вещества (с температурой плавления до 150 °С) дают завышенные на величину части навески, прилипшей к стенкам взрывной камеры, значения НКПР.

В работе [37] показано, что рассчитывать НКПР следует с учетом реальной степени выгорания навески вещества. Для определения параметров используются методы ДТА или ДСК. Среднеквадратическая погрешность при расчете НКПР углей составила 10%.

Различные функциональные группы по-разному влияют на пожаровзрывоопасные свойства веществ. Например, введение аминогруппы в молекулу антрахинона практически не сказывается на взрывоопасных свойствах вещества. Наличие двух и более групп  $\text{NH}_2$  в молекуле приводит к

снижению взрывоопасности пылей этих веществ по сравнению с антрахиноном [38].

Согласно работе [39] твердые соединения становятся трудногорючими при содержании хлора 30-35 %. Наиболее эффективными являются бром и иод. Так же эффективно понижать горючесть веществ, введением функциональных групп  $-SO_4$  и  $-PO_4$ .

Можно предложить следующие взрывозащитные мероприятия [40, 41]: 1) снижение концентрации пыли и флегматизация атмосферы во избежание образования взрывоопасных смесей; 2) уменьшение параметров действия взрыва (предохранительные клапаны, пламяпреградители и т.п.); 3) устранение мощных источников зажигания пылевоздушной смеси.

#### **1.4. Чувствительность органических веществ к удару**

Исследование чувствительности веществ к механическим воздействиям – к удару, трению и пр. может дать ценную информацию для сферы техногенной безопасности, а ее использование в дальнейшем сможет повысить безопасность крупнотоннажных производств. Более того, эти исследования могут внести некоторую ясность в механизмы процессов, происходящих в веществе при механическом воздействии.

В настоящее время в нашей стране и за рубежом используется множество методов испытаний ВВ на чувствительность к внешним воздействиям. Большинство из них создано для разработки безопасных методов транспортировки ВВ или моделирования различных производственно-технических и технологических условий изготовления и переработки ВВ, а также условий их хранения и эксплуатации в различных изделиях. Тем не менее, весь этот накопленный объём знаний можно с успехом применять и к материалам никоим образом, по крайней мере, на первый взгляд, не относящимся к ВВ.



Существующие методы оценки чувствительности ВВ к механическим воздействиям можно условно разделить на две группы – исследовательские и испытательные [42]. Первые из них используются главным образом в лабораторной или учебной практике. В них применяются сложные электронно-оптические методы регистрации давления удара, температуры исследуемого вещества, момента возникновения взрыва и прочих параметров инициирования ВВ. Лабораторные методы ограничены количеством изучаемого вещества. Испытательные методы применяются, главным образом, для получения среднестатистической информации о взрывоопасности ВВ. К ним относятся большинство государственных и отраслевых методик испытаний ВВ на чувствительность к механическим воздействиям. Они позволяют повсеместно произвести экспресс-оценку взрывоопасности ЭМ, иногда достаточно точную. Испытательные методы часто используются и в лабораторной практике, в основном для обмена научной информацией с заинтересованными производственными организациями и сопровождения необходимой нормативно-технической документации на исследуемые ВВ.

Анализ стандартных (ГОСТ 4545-88) испытаний твердых ВВ на чувствительность к удару дан в [43]. Сделан вывод о их ненадежности и неудовлетворительной воспроизводимости.

В лабораторной практике для определения чувствительности взрывчатых материалов к удару используется два равноценных метода – критических энергий и критических давлений [43], в которых принимаются одинаковые испытательные приборы со свободным истечением вещества – модифицированный вариант прибора №2 по Н.А. Холево: в работе применялись муфты из кальки. С одной стороны это весьма малопрочный материал, легко рвущийся, и соответственно не мешающий ни выбросу вещества из-под роликов, ни регистрации момента инициирования по вспышке света светодиодом. С другой – такая муфта позволяет изготовить прессованную таблетку, не давая веществу высыпаться.

Опыты сотрудников Института Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН показывают, что никаких значимых различий в поведении вещества при ударе между прибором №2 и модифицированным прибором №2 (с муфтой из кальки) не обнаружено.

В методе критических давлений используются данные измерения давления, которое производится во время удара. Наиболее широко распространён тензометрический метод измерения давления удара. Тензометрический датчик располагается при этом между наковальной копра и нижним роликом испытательного прибора. Датчик представляет собой цилиндрический шарикоподшипниковый ролик, аналогичный используемым в приборах №№1-3, на образующую поверхность которого бифилярно намотана проволока из константана, диаметр которой составляет 20-30 мкм. В результате удара ролик принимает бочкообразную форму, и проволока удлиняется, электрическое сопротивление увеличивается, и, как следствие, разность потенциалов на её концах увеличивается. Причём, для ударов средней мощности все изменения величин происходят в пределах линейности характеристик. Изменения напряжения, фиксируемые датчиком, пропорциональные приложенной нагрузке, регистрируется осциллографом.

Согласно методу критических давлений (КД) строятся зависимости давления разрушения от толщины зарядов. Точки на графиках, в которых наблюдаются переходы от простых разрушений зарядов к разрушениям со взрывом характеризуются критической толщиной ( $h_{кр}$ ) и критическим давлением ( $P_{кр}$ ). В [44] замечено, что с уменьшением  $P_{кр}$  возрастает в среднем уровень чувствительности твердых ВВ.

Преимуществом метода КД является то, что определяемое с его помощью критическое давление не зависит от скорости удара, в диапазоне 0,5–5 м/с и практически не зависит от диаметра роликов и механической жесткости системы нагружения копра. Метод критических давлений не подходит для определения чувствительности зарядов энергоёмких материалов,

испытывающих вязкое разрушение при ударе, поскольку их разрушение происходит по другому механизму, который не допускает прямого сравнения критических давлений возбуждения взрыва.

В работе [45] показано, что бициклические соединения, имеющие в своем составе фрагмент  $N=N$ , более чувствительны к удару, чем остальные ароматические нитросоединения. Объясняется это тем, что данный фрагмент можно рассматривать как дополнительный «эксплозифорный атомный комплекс».

### **1.5. Энтальпии образования и теплоты сгорания органических соединений**

На основе классической теории строения молекул разработано большое количество приближенных методов расчета термодинамических свойств через их аддитивные составляющие. Значения аддитивных вкладов, которые определяются из экспериментальных данных, позволяют рассчитывать термодинамические свойства неисследованных соединений. Аддитивные методы давно используются в термодинамике и хорошо зарекомендовали себя. Они, в основном, являются полуэмпирическими, что, однако, не отражается на их эффективности. В основном они предназначены для расчета свойств веществ в состоянии идеального газа.

В монографии [46, с. 251] проведен анализ пяти методов расчета стандартной энтальпии образования органических соединений. Сделан вывод о том, что наиболее точен и универсален метод Бенсона. Менее точен, но более прост в использовании метод составляющих связей. Другие три метода (Франклина, Вермы-Дорэсвейми и Андерсона-Байера-Ватсона) отличаются высокой точностью и общностью. В работе [47, с. 365] также говорится, что метод Бенсона является наиболее совершенным и дает для углеводородов, в среднем, ошибку в значении  $\Delta H_f^\circ$  не больше 4 кДж/моль, что соизмеримо с ошибками измерения.

В справочнике [52, с. 96] дается еще один аддитивный метод определения энтальпий образования. Отклонение вычисленных значений от опытных данных в среднем составляет 3 ккал/моль.

За последние десятилетия был достигнут значительный прогресс в области совершенствования полуэмпирических и неэмпирических квантово-химических методов расчета на основе уравнений квантовой химии, базирующихся на идеях и теоретических представлениях основоположников квантовой теории строения вещества – Э. Шредингера, М. Борна, Р. Оппенгеймера, Д. Хартри, В.А. Фока и многих других. Быстрое развитие вычислительной техники, создание нового и надежного программного обеспечения для ЭВМ, а также достижения в области разработки методов квантовой химии, привели к созданию эффективных и точных полуэмпирических и неэмпирических вариантов метода молекулярных орбиталей.

В диссертации [48, с. 74] рассмотрены различные полуэмпирические квантово-химические методы, доступ к которым осуществляется через интерфейс MOPAC 2007. Дана информация о параметризации методов:

- MNDO был параметризован для элементов H, B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Br, Sn, I, Hg и Pb;

- AM1 был параметризован для элементов H, B, C, N, O, F, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Br, Sn, I и Hg;

- PM3 был параметризован для элементов H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Hg, Tl, Pb, Bi;

На основании расчета энтальпий образования для 1373 соединений, содержащих только C, H, O, N, F, Cl, S, P и Br сделан вывод о том, что из методов MNDO, AM1, PM3 и PM5 наиболее точны методы PM3 и PM5. Средняя ошибка для веществ, состоящих из C, H, N, O по методу PM3 составляет 5,98 ккал/моль, а для галогенсодержащих соединений – 10,62

ккал/моль. Для метода AM1 эти значения составляют соответственно 9,06 и 16,71 ккал/моль.

В пособии [49] сравниваются неэмпирические и полуэмпирические методы расчета, и делается вывод, что неэмпирические методы более точны, но требуют больших вычислительных мощностей.

В работе [50] показано, что молекулярно-механический метод MMX совершенно неадекватно прогнозирует энтальпии образования алифатических полинитросоединений (рассматривалось 31 соединение), метод AM1 дает большие систематические ошибки, а метод PM3 довольно точен.

Для перехода от стандартной энтальпии образования в газообразной фазе при 298 К к энтальпиям в жидкой или твердой фазе необходимо учитывать энтальпии фазовых переходов (плавления и испарения) при той же температуре [47, с. 359].

В работе [53], исходя из правила Трутона, предложена расчетная формула для оценки энтальпий испарения различных веществ при температуре кипения:

$$\Delta H_{\text{исп}} \approx 88 \cdot T_{\text{кип}}, \quad (1)$$

где  $\Delta H_{\text{исп}}$  – энтальпия испарения, Дж/моль;  $T_{\text{кип}}$  – температура кипения, К.

Для неполярных и слабо полярных соединений ошибка расчета составляет около 5%.

Энтальпию плавления органических веществ можно приближенно определить по формуле Бретшнайдера [53]:

$$\Delta H_{\text{пл}} \approx 56,5 \cdot T_{\text{пл}}, \quad (2)$$

где  $\Delta H_{\text{пл}}$  – энтальпия плавления, Дж/моль;  $T_{\text{пл}}$  – температура плавления, К.

Здесь же приведено соотношение между энтальпиями испарения и плавления для органических соединений:

$$\Delta H_{\text{пл}} \approx 0,356 \cdot \Delta H_{\text{исп}}, \quad (3)$$

Энтальпию плавления органических соединений, содержащих только углерод, водород и кислород можно рассчитать по формуле Гамбилла [54]:

$$\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = 4,95 \cdot 10^{0,00324 \cdot M} \quad (4)$$

где  $\Delta H_{\text{пл}}$  – энтальпия плавления, кал/моль;  $T_{\text{пл}}$  – температура плавления, К;  $M$  – молярная масса, г/моль.

Теплота сгорания имеет важное значение для оценки пожарной опасности веществ, а также является показателем практической ценности топлива. Различают стандартную высшую и низшую теплоты сгорания: если вода, содержащаяся в продуктах сгорания - жидкая, то теплота сгорания высшая ( $Q_{\text{в}}$ ), если – в виде пара, - низшая ( $Q_{\text{н}}$ ).

Низшую теплотворную способность или теплоту сгорания твердых и жидких веществ приближенно можно определить с помощью эмпирической формулы Д.И. Менделеева [51]:

$$Q_{\text{н}} = \alpha C + \beta H + \gamma S - \delta O - \eta W, \quad (5)$$

где  $C$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $W$  – содержание углерода, водорода, серы и влаги в горючем веществе в процентах;  $O$  – сумма кислорода и азота в горючем веществе в процентах;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$  – эмпирические коэффициенты.

С высокой точностью (до 2%) теплоту сгорания сложных органических соединений можно рассчитать по формуле Коновалова-Хандрика [52, с. 99], в которой используются структурные константы для большого числа структурных групп, входящих в органические соединения:

$$-\Delta H_{\text{сг}}^0 = \sum a + 2\beta \sum b, \quad (6)$$

где  $a$  и  $b$  – константы для структурных фрагментов молекул,  $\beta$  – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции горения.

Таким образом, из проанализированных методов определения энтальпий образования, наиболее доступными и точными являются метод Бенсона и полуэмпирические квантово-химические методы РМЗ и РМ5. При грамотном использовании метод Андерсона-Байера-Ватсона, также, довольно точен. Энтальпию сгорания с достаточной точностью можно найти по формуле Коновалова-Хандрика, тогда как формула Д.И. Менделеева не учитывает

энтальпий образования исходных соединений и, как следствие, является очень не точной.

## **1.6. Постановка задачи исследований**

Сведения о пожаровзрывоопасности исследуемых в данной работе веществ на момент постановки задачи полностью отсутствовали (за исключением п-нитроанизола), в связи с чем определение пожаровзрывоопасных характеристик является важной задачей.

Анализ литературных данных показал, что исследование пожаровзрывоопасности органических соединений включает в себя изучение характера термического разложения веществ методами ДТА и ДСК, предварительный расчет основных показателей пожаровзрывоопасности, исследование веществ стандартными экспериментальными методами, согласно ГОСТ [61].

Вещества, содержащие в своей структуре эксплозифорные группы, представляют повышенную опасность при их производстве и переработке, в связи с чем всестороннее изучение их пожаровзрывоопасных и физико-химических характеристик является наиболее важным.

В случае если вещество проявляет себя как склонное к взрывчатому превращению полезно знать кинетические параметры начальной стадии его термораспада, так как расчет параметров взрывного превращения включает в себя данные величины. Также важной характеристикой веществ содержащих эксплозифорные группы является их чувствительность к механическим воздействиям.

## Глава 2. Исследование термического разложения с помощью дифференциально-термического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии

Метод ДТА широко используется при исследовании процессов, сопровождающихся изменением энтальпий химических соединений в широких температурных интервалах. Данным процессам сопутствуют и весовые изменения, являющиеся объектом исследования термогравиметрического анализа. ДТА применяется для точного фиксирования температурных изменений.

ДТА проводился в интервале температур (20-500) °С с целью выяснения общей картины поведения веществ при их нагревании.

Эксперименты проводились на венгерском дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей с микропроцессором. Нагрев веществ осуществлялся со скоростью от 1 до 10 °С в минуту. Для некоторых веществ испытания проводились не только в атмосфере воздуха, но и в инертной атмосфере азота. Запись температуры (Т) осуществлялась автоматически с точностью  $\pm 1$  °С. В качестве эталонного вещества брали порошок оксида алюминия.

Проводилась одновременная регистрация тепловых эффектов (DTA), убыли массы (TG) и производной изменения массы (DTG). Точность взвешивания образца составляла  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  г. Точность определения убыли массы составляла  $\pm (0,2-0,5)$  %.

Измерение Т и DTA осуществлялось при помощи Pt-Pt-Rn термопар.

Для всех дериватограмм экзотермический эффект отображается пиком вверх, а эндотермический – пиком вниз.

Схематическое устройство дериватографа показано на рис. 2.1. Прибор включает три основные части:

1. термоаналитический измерительный блок;
2. блок питания и электронная схема регулирования нагрева;
3. микропроцессорный блок, дополненный перифериями.



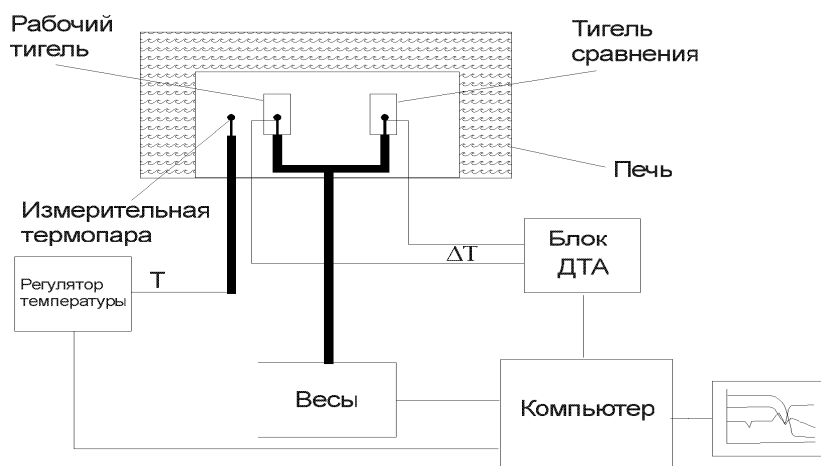


Рис. 2.1. Схематическое устройство дериватографа.

Для того чтобы определить величину теплового эффекта экзотермического или эндотермического пика сравнивают площади соответствующих пиков с площадями пиков веществ с известными величинами теплот фазовых переходов (стандартное вещество). Если интервал температур невелик (50-100 К) то, справедливо следующее соотношение [55]:

$$H' = H'' \cdot \left( \frac{h'' \cdot S'}{h' \cdot S''} \right) \quad (7)$$

где  $H'$  и  $H''$  - теплота реакций исследуемого и стандартного вещества в кДж/кг;  $h'$  и  $h''$  - навески исследуемого и стандартного вещества в кг;  $S'$  и  $S''$  - площади пиков, соответствующие тепловым эффектам веществ.

Метод ДСК – более современный вид термического анализа. При этом происходит непрерывная регистрация разности теплового потока от образца и эталона или к образцу и эталону как функции температуры или времени при нагревании образцов.

Метод ДСК обладает высокой точностью результатов. Согласно этому методу образец и эталон подвергаются нагреву или охлаждению с одинаковой скоростью, причём их температуры поддерживаются одинаковыми. Если при этом в образце не происходит поглощения или выделения тепла, то термограмма предстает в виде прямой (базисной) линии, которая параллельна оси температуры. Если в каком-либо процессе происходит поглощение или выделение тепла, тепловое равновесие нарушается. Устройство, которое

обеспечивает поддержание равновесия, срабатывает и меняет режим нагрева или эталона, или образца. Тепловой поток, который поступает для восстановления равновесия, отображается в виде отдельного пика.

С помощью этого метода можно получить температурные характеристики образцов, энтальпии (плавления, кристаллизации, стеклования и др.), термодинамические характеристики, кинетические данные, сведения о химическом составе, чистоте, термостабильности различных материалов и т.д. ДСК широко используется для исследований химических соединений, полимерных и композитных материалов в различных отраслях науки и промышленности.

Метод оказался незаменим при определении пожаровзрывоопасных характеристик веществ и экспертизе пожаров.

В исследовании был использован прибор фирмы NETZSCH для синхронного анализа ТГ/ДСК NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (рис. 2.2), который позволяет измерять изменения массы и тепловых эффектов при температуре до 2000 °С. Прибор имеет следующие характеристики: скорость нагрева и охлаждения 0,001 – 50 °С/мин; максимальная масса образца – 35 г; разрешение ТГ – 1 мкг; разрешение ДСК <1 мкВ. Калибровку прибора осуществляли по теплоте и температуре плавления  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Систематическая ошибка калибровки составила 0,2 °С по температуре и 2% по теплоте.

Преимущества метода ДСК состоят в том, что имеется возможность применения разнообразных сенсоров, широкого ассортимента тиглей, задания разнообразных термогравиметрических режимов, анализа неомогенных материалов. При использовании данного метода легко заменяются держатели образцов. Процесс исследования образца автоматизирован, система совместима с программным обеспечением персональных компьютеров.



Рис. 2.2. STA 449 F3 Jupiter прибор синхронного термического анализа ("NETZSCH", Германия)

Для всех веществ процессы связанные с эндотермическим эффектом без потери массы интерпретировались как плавление, что находится в соответствии с паспортными данными, а эндотермические эффекты с потерей массы интерпретировались либо как испарение влаги и примесей, либо как испарение самого вещества, в зависимости от температурного диапазона.

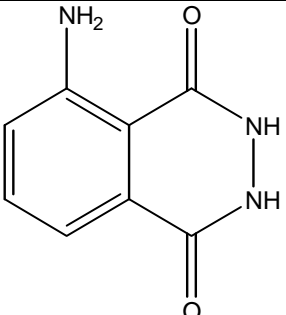
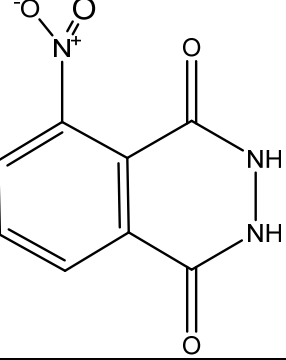
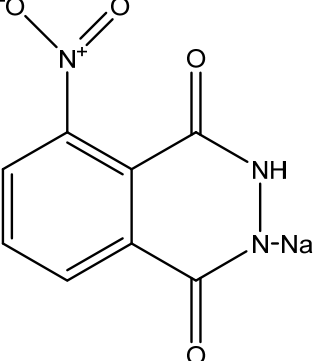
Между собой количественно (по площади пика) можно сравнивать только дериватограммы, приведенные для одного и того же вещества, так как для разных веществ выбирался разный масштаб ДТА кривых.

Все полученные кривые находятся в согласии с основными закономерностями методов ДТА и ДСК, опубликованными в работе [55].

### **2.1. Термическое разложение люминола и его нитропроизводных**

В данном разделе рассмотрено термическое разложение люминола, НДФД и Na-НДФД, характеристики которых приведены в таблице 2.1.

Характеристики люминола, НДФД и Na-НДФД

№	Вещество	Структурная формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	Пожаро-взрывоопасные характеристики
1	Люминол $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$		-	-	-
2	НДФД $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$		315 - 316	-	Плавится с разложением
3	Na-НДФД $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_3\text{NaO}_4$		-	-	-

Исследование люминола проводилось на дериватографе в атмосфере воздуха (скорости нагрева 5 и 10 °С/мин) и в атмосфере азота (скорость нагрева 5 °С/мин). Масса навесок для испытаний составляла 50 мг. Полученные дериватограммы представлены на рис. 2.3.

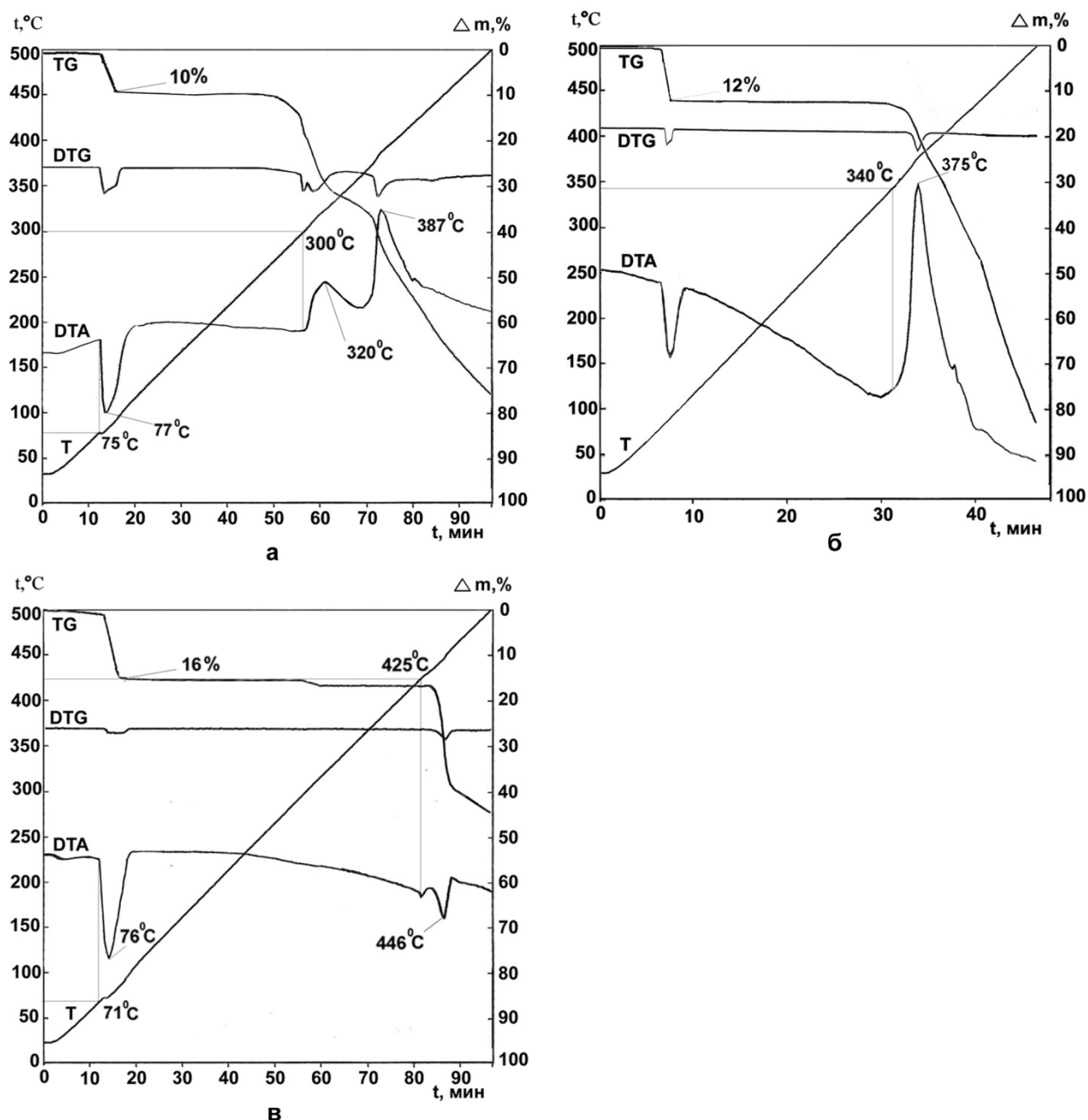


Рис. 2.3. Дериватограммы люминола: а) атмосфера воздуха (5 °С/мин); б) атмосфера воздуха (10 °С/мин); в) атмосфера азота (5 °С/мин)

При температуре 71 - 75 °С для люминола характерен эндотермический эффект с потерей массы около 10-16 %. Связано это, в основном, с испарением влаги. Нагрев вещества в атмосфере воздуха со скоростью 5 °С/мин сопровождается двумя, частично перекрывающимися экзотермическими пиками, максимумы которых приходятся на 320 и 387 °С. Каждому пику соответствует увеличение скорости потери массы, что свидетельствует о многостадийном процессе термоокисления в данном температурном диапазоне.

При скорости нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  два пика сливаются в один с максимумом при  $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Итоговая потеря массы при нагреве на воздухе составляет 70-75 %.

В атмосфере азота картина иная. Экзотермических эффектов нет вовсе, есть небольшой эндотермический пик при  $446\text{ }^{\circ}\text{C}$ , разложение вещества начинается при  $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ , потеря массы составляет 45 %. Высокие температуры разложения в инертной атмосфере (более  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) характерны для большинства органических соединений, не содержащих эксплозифорные группы, каким и является люминол. Во всех испытаниях для люминола характерно обугливание и вспенивание образца. Отсутствие следов разложения до  $425\text{ }^{\circ}\text{C}$  в атмосфере азота подтверждает то, что на воздухе преимущественно протекают процессы термоокисления, а не термораспада.

Дериватограммы НДСД (рис. 2.4) также снимались в атмосфере воздуха (скорости нагрева 2, 5 и  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ) и в атмосфере азота (скорость нагрева  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ). Масса навесок составляла 50 мг.

Вид кривых для всех четырех испытаний в целом совпадает. При температурах  $314 - 323\text{ }^{\circ}\text{C}$  начинается интенсивное экзотермическое разложение НДСД, которому, как правило, предшествует небольшой эндотермический эффект плавления. То, что НДСД плавится с разложением, согласуется с паспортными данными. Важно, что разложение протекает очень интенсивно даже в инертной атмосфере. На дериватограмме, снятой в атмосфере азота, температура начала разложения и температура пика немного смещены в область более низких температур (сравниваются дериватограммы снятые при одинаковой скорости нагрева –  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). При этом эндотермический эффект плавления проявиться не успевает. Подобное смещение пиков влево можно объяснить применением динамической атмосферы (в нашем случае динамической атмосферой является атмосфера азота, тогда как атмосфера воздуха – статическая), что подробно описывается в монографии [55, стр. 165]. На воздухе происходит практически полная потеря массы, а в атмосфере азота она составляет 83 %.

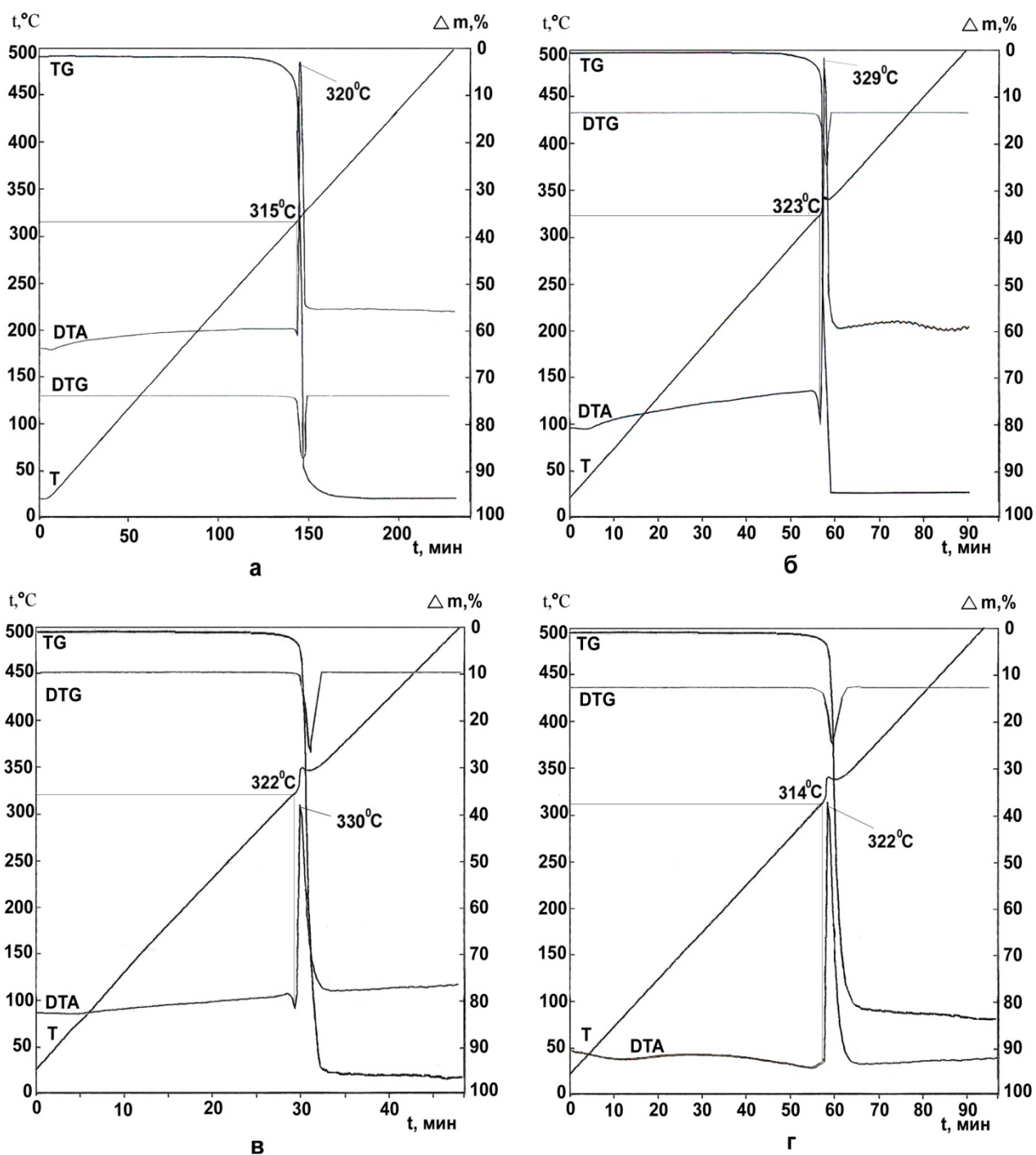


Рис. 2.4. Дериватограммы НДФД: а) атмосфера воздуха ( $2 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ ); б) атмосфера воздуха ( $5 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ ); в) атмосфера воздуха ( $10 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ ); г) атмосфера азота ( $5 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ )

На рис. 2.5 приведены дериватограммы Na-НДФД в атмосфере воздуха ( $5$  и  $10 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) и атмосфере азота ( $5 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Масса навесок составляла  $50 \text{ мг}$ .

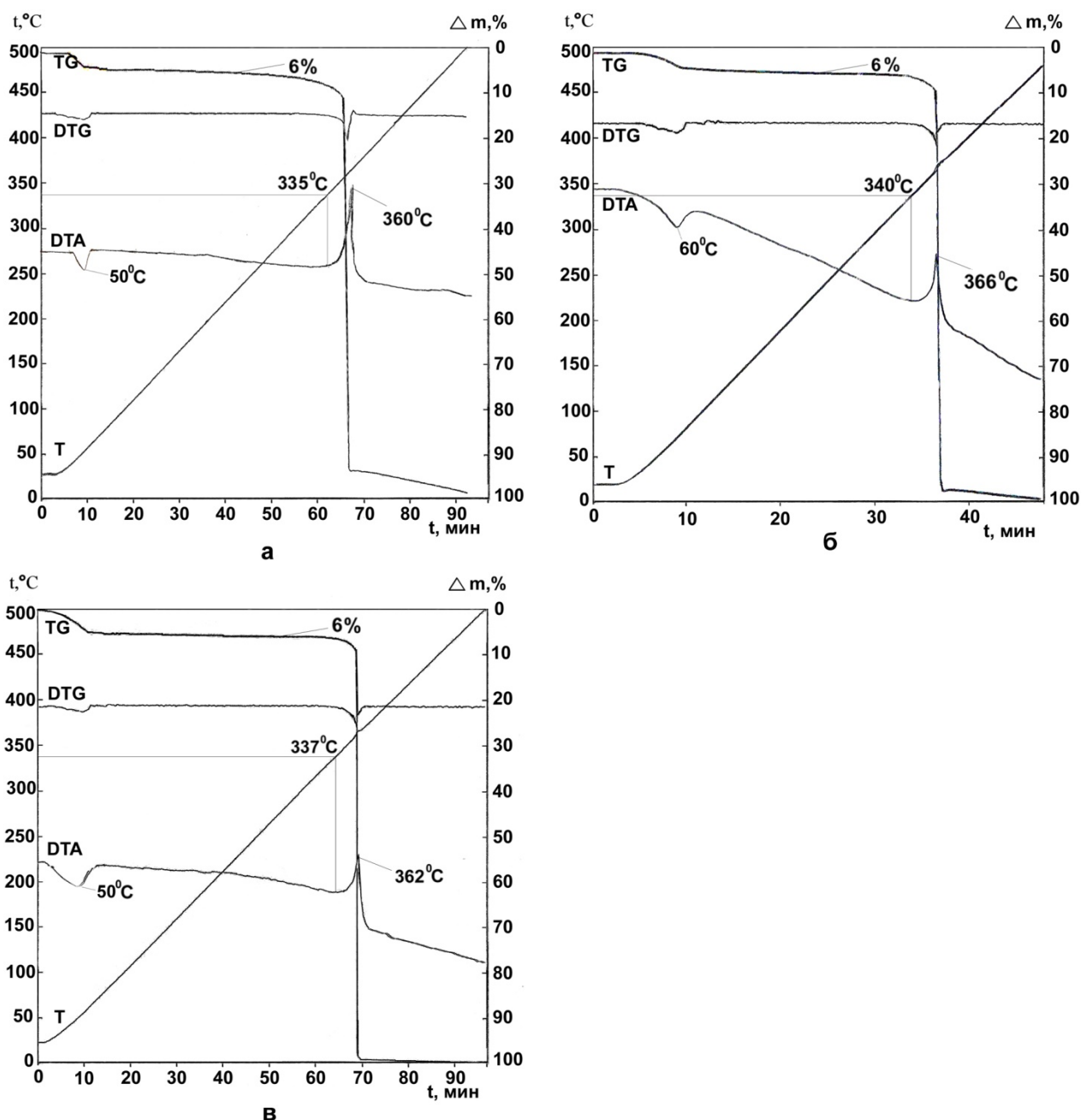


Рис. 2.5. Дериватограммы Na-НДФД: а) атмосфера воздуха (5 °С/мин); б) атмосфера воздуха (10 °С/мин); в) атмосфера азота (5 °С/мин)

В начале нагрев вещества сопровождается эндоэффектами с минимумами при 50-60 °С/мин, возникающими из-за испарения влаги (6 масс. %). Дальнейший нагрев в атмосферах воздуха и азота приводит к резким экзотермическим пикам с максимумами при 360 – 366 °С, которые сопровождаются полной потерей массы. Во всех испытаниях разложение сопровождалось резким звуковым эффектом (хлопком). Тигли после испытаний не содержали следов ни вещества, ни сажи.



В связи с тем, что площади пиков экзотермических эффектов Na-НДФД оказались гораздо меньше площади пиков НДФД, хотя первому сопутствуют даже хлопки, высказано предположение, что в связи с большей скоростью разложения и интенсивностью газообразования Na-НДФД продукты реакции и часть еще не разложившегося вещества выбрасываются избыточным давлением газов из тигля, что препятствует достоверной фиксации теплового эффекта.

Для подтверждения данного предположения были сняты дериватограммы Na-НДФД, разбавленного оксидом алюминия (рис. 2.6). Скорость нагрева - 5°С/мин. Масса смеси для всех испытаний составляла 50 мг, а содержание соли составляло 50, 25, 17 и 10 масс. %.

Для 50 масс. % образца площадь пика не увеличилась, потеря массы составила 100 %, так как оксид алюминия был выброшен из тигля. 25 масс. % образец имеет уже больший экзотермический пик, но потеря массы составляет 60 %, что также говорит о том, что часть оксида алюминия была выброшена из тигля. Потеря массы соответствует массовому содержанию соли для 17 и 10 масс. % образцов, а площади пиков здесь намного больше (причем площадь пиков уменьшается с понижением концентрации, как и должно быть) что подтверждает выдвинутое предположение.

Для определения величины тепловых эффектов разложения данных соединений при температурах 300 - 400 °С по формуле (7) бралось значение теплоты плавления дихромата калия, которое составляет около 121,0 кДж/кг при температуре около 397 °С [55]. Кривые ДТА дихромата калия (рис. 2.7) получены в атмосфере воздуха при скорости нагрева 5 °С/мин, масса навески составляла 50 мг. Площади экзотермических и эндотермических пиков кривой ДТА, определяли с помощью специального программного обеспечения ЭВМ дериватографа.

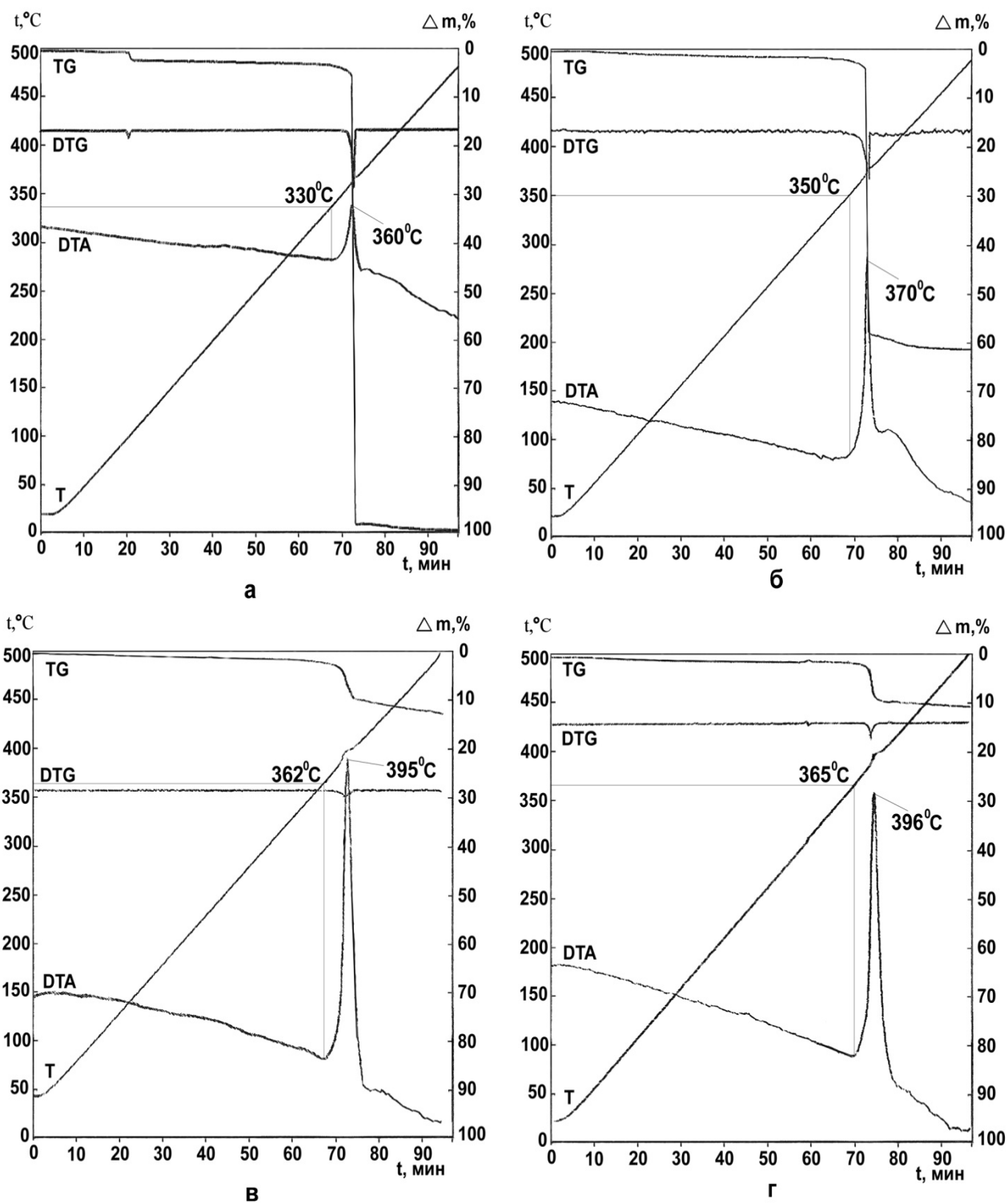


Рис. 2.6. Дериватограммы Na-НДФД, разбавленного оксидом алюминия, атмосфера воздуха, скорость нагрева 5 °С/мин; а) 50 масс. % соли; б) 25 масс. % соли; в) 17 масс. % соли; г) 10 масс. % соли

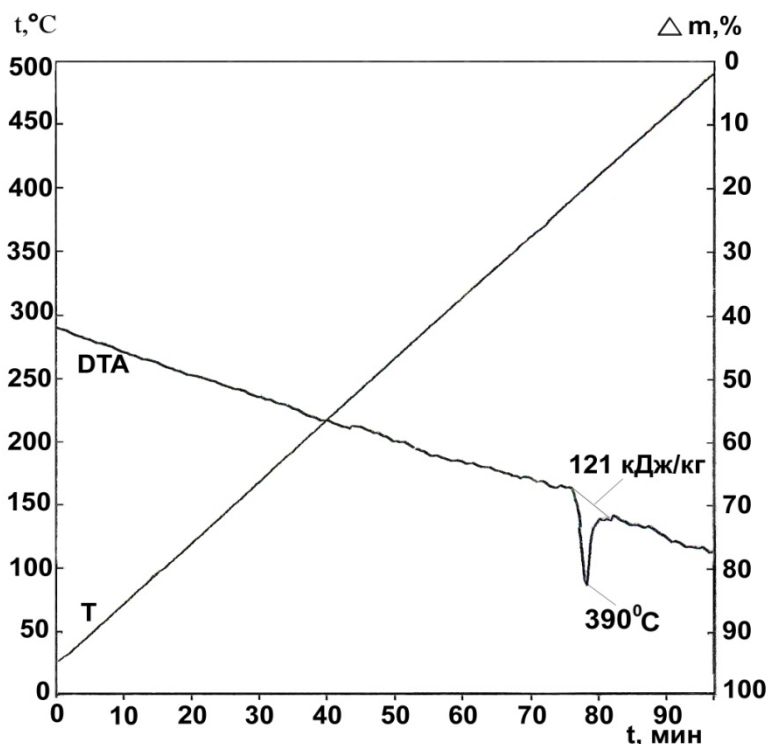


Рис. 2.7. Дериватограмма  $K_2Cr_2O_7$ , скорость нагрева  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

Тепловые эффекты, представленные в таблице 2.2 получены по дериватограммам люминола, НДФД и Na-НДФД (17 и 10 масс. %), снятым в атмосфере воздуха со скоростью нагрева  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Таблица 2.2

Расшифровка дериватограмм люминола, НДФД и Na-НДФД, снятых в атмосфере воздуха, скорость нагрева  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

Вещество	Температура начала эффекта, $^\circ\text{C}$	$\Delta H$ эффекта, кДж/кг (кДж/моль)	Убыль массы образца, %
Люминол	-экзо, 300	1976 (350)	50
НДФД	-экзо, 323	2611 (541)	95
Na-НДФД (17 масс. %)	-экзо, 362	4320 (989)	14
Na-НДФД (10 масс. %)	-экзо, 365	4450 (1019)	10

В связи с тем, что дериватографические исследования показали повышенную опасность Na-НДФД (большой тепловой эффект, сопровождаемый резкой потерей массы и хлопком), он был исследован также методом ДСК при разных скоростях нагрева. Образцы были разбавлены

порошком  $Al_2O_3$  в соотношении 1:9. Масса навески составляла (10,8 – 43,4) мг, атмосфера исследования - воздух. Кривые ДСК и ТГ при разных скоростях нагрева приведены на рис. 2.8 – 2.10.

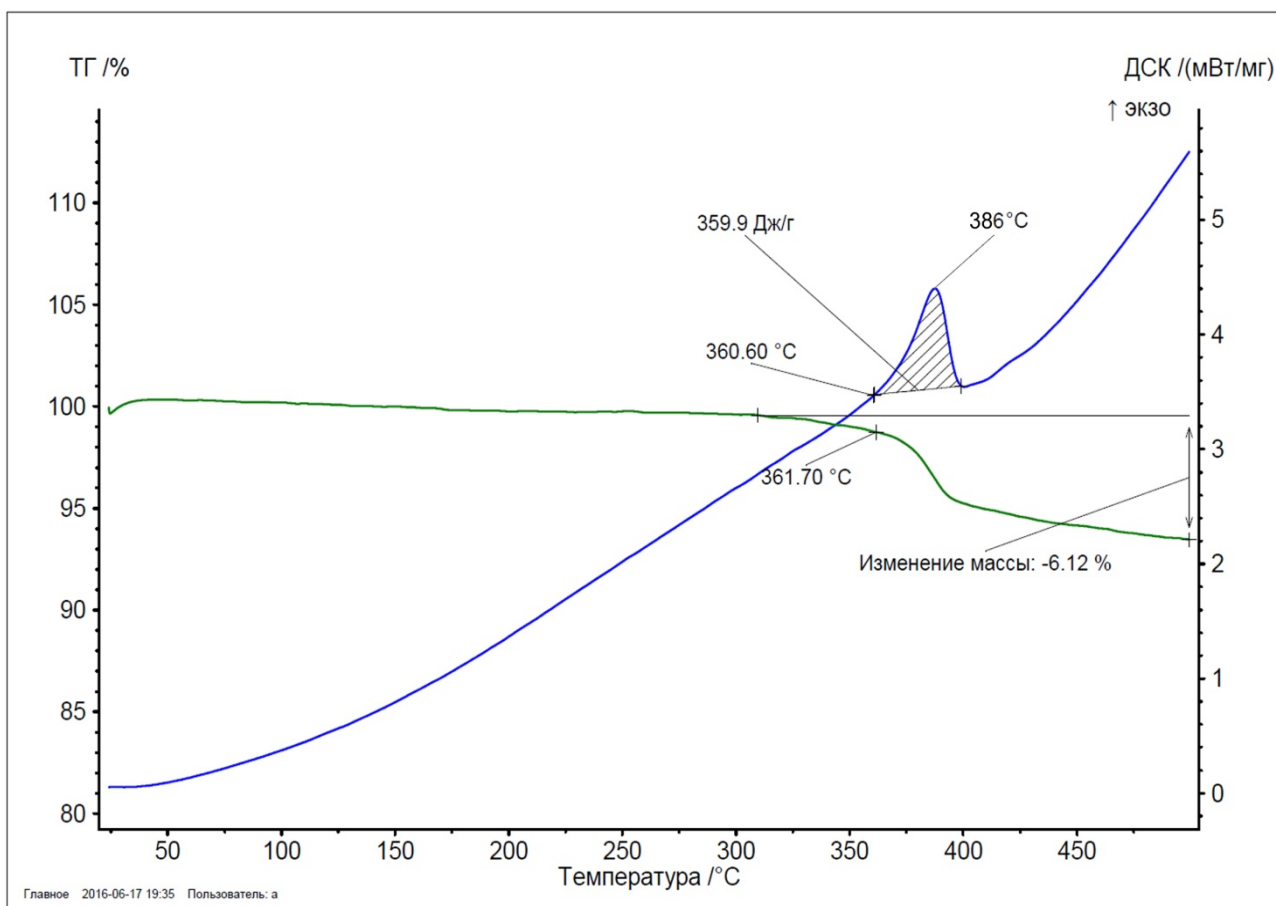


Рис. 2.8. Кривые ДСК и ТГ Na-НДФД (10 масс. %), атмосфера воздуха, скорость нагрева  $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Вид кривых в целом совпадает с кривыми, полученными на дериватографе. Тепловые эффекты, приведенные на термограммах (359,9 и 399,8 Дж/г), определены для разбавленного Na-НДФД (10 масс. %). Для расчета тепловых эффектов чистого Na-НДФД данные значения увеличивались в 10 раз. Полученные в результате этого тепловые эффекты (3599 и 3998 кДж/кг) согласуются с найденными по ДТА кривым.

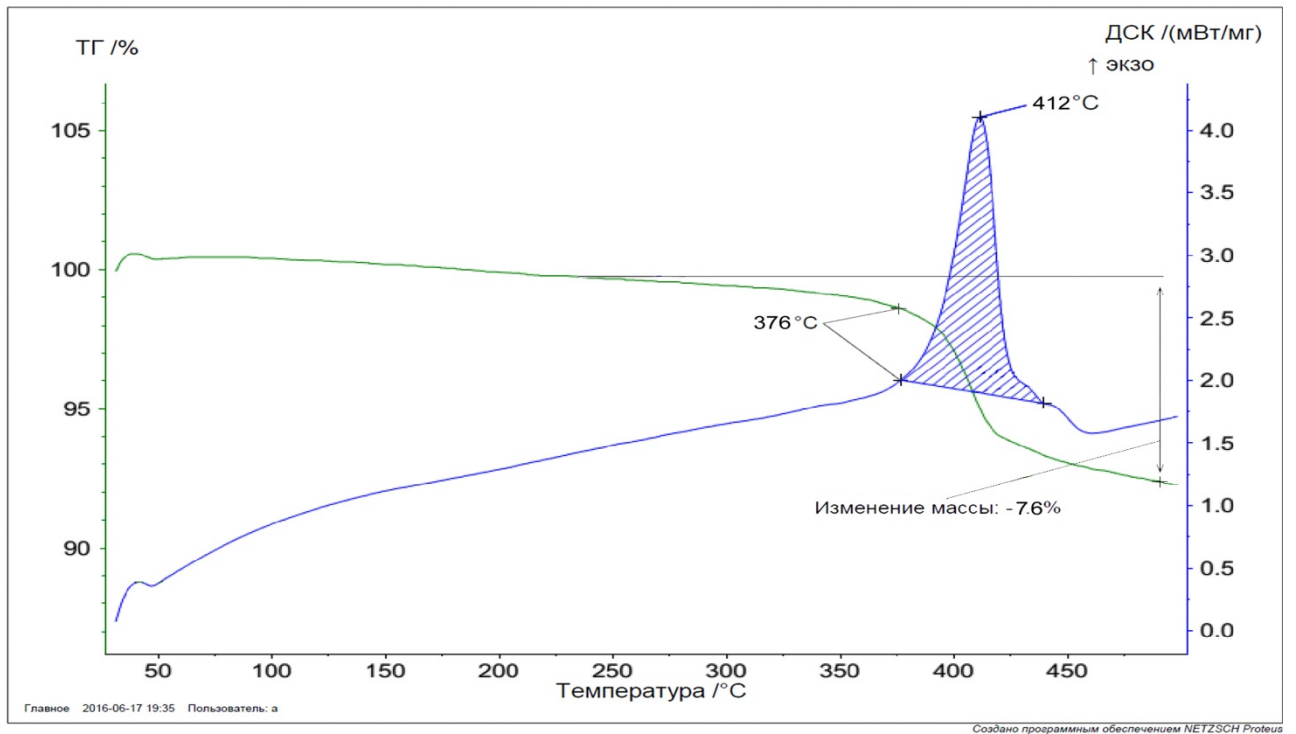


Рис. 2.9. Кривые ДСК и ТГ Na-НДФД (10 масс. %), атмосфера воздуха, скорость нагрева 10 °С/мин

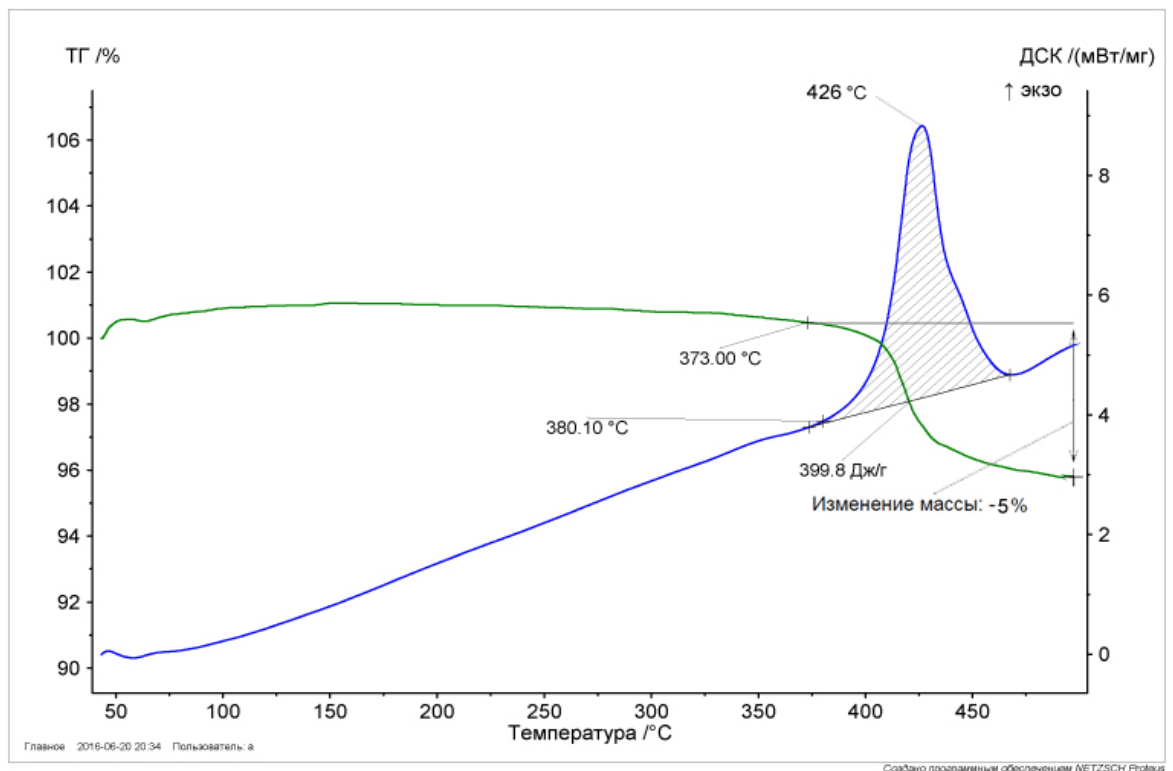


Рис. 2.10. Кривые ДСК и ТГ Na-НДФД (10 масс. %), атмосфера воздуха, скорость нагрева 20 °С/мин

В таблице 2.3 представлены температурные характеристики, полученные для веществ методами ДТА и ДСК, такие как температура начала интенсивной убыли массы ( $t_{н.уб.}$ ), температура начала экзотермического разложения ( $t_{н.экз.р.}$ ), температура максимума пика экзотермического разложения ( $t_{маx.экз. р.}$ ), потеря массы, соответствующая первому экзотермическому пику ( $\Delta m_{экз.эф.}$ ).

Таблица 2.3

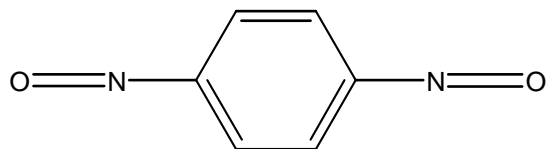
## Температурные характеристики люминола и его нитропроизводных

№	Вещество	Скорость нагрева, °С/мин		Атмосфера воздуха				Атмосфера азота			
				$t_{н.уб.}$ , °С	$t_{н.экз.р.}$ , °С	$t_{маx.экз. р.}$ , °С	$\Delta m_{экз.эф.}$ , %	$t_{н.уб.}$ , °С	$t_{н.экз.р.}$ , °С	$t_{маx.экз. р.}$ , °С	$\Delta m_{экз.эф.}$ , %
1	Люминол	5		295	300	320, 387	23	430	446	450	23
		10		340	340	375	35	ДТА не проводился			
2	НДФД $t_{пл} = 315$ °С (ДТА)	2		312	315	320	90	ДТА не проводился			
		5		318	323	329	95	314	314	322	78
		10		322	322	330	93	ДТА не проводился			
3	Na-НДФД (ДТА)	5		335	335	360	85	337	337	362	94
		10		340	340	366	91	ДТА не проводился			
4	Na-НДФД разб. $Al_2O_3$ (ДТА)	50 %	5	330	330	360	95	ДТА не проводился			
		25 %		350	350	370	58	-    -			
		17 %		362	362	395	8	-    -			
		10 %		365	365	396	8	-    -			
5	Na-НДФД 10 масс. % (ДСК)	2,5		360	360	386	6,1	ДСК не проводилась			
		10		376	376	412	7,6	-    -			
		20		373	380	426	5	-    -			

Исследования методами ДТА и ДСК показали, что для люминола на воздухе характерны в основном процессы термоокисления, тогда как у НДФД и Na-НДФД происходит интенсивный термораспад, о чем свидетельствуют резкие экзотермические пики в атмосфере азота, аналогичные пикам в атмосфере воздуха (рис. 2.4 - 2.5).

## 2.2. Термическое разложение 1,4-динитробензола

п-Динитробензол не имеет температур плавления и кипения, при нагревании в вакууме возгоняется. Для него характерна следующая структурная формула:



Исследование п-динитробензола проводилось на дериватографе в атмосфере воздуха (скорости нагрева 5 и 10 °С/мин) и в атмосфере азота (скорость нагрева 5 °С/мин). Масса навесок составляла 25 мг. Полученные дериватограммы изображены на рис. 2.11.

При температурах 150 - 186 °С начинается интенсивное экзотермическое разложение п-динитробензола. В атмосфере воздуха наблюдаются резкие экзотермические пики с максимумами при 182 и 204 °С, сопровождаемые практически полной потерей массы и хлопком. В атмосфере азота экзотермический пик (максимум при 189 °С) меньшей интенсивности, разложение не сопровождается хлопком, потеря массы при достижении 200 °С составляет ~ 50 %. Также наблюдается небольшой экзотермический пик с максимумом при 274 °С. Итоговая потеря массы составляет 75 %. Как видно из дериватограмм важную роль при разложении п-динитробензола играет окислительная атмосфера.

Для подробного изучения термического разложения и более достоверного определения тепловых эффектов (тот же принцип, что и с Na-НДФД) были сняты дериватограммы разбавленного п-динитробензола при разных скоростях нагрева (рис. 2.12). Масса навесок для испытаний составляла 50 мг, массовая доля вещества – 50 %.

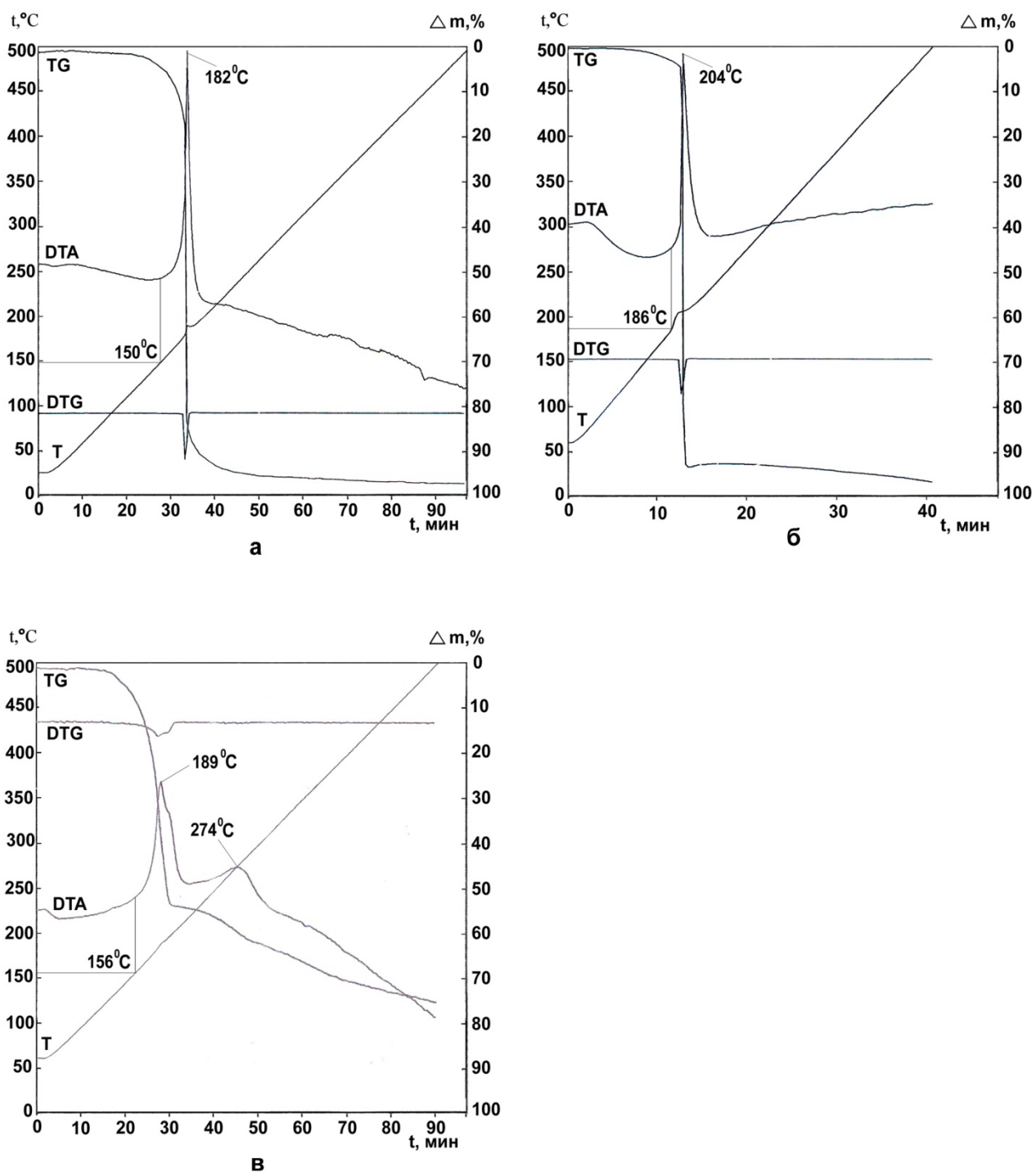


Рис. 2.11. Дериватограммы п-динитробензола, масса образцов – 25 мг;  
а) атмосфера воздуха (5 °С/мин); б) атмосфера воздуха (10 °С/мин);  
в) атмосфера азота (5 °С/мин)





увеличивалась вдвое, так как образцы разбавлены оксидом алюминия в соотношении 1:1). Дериватограмма, полученная при 10 °С/мин, выбивается из общей закономерности и больше похожа на дериватограммы не разбавленного п-динитрозобензола. На ней виден один резкий экзотермический эффект с резкой потерей массы до 68 % п-динитрозобензола.

Массовая доля нитрогрупп в п-динитрозобензоле составляет 44 %. Разложение п-динитрозобензола начинается с двух, следующих друг за другом экзотермических пиков (рис.2.12 а, б), которым соответствует ~ 42 % потери массы в пересчете на чистый образец. Возможно, что каждый экзотермический пик связан с реакциями, протекающими с участием одной нитрогруппы.

Дальнейшее разложение и термоокисление промежуточных продуктов распада протекает с небольшим экзотермическим эффектом (274 и 287 °С) и практически полной потерей массы всего п-динитрозобензола при нагреве до 500 °С. Площадь этого экзоэффекта уменьшается с понижением скорости нагрева и при скорости 1 °С/мин исчезает вовсе, что согласуется с поведением ДТА кривых описанным в литературе [55].

Для определения величины тепловых эффектов разложения при температурах 150 - 200 °С по формуле (7) использована величина фазового перехода  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при 169 °С, составляющая 80 кДж/кг [56]. Кривые ДТА аммиачной селитры (рис. 2.13) получены в атмосфере воздуха при скоростях нагрева 2 и 5 °С/мин, масса навесок составляла 50 мг, а разбавление оксидом алюминия - 50 %. Площади экзотермических и эндотермических пиков кривой ДТА, определяли с помощью специального программного обеспечения ЭВМ дериватографа.

Для расчета брались дериватограммы разбавленного п-динитрозобензола при соответствующих скоростях нагрева (2 и 5 °С/мин на рис. 2.12). В обоих случаях получились близкие результаты, а среднее значение теплового эффекта разложения (пики при 156 – 225 °С) составило 1415 кДж/кг (192,6 кДж/моль).

При разложении в атмосфере азота (пик при 156 – 210 °С) тепловой эффект составил 738 кДж/кг (100,5 кДж/моль).

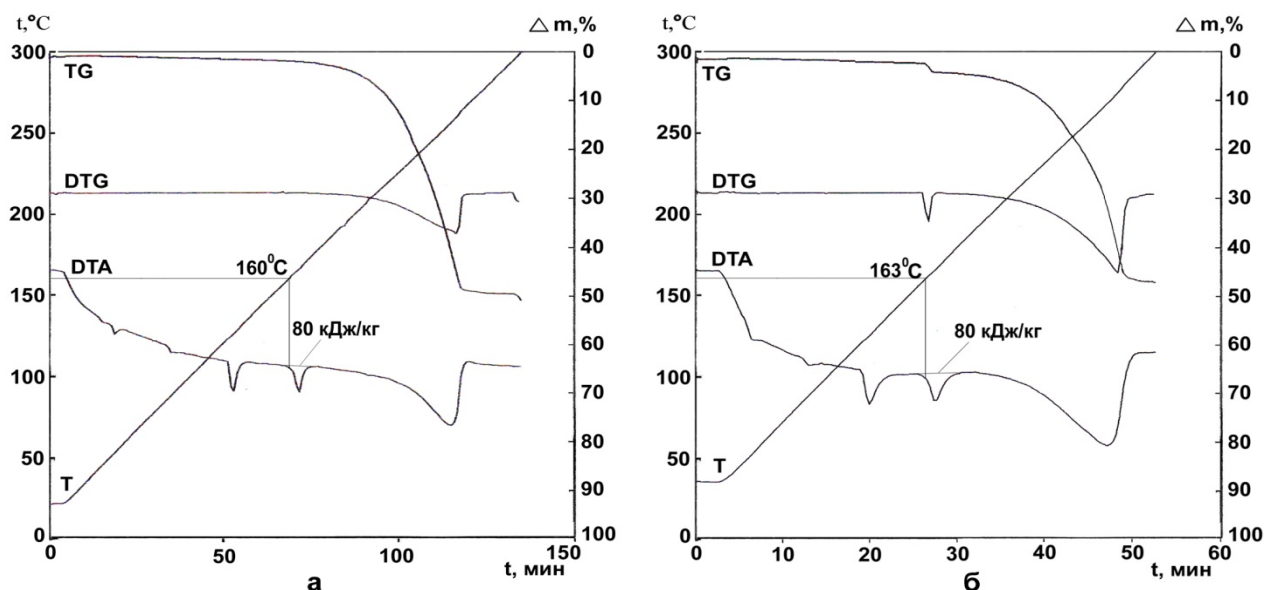


Рис. 2.13. Дериватограммы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , разбавленного оксидом алюминия (50 масс. %), атмосфера воздуха, скорости нагрева: а) 2 °С/мин; б) 5 °С/мин

В таблице 2.4 представлены температурные характеристики, полученные для п-динитробензола с помощью ДТА.

Таблица 2.4

Температурные характеристики п-динитробензола, полученные по дериватограммам

Массовое содержание вещества в смеси с $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	Скорость нагрева, °С/мин	Атмосфера воздуха				Атмосфера азота			
		$t_{\text{н.уб.}}$ , °С	$t_{\text{н.экз.р.}}$ , °С	$t_{\text{макс.экз.р.}}$ , °С	$\Delta m_{\text{экз.эф.}}$ , %	$t_{\text{н.уб.}}$ , °С	$t_{\text{н.экз.р.}}$ , °С	$t_{\text{макс.экз.р.}}$ , °С	$\Delta m_{\text{экз.эф.}}$ , %
100	5	145	150	182	87	145	156	189, 274	50
	10	186	186	204	90	ДТА не проводился			
50	1	156	156	175, 196	10, 10*	ДТА не проводился			
	2	158	158	181, 200, 274	12, 10*	-    -			
	5	156	156	190, 208, 287	14, 7*	-    -			
	10	173	173	194	30	-    -			

\* - потеря массы, соответствующая второму экзотермическому пику

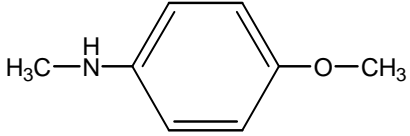
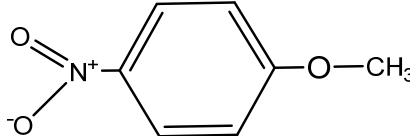
Экзотермический пик п-динитрозобензола в атмосфере азота начинается примерно при той же температуре, что и в атмосфере воздуха, но интенсивность его заметно ниже. Значит, в инертной атмосфере для вещества характерны процессы экзотермического разложения, а в окислительной – как процессы экзотермического разложения, так и процессы термоокисления. Причем влияние термоокисления существенно, о чем говорит увеличение интенсивности пика и наличие хлопка в атмосфере воздуха при проведении испытаний на дериватографе.

### 2.3. Термическое разложение N-метил-п-аниидина и его нитропроизводного

В данном разделе описано термическое разложение N-метил-п-аниидина и п-нитроанизола, характеристики которых приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5

Характеристики N-метил-п-аниидина и п-нитроанизола

№	Вещество	Структурная формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	Пожаро-взрывоопасные характеристики
1	N – метил – п–аниидин $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$		21-23	-	-
2	п-нитроанизол $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$		54	260	$t_{всп} = 117 ^\circ\text{C}$ , $t_{сам} = 450 ^\circ\text{C}$

Исследование N-метил-п-аниидина проводилось на дериватографе только в атмосфере воздуха (скорости нагрева 5 и 10  $^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Масса навесок составляла 50 мг. Дериватограммы изображены на рис. 2.14.

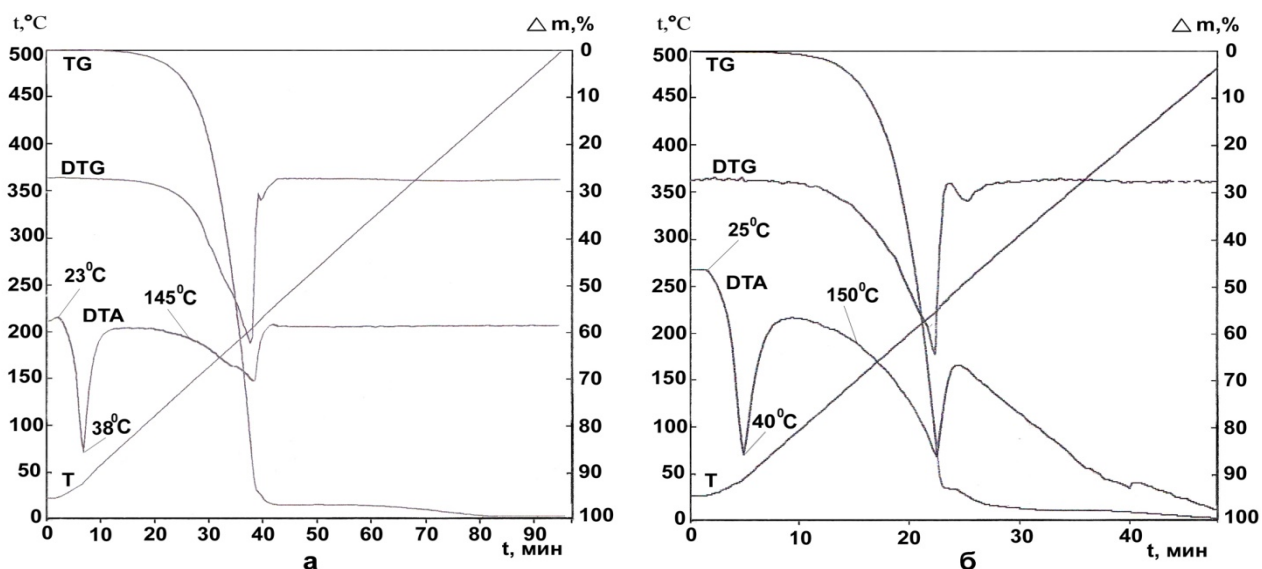


Рис. 2.14. Дериватограммы N-метил-п-анизидина, атмосфера воздуха, скорости нагрева: а) 5 °С/мин; б) 10 °С/мин

Вид кривых на двух дериватограммах совпадает. Имеется только два эндотермических пика. Первый, без потери массы, связан с плавлением вещества (максимумы пиков при 38 - 40 °С). Температура плавления N-метил-п-анизидина по паспортным данным составляет 21 – 23 °С. Согласно [57] температура плавления наиболее точно определяется по минимуму пика, однако в данном случае, точнее ее характеризует температура начала эндотермического пика составляющая 23 – 25 °С. Второй пик (начало при 145 - 150 °С) связан с испарением вещества, сопровождаемым полной потерей массы. Вещество практически полностью испаряется при достижении ~ 230 °С. Отсутствие следов разложения в тиглях после проведения эксперимента также подтверждает, что основным процессом является испарение.

Исследование п-нитроанизола проводилось на дериватографе тоже только в атмосфере воздуха. Масса навесок составляла 50 мг. При нагреве со скоростями 5 и 10 °С/мин вид кривых аналогичен кривым N-метил-п-анизидина. Тепловой эффект связанный с плавлением начинается при 46 - 50 °С и достигает минимума при 58 – 60 °С что соответствует паспортным данным (54 °С). При этом температура плавления находится между началом и минимумом пика. Так как вещество содержит в структуре нитрогруппу,

интересно было добиться его экзотермического разложения. Для этого производился нагрев со скоростью  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в закрытом коническом тигле с плотно притертой крышечкой, затрудняющей испарение вещества. Температура начала испарения значительно увеличилась и стала соответствовать температуре кипения вещества ( $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), однако выраженного экзотермического эффекта снова нет. При поднятии печи наблюдался бурый газ, свидетельствующий о частичном разложении п-нитроанизола. Дериватограммы приведены на рис. 2.15. Аналогичные результаты были получены при использовании тиглей лабиринтного типа.

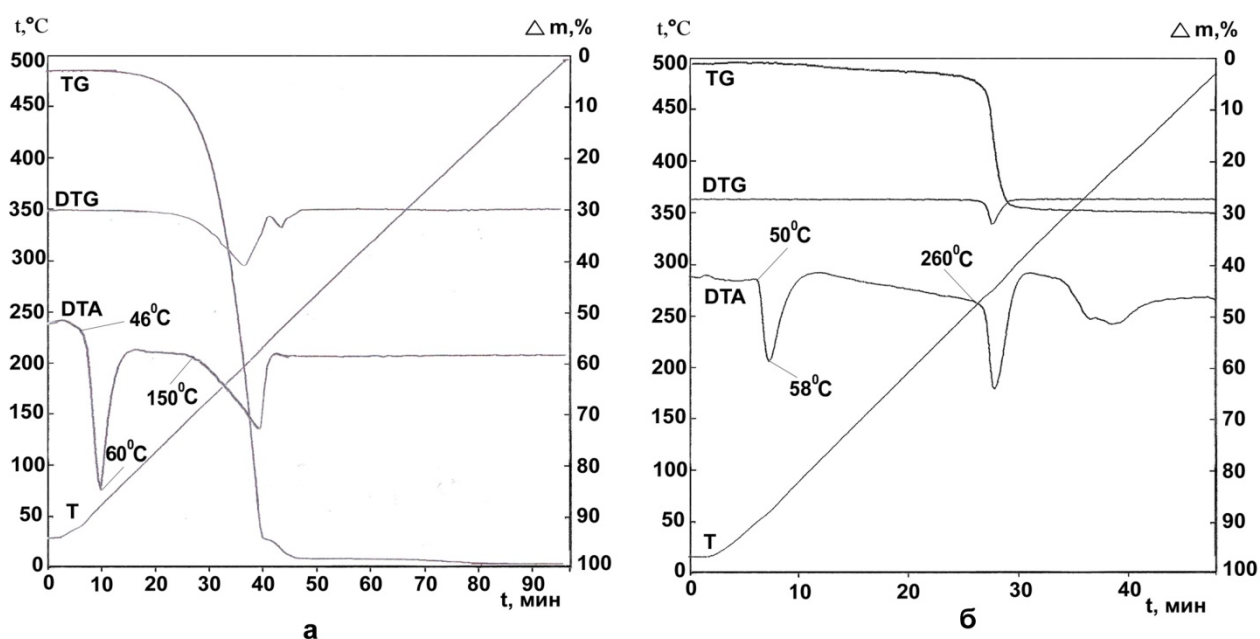


Рис. 2.15. Дериватограммы п-нитроанизола, атмосфера воздуха, скорости нагрева: а)  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ; б)  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , закрытый тигель, разбавление оксидом алюминия 70 масс. %

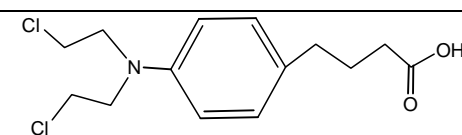
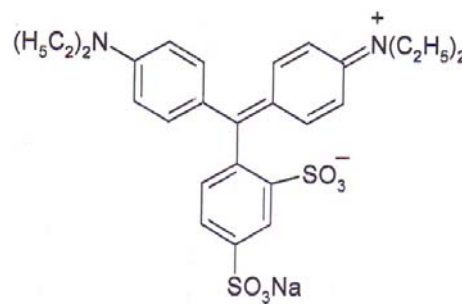
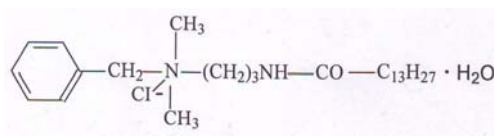
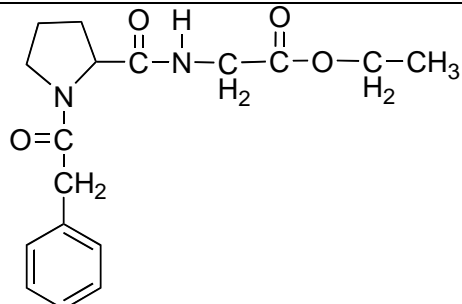
Исследования показали, что для N-метил-п-анизидина и п-нитроанизола в условиях незатрудненного испарения отсутствует экзотермическое разложение до температуры  $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Эксперимент в закрытых тиглях с п-нитроанизолом показал, что он является термостойким соединением и при нагревании до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  основным процессом так же остается испарение, а не разложение вещества.

## 2.4. Термическое разложение веществ, не содержащих explosiforные группы

Здесь рассмотрено термическое разложение хлорамбуцила, лимфотеста, миристамеда, ноопепта и его гранулята, характеристики которых приведены в таблице 2.6. Хлорамбуцил и лимфотест исследовались методами ДТА, остальные три вещества – методами ДСК.

Таблица 2.6

Характеристики веществ без explosiforных групп

№	Вещество	Структурная формула	$t_{пл},$ °C	$t_{кип},$ °C	Пожаро- взрывоопасные характеристики
1	Хлорамбуцил $C_{14}H_{19}Cl_2NO_2$		67	-	-
2	Лимфотест $C_{27}H_{31}N_2NaO_6S_2$		-	-	-
3	Миристамед $C_{26}H_{47}ClN_2O \cdot H_2O$		52- 95	-	-
4	Ноопепт $C_{17}H_{22}N_2O_4$		95- 98	-	-

Хлорамбуцил нагревали со скоростью 10 °C/мин в атмосфере воздуха и в атмосфере азота. Масса навесок составляла 50 мг. Полученные кривые представлены на рис. 2.16.

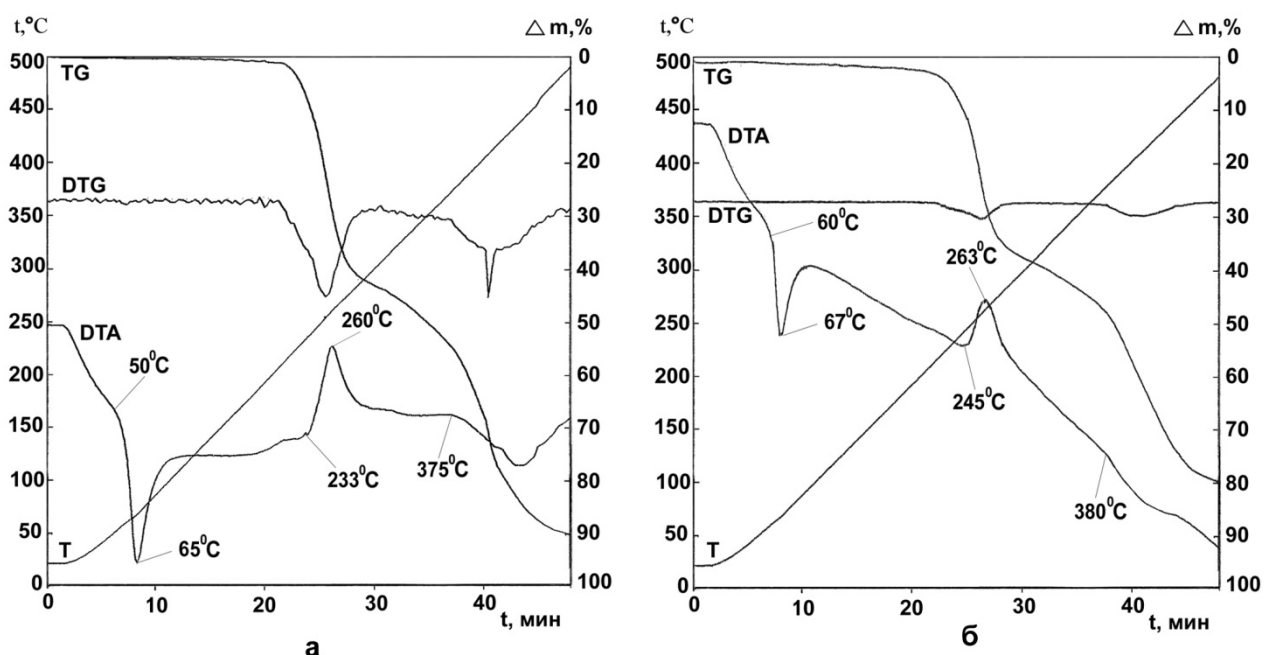


Рис. 2.16. Дериватограммы хлорамбуцила, скорость нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ; а) атмосфера воздуха; б) атмосфера азота

Вид кривых в атмосфере воздуха и азота в целом совпадает. Первый эндотермический эффект имеет минимумы при  $65 - 67\text{ }^{\circ}\text{C}$  и связан с плавлением вещества ( $67\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Далее следует экзотермический пик с максимумом при  $260 - 263\text{ }^{\circ}\text{C}$ , которому соответствует  $\sim 40\%$  резкой потери массы. Возможно, это связано с разрывом связи  $\text{C}_{\text{ароматич.}} - \text{N}$ , так как массовая доля азотсодержащего заместителя в бензольном кольце составляет  $46\%$ . В работе [75] исследовались различные органические соединения, в том числе лекарственные препараты. Был сделан вывод, что во многих соединениях наименее прочной связью является связь  $\text{C} - \text{N}$ , с разрыва которой и начинается разложение веществ. Следующий эндотермический пик особенно выражен в атмосфере воздуха и начинается при  $375 - 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При этом процесс потери массы снова ускоряется. Это разлагаются термостойкие продукты первичного распада хлорамбуцила. Итоговая потеря массы в атмосфере воздуха составляет  $90\%$ , а в атмосфере азота -  $80\%$ . Вещество в тиглях вспенилось и обуглилось.

Лимфотест исследовался в атмосфере воздуха при скорости нагрева  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  (рис. 2.17). Масса навески составляла  $50\text{ мг}$ .



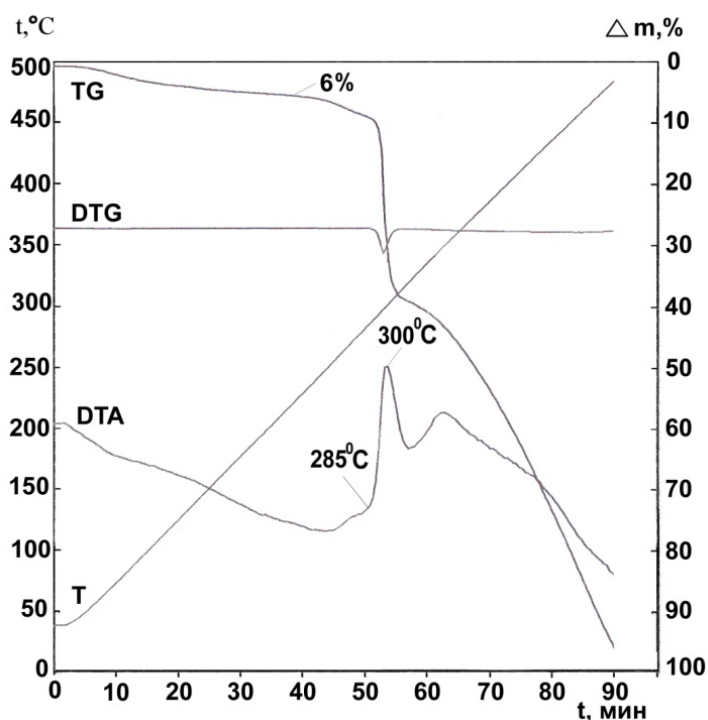


Рис. 2.17. Дериватограмма лимфотеста, атмосфера воздуха, скорость нагрева 5 °С/мин

До 250 °С убыль массы составляет 6 % и связана в основном с испарением влаги и примесей. Экзотермический эффект с максимумом при 300 °С сопровождается резкой потерей еще 32 % массы образца. Итоговая потеря массы составила 98 %. Вещество обуглилось и вспенилось.

Термограммы ноопепта и его гранулята были получены в атмосфере воздуха при скорости нагрева 20 °С/мин.

Первый эндотермический пик на термограмме ноопепта (рис. 2.18) связан с плавлением вещества (95 - 98 °С). Затем, при 278 °С начинается интенсивная потеря массы, сопровождаемая сначала небольшим эндоэффектом, а потом большим экзоэффектом с двумя максимумами. 33 % потери массы с эндотермическим эффектом соответствуют испарению вещества, после чего начинается экзотермическое разложение в парах и жидкой фазе. Конец экзоэффекта характеризуется полной потерей массы.

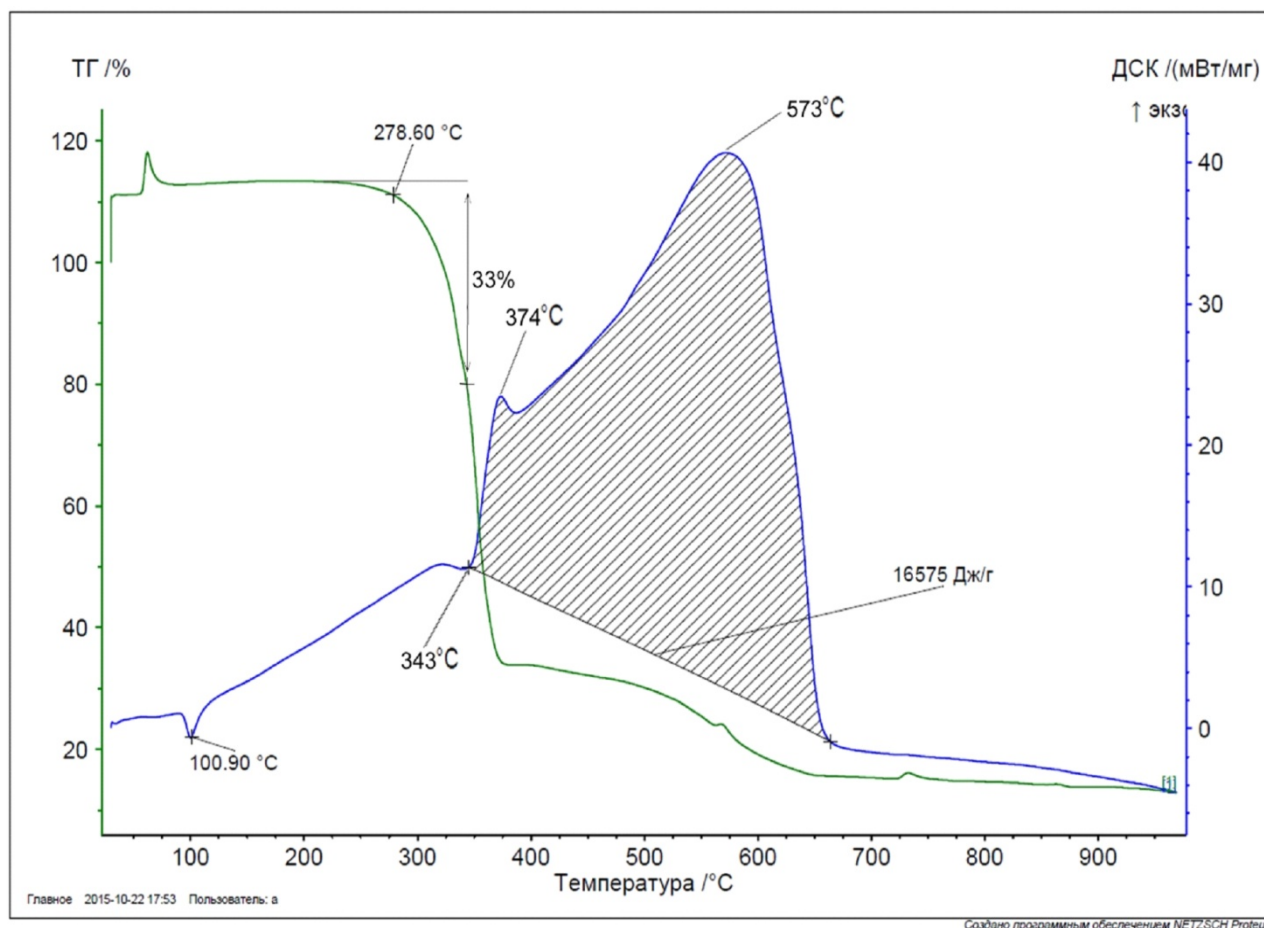


Рис. 2.18. Термограмма ноопепта, скорость нагрева 20 °С/мин, атмосфера воздуха

Первый эндотермический пик на термограмме гранулята ноопепта (рис. 2.19), видимо, тоже связан с плавлением образца. Наблюдается также еще один эндотермический эффект, которому не сопутствует изменение массы. Возможно это вторая точка плавления, отвечающая плавлению лактозы (201 °С), которой в смеси более 90 масс. %. Далее резкой потере массы соответствует экзотермический эффект с максимумом при 560 °С. Вещество вспенилось и обуглилось. Итоговая потеря массы составила 98 %.

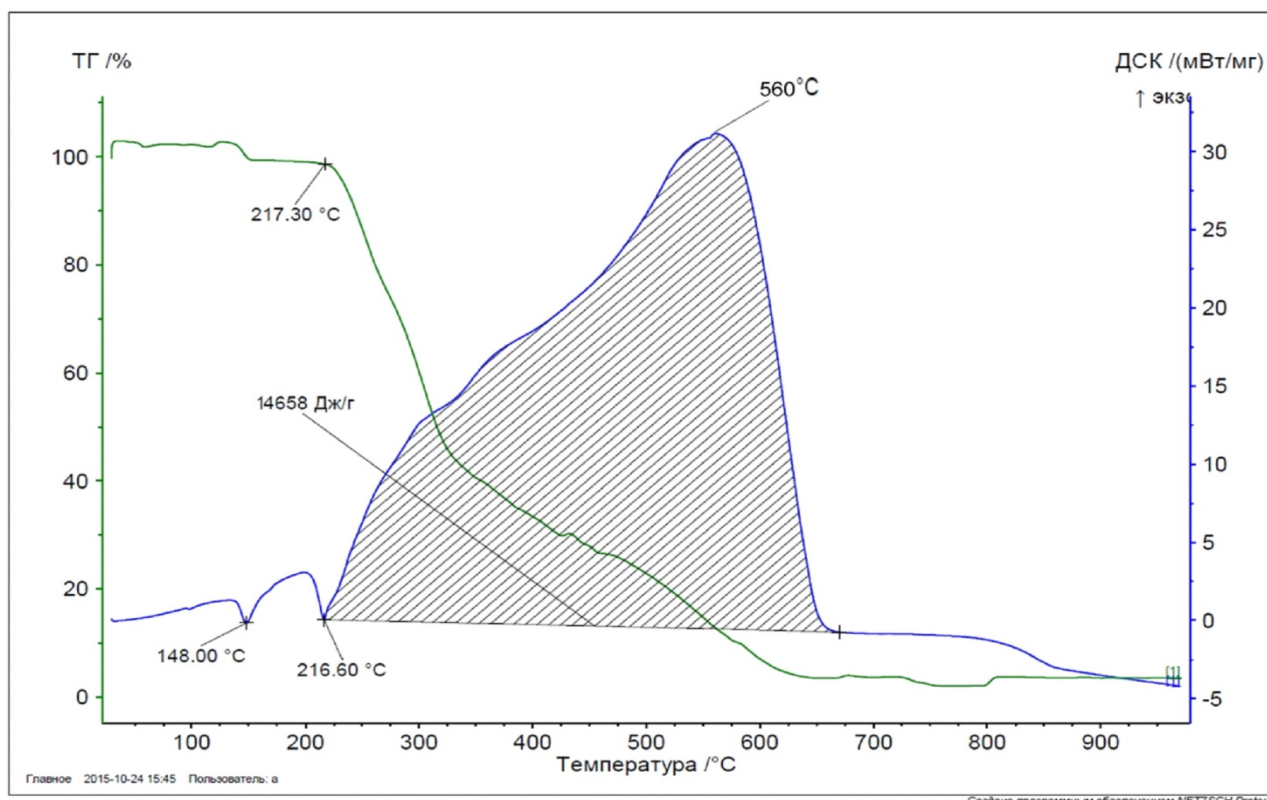


Рис. 2.19. Термограмма гранулята ноопента, скорость нагрева 20 °С/мин, атмосфера воздуха

Миристамед исследовался в атмосфере воздуха при скоростях нагрева 2, 3, 5 и 20 °С/мин (рис. 2.20 – 2.23). Первый эндотермический эффект соответствует температуре плавления вещества (52 – 95 °С). Далее при 143 – 173 °С начинается убыль массы 38 – 40 % образца, которой соответствует очень слабый эндотермический эффект, проявляющийся только при максимальной скорости нагрева 20 °С/мин. Это можно объяснить конкурирующими между собой эндотермическими (испарение образца и отрыв гидратированной молекулы воды) и экзотермическими (разложение образца) процессами. Далее при скоростях нагрева до 5 °С/мин наблюдаются 3 преходящих друг в друга экзотермических эффекта. Первые два имеют относительно низкую температуру (до 340 °С) с довольно резкими пиками и, по-видимому, связаны с разложением образца. Третий пик, имеющий большую площадь и более плавный, характеризует процессы термоокисления. Итоговая потеря массы составляет 84 – 92 %. Среднее значение теплового эффекта составляет 14511 кДж/кг.

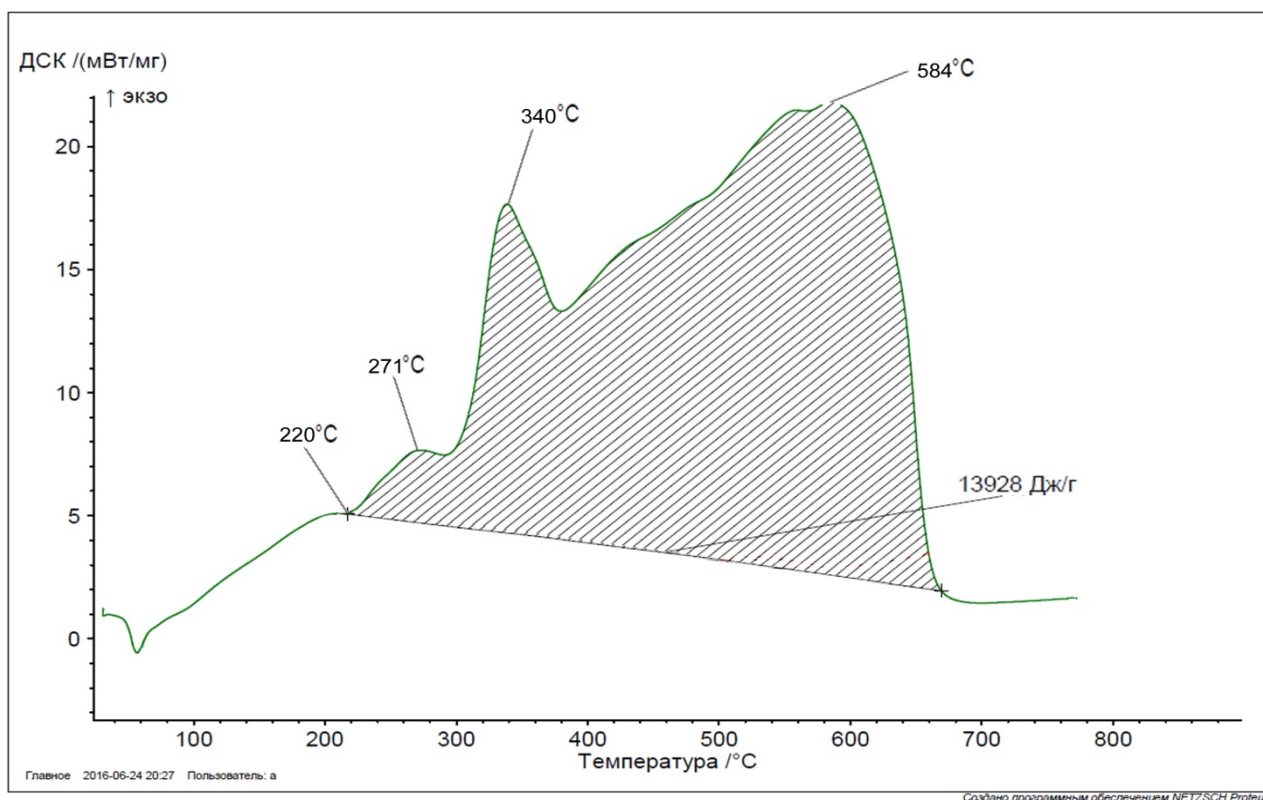


Рис. 2.20. Термограмма миристамеда, скорость нагрева 2 °С/мин, атмосфера воздуха

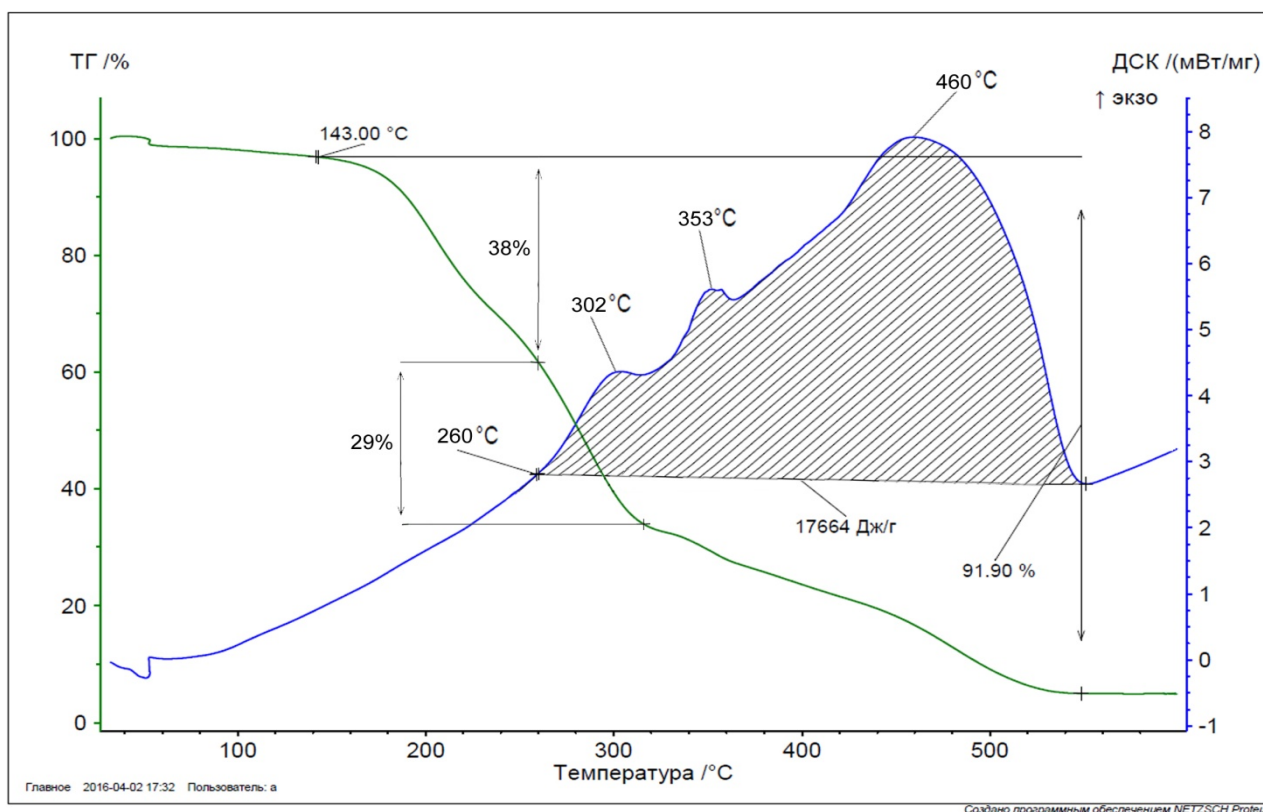


Рис. 2.21. Термограмма миристамеда, скорость нагрева 3 °С/мин, атмосфера воздуха

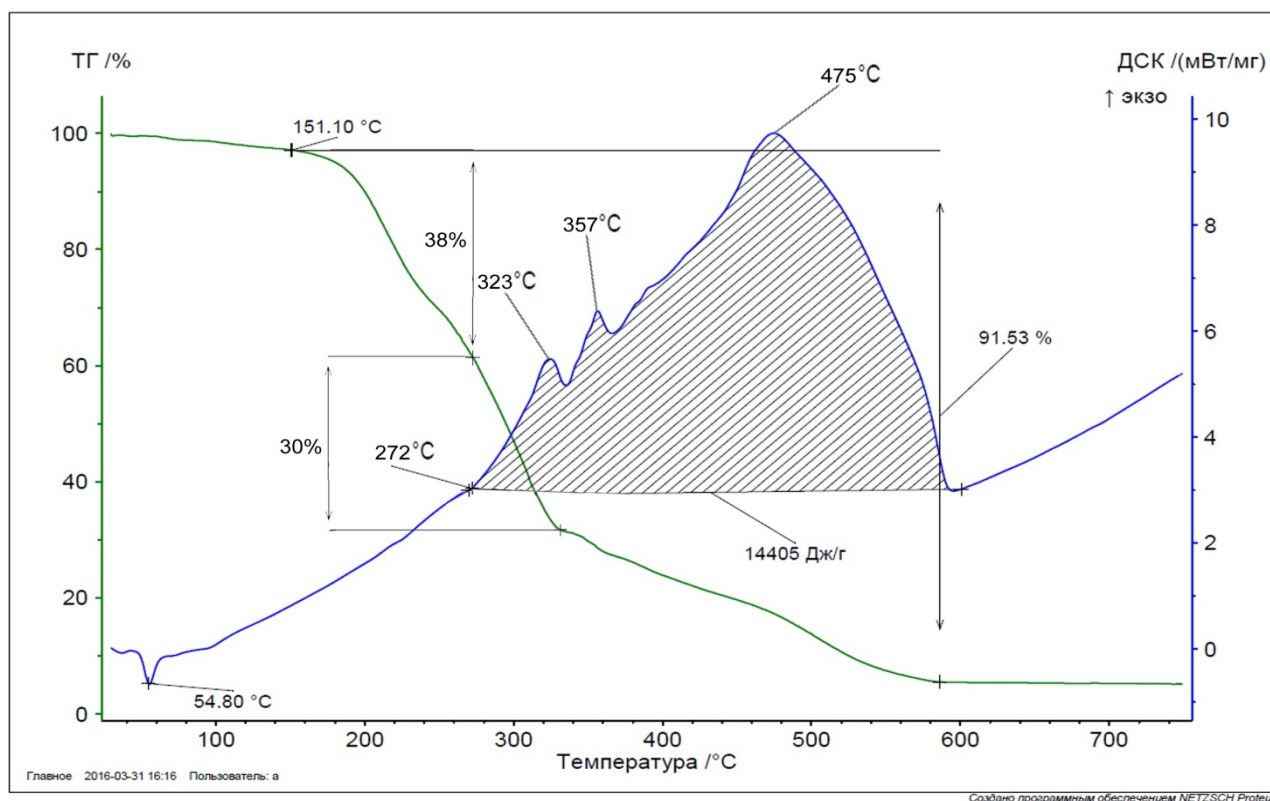


Рис. 2.22. Термограмма миристеада, скорость нагрева 5 °C/мин, атмосфера воздуха

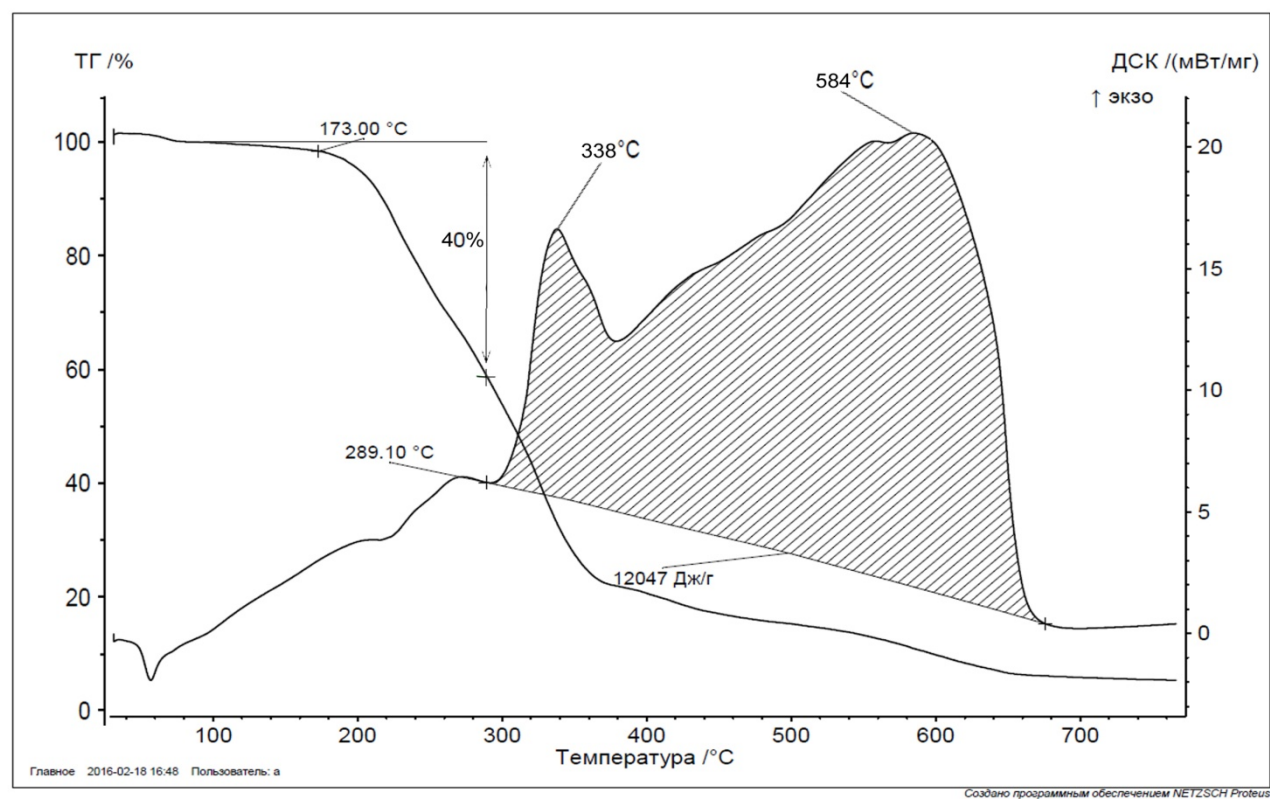


Рис. 2.23. Термограмма миристеада, скорость нагрева 20 °C/мин, атмосфера воздуха

В таблице 2.7 представлены температурные характеристики, полученные для веществ методами ДТА и ДСК.

Таблица 2.7

Температурные характеристики веществ, не содержащих взрывоопасные группы

№	Вещество	Скорость нагрева, °С/мин	Атмосфера воздуха				Атмосфера азота			
			$t_{н.уб.},$ °С	$t_{н.экз.р.},$ °С	$t_{max.экз.р.},$ °С	$\Delta m_{экз.эф.},$ %	$t_{н.уб.},$ °С	$t_{н.экз.р.},$ °С	$t_{max.экз.р.},$ °С	$\Delta m_{экз.эф.},$ %
1	Хлорамбуцил (ДТА)	10	220	233	260	40	238	245	263	32
2	Лимфотест (ДТА)	5	285	285	300	32	ДТА не проводился			
3	Ноопепт (ДСК)	20	278	343	374, 573	50	ДСК не проводилась			
4	Гранулят ноопепта (ДСК)	20	217	217	560	98	-    -			
5	Миристамед (ДСК)	2	-	220	271, 340, 584	-	-    -			
		3	143	260	302, 353, 460	26	-    -			
		5	151	272	323, 357, 475	30	-    -			
		20	173	289	338, 584	38	-    -			

Для хлорамбуцила при 233 -245 °С характерен процесс экзотермического разложения, что подтверждается наличием экзотермического эффекта в атмосфере азота. Площадь пика немного увеличивается в атмосфере воздуха за счет сопутствующих процессов термоокисления. Остальные вещества испытывались только в атмосфере воздуха, поэтому нельзя точно сказать, какие процессы характерны для их экзотермических пиков. Однако, наличие следующих друг за другом, довольно резких экзотермических эффектов ноопепта и миристамеда, косвенно свидетельствуют о процессах термического разложения.

## 2.5. Определение кинетических параметров методом Киссинджера

На основании дериватограмм и термограмм, полученных при разных скоростях нагрева, можно определить кинетические параметры термического распада в неизотермических условиях Na-НДФД и п-динитрозобензола с использованием метода Киссинджера [58].

В соответствии с этим методом, температура максимума экзотермического пика, определяемая по кривой ДТА или ДСК, связана со скоростью нагрева следующим уравнением:

$$\ln \frac{\phi}{T_{\max}^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{\max}}, \quad (8)$$

где  $\phi$  - скорость нагрева, °C/с;  $T_{\max}$  - температура максимума экзотермического пика, К;  $A$  - предэкспоненциальный множитель, с<sup>-1</sup>;  $E_a$  - энергия активации, Дж/моль;  $R$  - универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К

При этом считается, что реакция разложения является реакцией первого порядка.

Уравнение Аррениуса выражает температурную зависимость константы скорости  $k$  от температуры  $T$ :

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (9)$$

где  $E_a$  - энергия активации;  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $A$  - предэкспоненциальный множитель

Зависимость  $\ln k$  от  $1/T$  (Аррениусовская зависимость) или  $\ln \frac{\phi}{T_{\max}^2}$  от  $1/T$  представляет собой прямую линию. Наблюдаемая энергия активации вычисляется из тангенса угла наклона этой прямой.

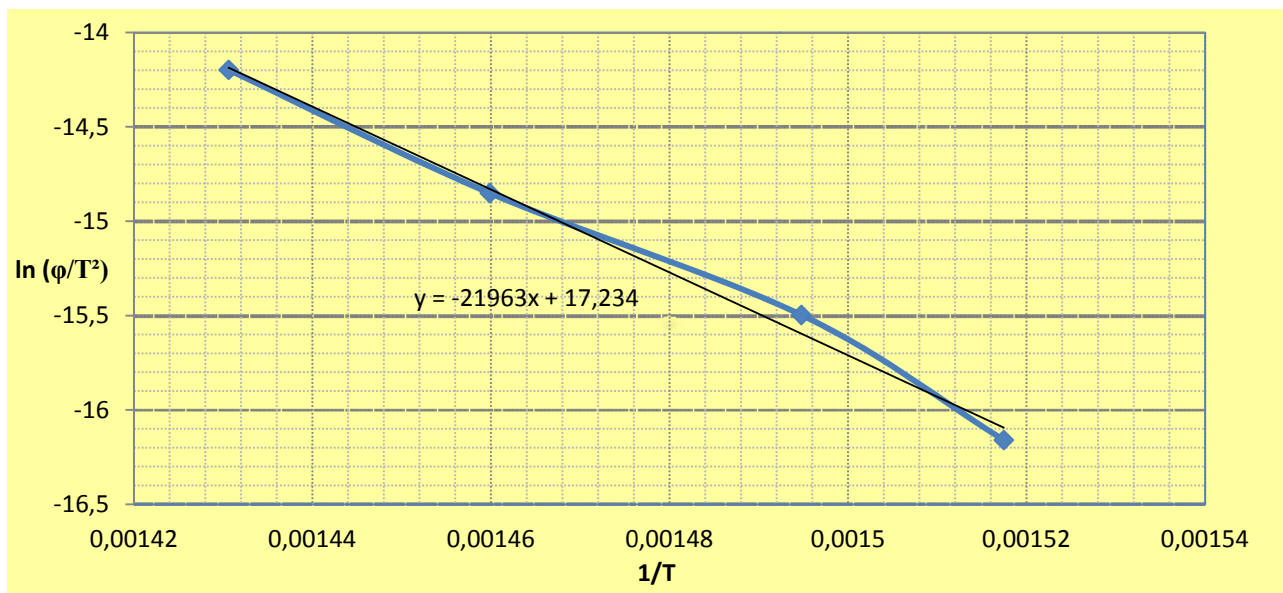
По ДТА и ДСК кривым 10 % Na-НДФД (рис. 2.6 г, 2.8 – 2.10) определялись температуры максимумов экзотермических пиков при разных скоростях нагрева. Далее рассчитывались значения  $\ln \frac{\phi}{T_{\max}^2}$  и  $1/T$  необходимые для построения прямой. Построение прямой и вывод ее уравнения выполнялись

в программе Microsoft Excel 2007 методом линейной аппроксимации (рис. 2.24). Все значения, необходимые для расчетов представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8

Данные, необходимые для определения кинетических параметров термического распада Na-НДФД

$\varphi$ , К/мин	$\varphi$ , К/с	$T$ , К	$1/T$ , К <sup>-1</sup>	$\ln \frac{\varphi}{T^2}$	$k$ , с <sup>-1</sup>	$\ln k$
2,5	0,0416	386	0,00152	-16,159	0,00210	-6,162
5	0,0833	396	0,00149	-15,496	0,00408	-5,499
10	0,167	412	0,00146	-14,851	0,00780	-4,854
20	0,333	426	0,00143	-14,198	0,0150	-4,201

Рис. 2.24. Зависимость  $\ln(\varphi/T^2)$  от  $1/T$  для Na-НДФД

Тангенс угла наклона прямой равен коэффициенту в полученном уравнении прямой (он составляет 21963) и равен  $E_a/R$ . Отсюда легко получили энергию активации  $E_a = 182,6$  кДж/моль (43,6 ккал/моль). Свободный член в уравнении равен  $\ln A$  и составляет 17,234. Из этого соотношения нашли сначала  $A$ , и затем  $\lg A = 11,8$ .



Полученные значения вписываются в ряд кинетических параметров термоллиза твердых ароматических нитросоединений приведенный в монографии [59, стр 56].

Для построения Аррениусовской зависимости находили константы скорости соответствующие  $T_{\max}$ . Для этого значения  $\frac{\varphi}{T_{\max}^2}$  умножали на  $E_a/R$ . Полученные значения  $k$  и  $\ln k$  также приведены в таблице 2.8. Зависимость  $\ln k$  от  $1/T$  представлена на рис. 2.25.

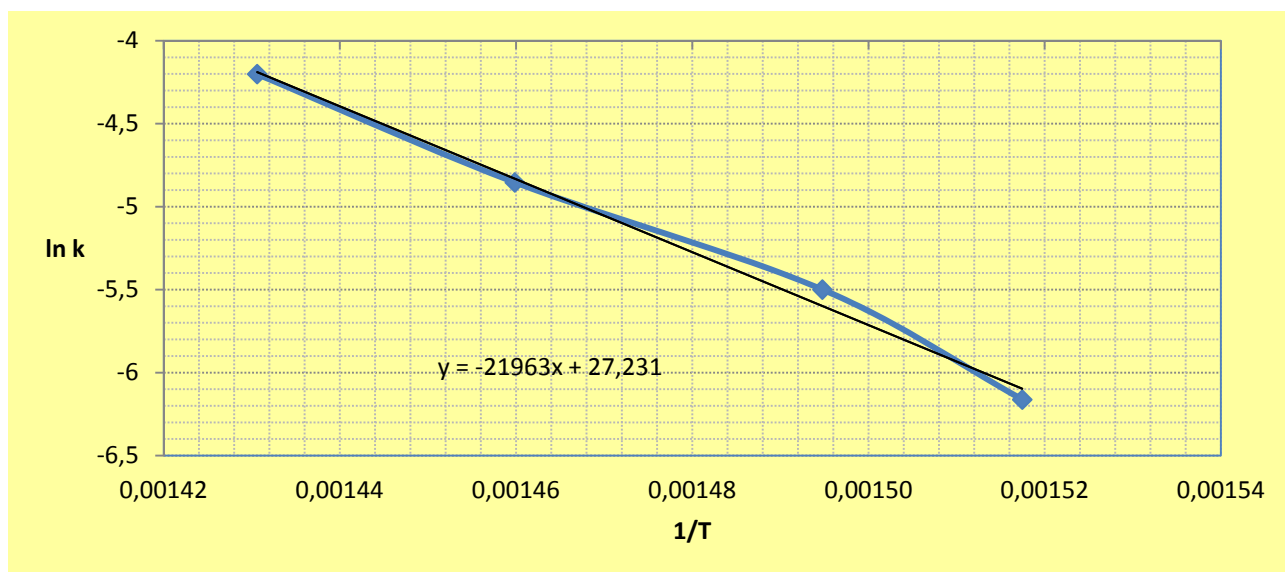


Рис. 2.25. Аррениусовская зависимость  $\ln k$  от  $\frac{1}{T}$  для Na-НДФД

В монографии [59, стр. 6] показано, что вещества являются довольно стабильными при  $E_a \geq 40$  ккал/моль; необходимо тщательно проводить исследования стабильности веществ с  $E_a < 37$  ккал/моль; а при сочетании аррениусовских параметров  $E_a \leq 34$  ккал/моль и  $A \geq 10^{15} \text{ с}^{-1}$  вещества можно отнести к разряду малостабильных. Исходя из полученного значения энергии активации ( $E_a = 43,6$  ккал/моль) можно заключить, что Na-НДФД довольно стабилен. Под этим понимается, что за все время хранения и переработки вещества степень его превращения не превысит 0,02 %.

Кинетические параметры п-динитрозобензола рассчитывались по дериватограммам, приведенным на рис. 2.12. В таблице 2.9 представлены необходимые для расчета и построения графиков величины. На рис. 2.26 изображен Аррениусовский график.

Данные, необходимые для определения кинетических параметров  
термического распада п-динитрозобензола

$\varphi$ , К/мин	$\varphi$ , К/с	$t_{max}$ , °С	$T_{max}$ , К	$1/T_{max}$	$\ln \frac{\varphi}{T_{max}^2}$	$k$ , с <sup>-1</sup>	$\ln k$
1	0,0167	175	448	0,00223	-16,304	0,00196	-6,236
2	0,0333	181	454	0,00220	-15,637	0,00381	-5,569
5	0,0833	190	463	0,00216	-14,760	0,00916	-4,692
10	0,167	194	467	0,00214	-14,0844	0,0180	-4,0165

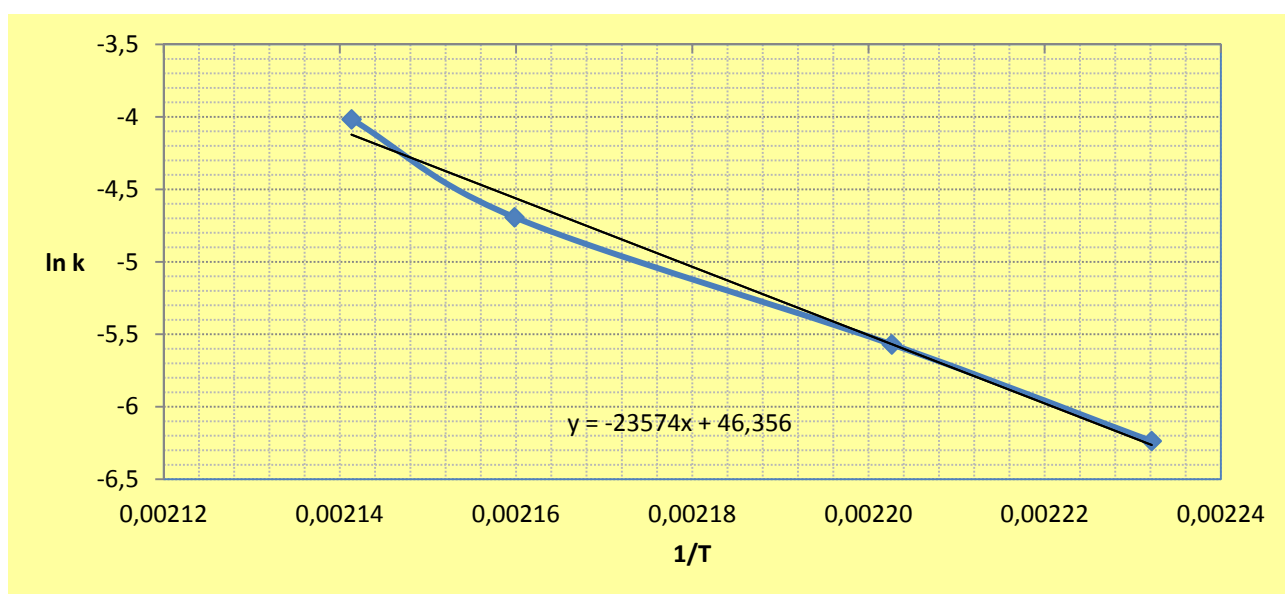


Рис. 2.26. Аррениусовская зависимость  $\ln k$  от  $\frac{1}{T}$  для п-динитрозобензола

Кинетические параметры п-динитрозобензола получились следующие:  $E_a = 196$  кДж/моль (46,8 ккал/моль),  $\lg A = 20,1$ . Вещество также можно отнести к стабильным.

Полученные кинетически параметры Na-НДФД и п-динитрозобензола сопоставимы с кинетическими параметрами термоллиза других ароматических нитро- и нитрозосоединений, представленными в литературе [59, 60]. Для них осуществляется два механизма начальной стадии распада: для одних – гомолитический разрыв связи C-N, а для других – молекулярные реакции. Соответственно, это же справедливо и для наших соединений.

### **Глава 3. Исследование пожаровзрывоопасных характеристик изучаемых соединений**

Данный раздел посвящен определению пожаровзрывоопасных характеристик исследуемых веществ экспериментальными и расчетными методами. Экспериментальное определение стандартных показателей пожаровзрывоопасности проводилось по методикам ГОСТ 12.1.044-89 и ГОСТ 12.1.044-84 [61]. Определение энтальпий образования и сгорания соединений проводилось с использованием различных расчетных методов, подробно рассмотренных в первой главе. Чувствительность к удару определялась методом критических давлений. Данный метод также рассмотрен в первой главе. Для наиболее опасных веществ были определены параметры взрыва с использованием программ Real и SD и скорости горения в бомбе постоянного давления.

#### **3.1. Определение пожаровзрывоопасных характеристик стандартными экспериментальными и расчетными методами**

Экспериментальные исследования проводились с целью определения следующих показателей пожаровзрывоопасности: температур тления ( $t_{\text{тл}}$ ), воспламенения ( $t_{\text{вос}}$ ), самовоспламенения ( $t_{\text{сам}}$ ), нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР), группы горючести. Работа выполнена в специальной испытательной лаборатории, прошедшей аккредитацию в Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии РФ (аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001.21 XII.35).

Определение температуры тления, воспламенения и самовоспламенения проводилось на аттестованной установке ОТП (аттестат ВНИИПО МЧС России за № 419.12.13), согласно ГОСТ 12.1.044–89 п. 4.7, 4.9.

Определение групп горючести образцов проводили на установке ОТМ, конструкции ВНИИПО (аттестат ВНИИПО МЧС России за № 418.12.13), согласно ГОСТ 12.1.044–89 п. 4.3.

Определение нижнего концентрационного предела распространения пламени для аэрозолей порошкообразных веществ, проводили в стеклянном взрывном цилиндре, согласно ГОСТ 12.1.044–84. Перед испытаниями вещества просеивали через сито с размером ячеек 100 мкм, а также подвергали предварительной сушке, если температура плавления была выше 100 °С.

Значения максимального избыточного давления взрыва ( $P_{\max}$ ) и максимальной скорости нарастания давления при взрыве ( $dP/dt$ ) определялись расчетными методами согласно руководству ВНИИПО МЧС [35]. Пример расчета приведен в Приложении 2.

### **3.1.1. Описание установок и методик проведения экспериментов**

**Установка ОП** (рис. 3.1) состоит из вертикальной электропечи с двумя коаксиально расположенными цилиндрами из кварцевого стекла. Внутренний цилиндр, являющийся рабочей камерой, имеет следующие размеры: внутренний диаметр 80 мм и высоту 240 мм. Второй цилиндр имеет внутренний размер 110 мм. На цилиндры навиты спиральные электронагреватели мощностью 2 кВт, что позволяет создавать температуру в рабочей камере до 750°С. Спирали навиты на стеклянные цилиндры с определенным шагом, позволяющим поддерживать равномерное температурное поле в рабочей камере в зоне расположения контейнера с исследуемым веществом.

При измерении  $t_{\text{вос}}$  применяется газовая горелка, которая подводится на расстояние 10 мм к поверхности образца, с периодичностью 10 секунд.

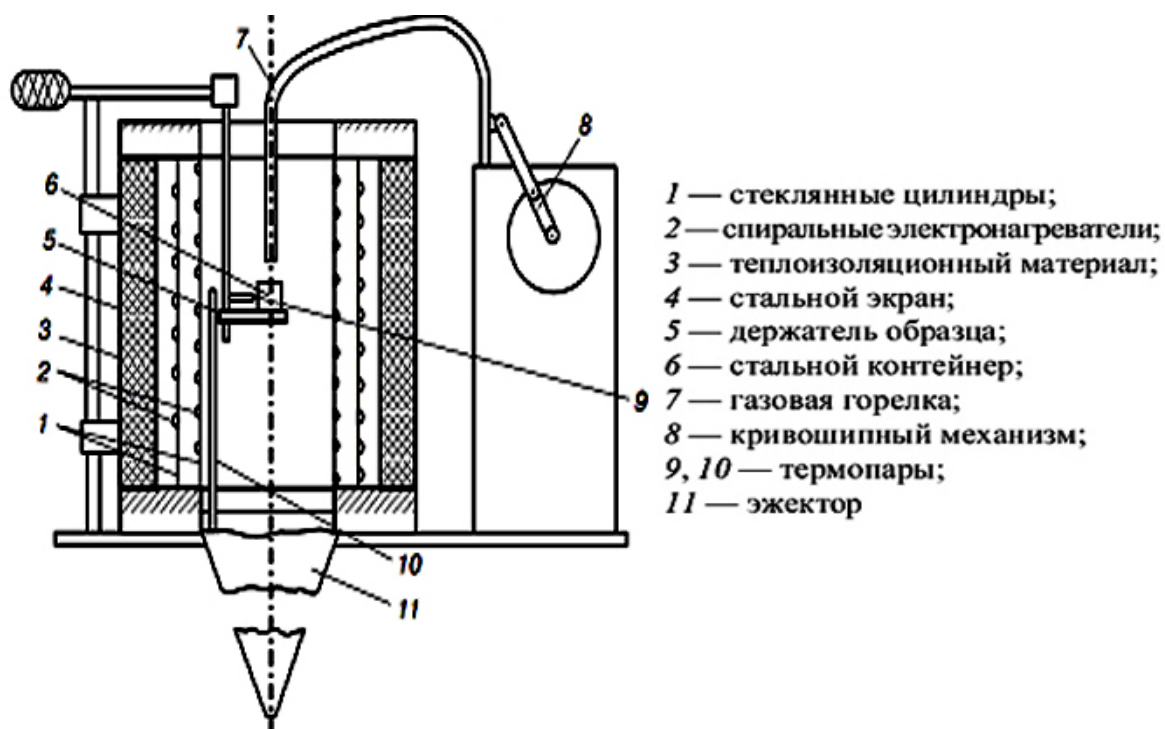


Рис. 3.1. Схема установки ОТП

Температурные показатели пожарной опасности, определяемые на ОТП, находятся в температурном диапазоне от 25 до 600 °С. Измерение температуры производится термопарами типа ТХА в комплекте с потенциометром КСП-4.

Исследуемые вещества (масса около 3 г.), помещаются в контейнер и опускаются в нагретую рабочую камеру для испытаний. Поведение образцов в рабочей камере оценивается визуально с использованием зеркала.

#### *Определение температуры воспламенения.*

В печи устанавливается определенная температура. Далее тигель с веществом опускается быстро в эту печь. Длина пламени из газовой горелки должна быть около 8-10 мм. Включается режим периодического подвода горелки к поверхности образца.

В итоге определяется минимальная температура печи, при которой вещество воспламеняется от пламени горелки и горит более 5 с. после его удаления, а при температуре на 10 °С меньше наблюдается затухание не менее чем для трех образцов. При этом время испытания не должно превышать 20 минут. За температуру воспламенения принимается среднее значение между полученными двумя температурами.

*Определение температуры самовоспламенения.*

В печи задается температура, которая на 200 °С превышает температуру начала разложения ( $t_{н.р.}$ ) исследуемого образца, или 500 °С. Далее тигель с образцом помещается внутрь печи.

Если вещество самовоспламеняется, его регистрируют и понижают температуру следующего опыта. Если в течении 20 мин. вещество не самовоспламеняется, то температуру следующего опыта повышают. В итоге определяют такую минимальную температуру, при которой возникает пламенное горение образца для трех опытов, а при температуре на 10 °С ниже наблюдаются отказы для трех испытаний. Температуру самовоспламенения рассчитывают как среднюю между двумя полученными температурами.

*Температуру тления* определяют также как и температуру воспламенения. Но при этом через газовую горелку подается не горючий газ, а воздух.

**Прибор ОТМ** (рис. 3.2) представляет собой реакционную камеру прямоугольной формы высотой 295 мм, которая в сечении имеет квадрат со стороной 90 мм; механизм ввода образца с держателем; газовую горелку; зонт с рукояткой, установленной на одной оси с верхней кромкой реакционной камеры и смотровое зеркало для наблюдения за образцом в реакционной камере.

Для испытаний готовят три образца для испытаний с параметрами: длина - 60 мм, высота - 150 мм и толщина не более 30 мм. Для порошкообразных веществ готовят три образца прямоугольной формы с параметрами: длина - 60 мм, ширина - 10 мм, высота - 150 мм, объем - 90 см<sup>3</sup> вещества. Емкость для веществ делается из металлической сетки с размером ячеек 1,0 мм.

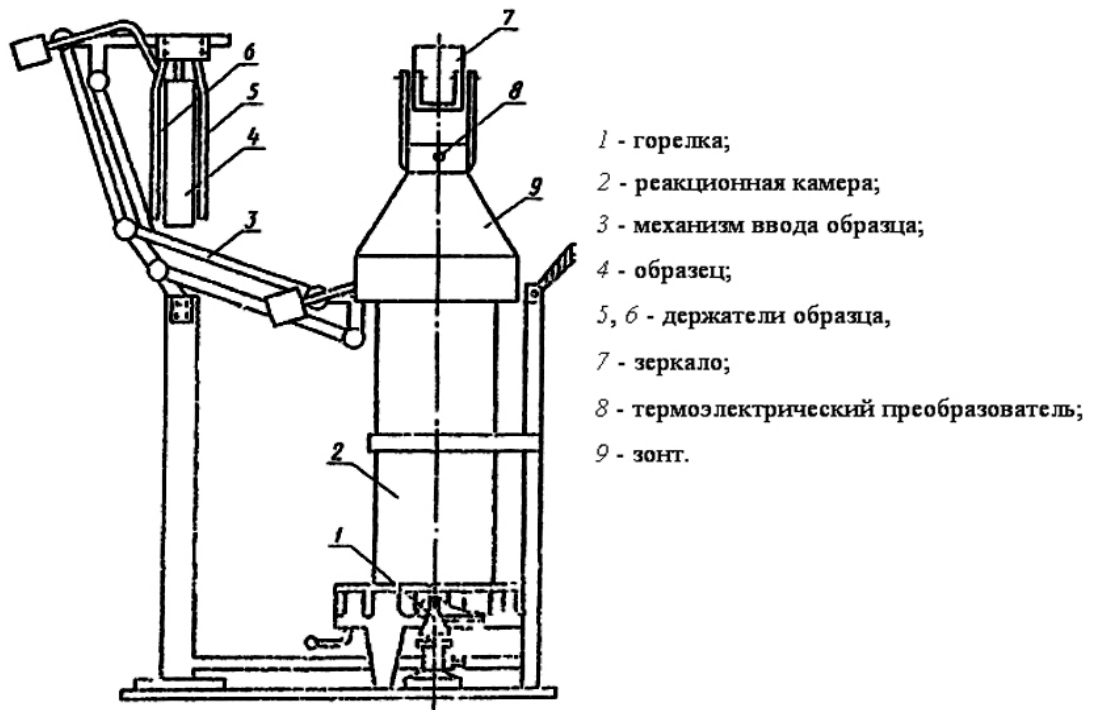


Рис. 3.2. Схема установки для ОТМ

Температуру печи регистрируют прибором КСП-4. Задают температуру продуктов горения газа из газовой горелки составляющую 200 °С. Далее в печь вводят корзинку с веществом и испытывают в течение 3 минут. В процессе эксперимента регистрируют максимальную температуру газообразных продуктов горения вещества. После охлаждения остатки не выгоревшего вещества взвешивают.

По полученным параметрам максимального приращения температуры  $\Delta t_{\max}$ , а также потере массы  $\Delta m$  материалы классифицируют на:

Трудногорючие -  $\Delta t_{\max} < 60$  °С и  $\Delta m < 60$  %;

Горючие -  $\Delta t_{\max} \geq 60$  °С или  $\Delta m \geq 60$  %.

Горючие материалы в зависимости от времени ( $\tau$ ) достижения максимальной температуры  $t_{\max}$  классифицируют на:

Трудновоспламеняемые -  $\tau > 4$  мин.;

Средней воспламеняемости -  $0,5 \leq \tau \leq 4$  мин.;

Легковоспламеняемые -  $\tau < 0,5$  мин.

**Установка для определения НКПР** состоит из стеклянного взрывного цилиндра объемом которого составляет 4 литра, воздушного ресивера,

обеспечивающего импульс распыления 200–250 кПа, источника воспламенения и распылителя (рис. 3.3).

Взрывной цилиндр - стеклянная труба диаметр которой равен 105 мм, толщина стенки - 8 мм и высота - 450 мм. Труба имеет контрольную отметку на высоте 300 мм.

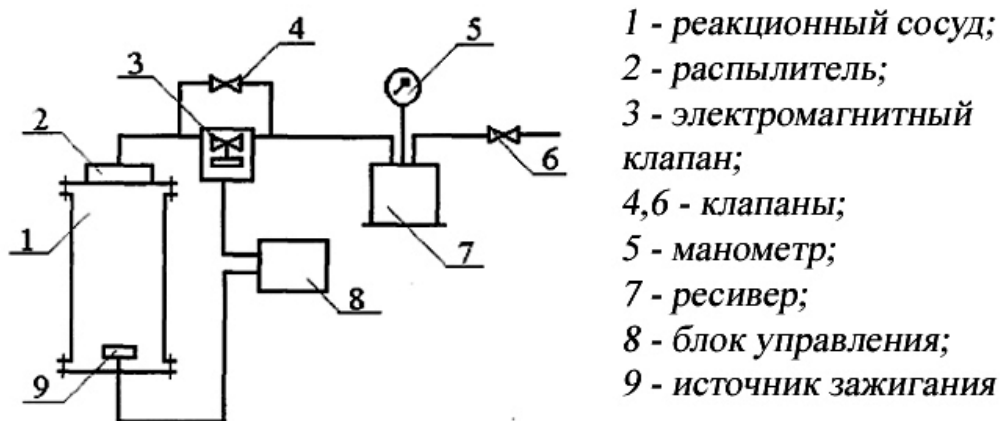


Рис. 3.3. Схема установки для определения НКПР

В качестве источника зажигания используется накаливаемая до 1000 °С спираль, изготовленная из нихромовой проволоки, диаметр которой 0,8 мм и длина - 900 мм. Внутренний диаметр спирали - 8 мм, число витков - 30, длина - 50 мм.

В результате экспериментов необходимо определить концентрации при которых возможность воспламенения (распространение пламени до черты) носит вероятностный характер. Дисперсность исследуемых веществ не превышает 100 мкм. В первом опыте используются навески массой 0,2 г.

От опыта к опыту масса навески изменяется на 10 %. В итоге находится наименьшая масса, при которой наблюдается шесть непрерывных воспламенений с распространением пламени до контрольной отметки, и максимальное значение массы, при которой наблюдается шесть отказов воспламенения. При промежуточных испытаниях также проводится по шесть испытаний. Результаты обрабатываются согласно методике ГОСТ 12.1.044-84.



### 3.1.2. Показатели пожаровзрывоопасности исследуемых веществ

Показатели пожаровзрывоопасности исследуемых веществ, определенные экспериментальными и расчетными методами приведены в таблице 3.1. Так как испытания на группу горючести проводятся с использованием большого количества вещества, в целях безопасности предварительно наблюдали за поведением небольших навесок вещества массой  $\sim 1$  грамм при их воспламенении от пламени спички. Большая часть веществ воспламенялась с трудом и горела довольно медленно. *p*-Динитрозобензол воспламенился сразу и полностью выгорел за 14 секунд. *Na*-НДФД тоже мгновенно воспламенился, он сгорел меньше чем за 2 секунды, интенсивно разбрасывая тлеющие частицы (рис. 3.4). Его горение можно охарактеризовать как беспламенное, искрообразное, с образованием небольшого количества черного дыма в момент наиболее интенсивного искрообразования.

В связи с повышенной опасностью *p*-динитрозобензола и *Na*-НДФД (что подтвердилось и дериватографическими исследованиями) их группа горючести не определялась на ОТМ, но проведенный эксперимент позволил их отнести к горючим легковоспламеняемым веществам. Группа горючести *N*-метил-*p*-аниидина и *p*-нитроанизола, в связи с их низкой температурой плавления, определялась косвенно по другим показателям пожаровзрывоопасности. Так как они имеют температуру воспламенения, согласно ГОСТ 12.1.044–89, их можно отнести к горючим веществам. Аналогично определялась и группа горючести НДФД, так как, согласно дериватограммам, при его нагреве возможен тепловой взрыв. Остальные вещества являются горючими средней воспламеняемости, что было определено на установке ОТМ.

Таблица 3.1

## Показатели пожаровзрывоопасности исследуемых веществ

№	Вещество	аэрогель				аэрозоль			
		$t_{н.экз.p}, ^\circ\text{C}$	$t_{вос}, ^\circ\text{C}$	$t_{сам}, ^\circ\text{C}$	$t_{гл}, ^\circ\text{C}$	Группа горючести	$P_{max}^*, \text{кПа}$	$(dP/d\tau)^*, \text{МПа/с}$	НКПР, $\text{г/м}^3$
1	Люминол	300	470	нет до 650	390	Горючее, средней воспламеняемости	613,4	46,0	нет до 500
2	НДФД	323	320	320	-	Горючее	681,9	51,1	160
3	Na-НДФД	335	$t_{всп}^{**} = 360 ^\circ\text{C}$		-	Горючее, легко-воспламеняемое	696,3	52,2	100
4	п-динитрозо-бензол	150	165	175	-	Горючее, легко-воспламеняемое	673	50,5	57
5	п-нитроанизол	-	155	465	-	Горючее	664,4	49,8	30
6	Н-метил-п-анизидин	-	125	435	-	Горючее	596,6	44,7	24*
7	Хлорамбуцил	233	290	450	-	Горючее, средней воспламеняемости	581,6	43,6	80
8	Лимфотест	285	295	445	330	-    -	-	-	нет до 500
9	Миристамед	272	235	325	-	-    -	587,6	44,1	65
10	Ноопепт	343	295	420	-	-    -	591,6	44,4	119
11	Гранулят ноопепта	217	245	465	-	-    -	599,4	44,9	149

\* – параметры пожаровзрывоопасности аэрозвесей веществ, полученные расчетными методами [35];

\*\* – параметр, характерный для взрывчатого превращения

Температура начала интенсивного экзотермического разложения веществ указана для скорости нагрева  $5 ^\circ\text{C/мин}$ .

Исключение составляют хлорамбуцил ( $10 ^\circ\text{C/мин}$ ), ноопепт и его гранулят ( $20 ^\circ\text{C/мин}$ ).

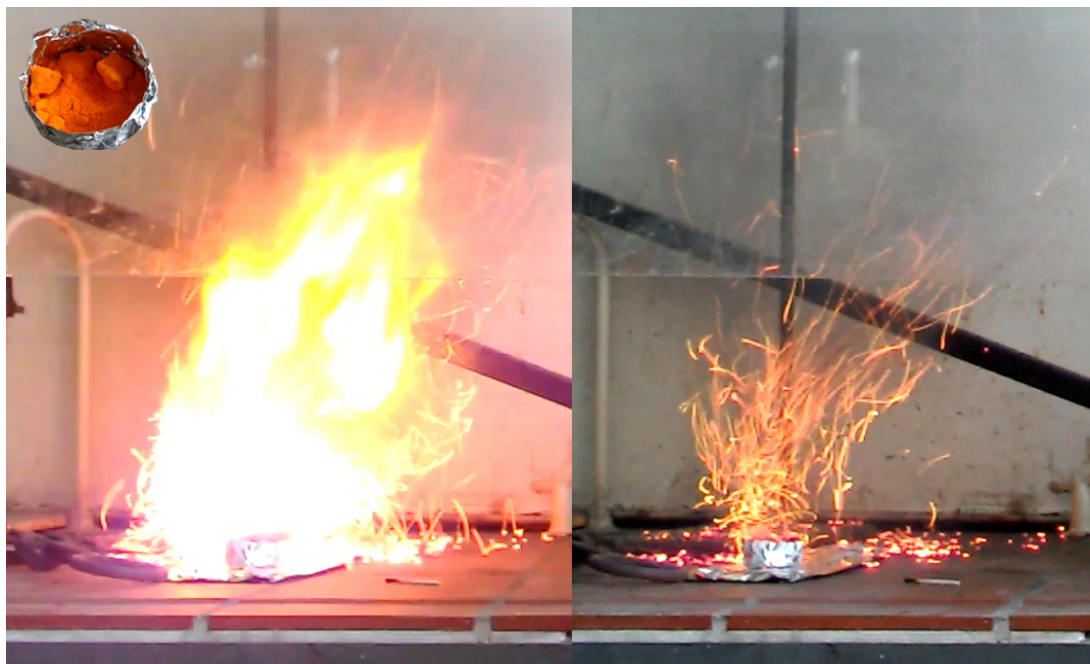


Рис. 3.4. Сгорание Na-НДФД от пламени спички

Обращает на себя внимание то, что вещества с explosifорными группами, имеющие резкие экзотермические пики на дериватограммах в атмосфере азота и воздуха и тепловые эффекты более 1000 кДж/кг (НДФД и п-динитрозобензол) обладают близкими значениями температур воспламенения и самовоспламенения, тогда как у большинства органических соединений эта разница составляет 100 – 200 °С. Вещества с подобным поведением можно охарактеризовать как склонные к взрывчатому превращению [62].

При испытании Na-НДФД на температуры воспламенения и самовоспламенения пламени не наблюдалось, а была только ослепительная вспышка, сопровождаемая хлопком. Такое поведение характерно для многих ВВ, а подобный параметр носит название температуры вспышки. Не смотря на то, что Na-НДФД не является ВВ, и испытания на ОТП отличается от испытаний по определению температуры вспышки, именно это определение наиболее полно отражает поведение данного вещества.

Примеры протоколов определения показателей пожаровзрывоопасности на установках ОТМ и ОТП приведены в Приложениях 3 - 4.

НКПР N-метил-п-анизидина не определялся экспериментально, так как у него температура плавления ниже 50 °С (по ГОСТ 12.1.044–84 он относится к

жидкостям) и он обладает повышенной липкостью. Однако, учитывая то, что особенно при пониженных температурах данное вещество способно образовывать пылевоздушные смеси, значение НКПР было рассчитано по следующей формуле, предложенной ВНИИПО МЧС:

$$\text{НКПР} = \frac{8 \times 10^5}{-\Delta H_{\text{сг}}} = \frac{8 \times 10^5}{33481} = 24 \text{ г/м}^3, \quad (10)$$

где, НКПР – нижний концентрационный предел распространения пламени аэрозвеси, г/м<sup>3</sup>; - ΔH<sub>сг</sub> – энтальпия сгорания вещества, кДж/кг.

Относительная средняя квадратическая погрешность расчета по данной формуле составляет 19 %. Энтальпии сгорания для расчета брались из раздела 3.2 данной главы.

Согласно классификации М.Г. Годжелло [63] аэрозоли п-динитрозобензола, п-нитроанизола и миристамеда относятся ко II классу опасности (взрывоопасные пыли), аэрозоли НДФД, Na-НДФД, хлорамбуцила, ноопепта и его гранулята относятся к IV классу опасности (пожароопасные пыли), а аэрозоли люминола и лимфотеста пожаровзрывобезопасны (ПВБ).

Вычисленные значения максимального давления взрыва и максимальной скорости нарастания давления взрыва для исследованных веществ, близки между собой. Значения максимально давления взрыва лежат в интервале (581,6 – 696,3) кПа, что соответствует литературным данным [68], согласно которым давление взрыва органических пылей не превышает 600 – 700 кПа. Это связано с существенным недогоранием органических аэрозолей.

### **3.2. Расчет энтальпий образования и теплот сгорания исследуемых соединений**

Показатели пожаровзрывоопасности веществ связаны с их физико-химическими константами: температурой кипения, теплотой испарения, теплотами образования и сгорания. В связи с этим были рассчитаны некоторые физико-химические параметры веществ.

### 3.2.1. Расчет энтальпий образования исследуемых соединений

Расчет энтальпий образования проводился методом аддитивных связей [52, с. 96] и методом Бенсона и представлен в Приложении 5 (табл. 16 – 17). Также использовались для расчета полуэмпирические квантово-химические методы AM1, MNDO, MNDO-d, PM3, PM5 с использованием пакета ChemBio3D 14.0, входящего в пакет ChemBioOffice 2014 (для Windows), разработанный компанией CambridgeSoft Corporation. Доступ к ним осуществлялся через интерфейс MOPAC2012. Во всех расчетах использовали неограниченный метод Хартри – Фока (UHF). В случае если данные методы были не применимы или давали большой разброс в значениях, применялся метод Андерсона-Байера-Ватсона [47].

В таблице 3.2 представлены значения энтальпий образования исследованных соединений в газообразной фазе ( $\Delta H_{f, 298 \text{ г.ф.}}^{\circ}$ ), определенные различными методами. Выделенные значения наиболее близки между собой. Все дальнейшие расчеты проводились с использованием их усредненных значений, также приведенных в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Энтальпии образования исследованных соединений в газообразной фазе, рассчитанные различными методами

В-во	Метод	$\Delta H_{f, 298 \text{ г.ф.}}^{\circ}$ , ккал/моль		
		Minimize Energy	Optimize to Transition State	Среднее значение выбранных методов
1	2	3	4	5
Хлорамбуцил	AM1	-107,6	-107,5	-107,3
	MNDO	-99,6	-96,3	
	MNDO-d	-93,8	-90	
	PM3	-103,2	-104,3	
	PM5	-110,8	-110,7	
	Аддитивные связи	-72,9		
	Бенсон	-106,8		

1	2	3	4	5
Ноопетт	AM1	-140	-140	-145,4
	MNDO	-136	-133,6	
	MNDO-d	-136	-58,5	
	PM3	-149,3	-149,2	
	PM5	-162,2	-161,4	
	Аддитивные связи	-90,22		
	Бенсон	-145,6		
п-нитроанизол	AM1	-13,64	-13,62	-20,6
	MNDO	-2,44	-2,44	
	MNDO-d	-2,3	-2,3	
	PM3	-24,8	-24,7	
	PM5	-23,5	-23,6	
	Аддитивные связи	-20,96		
	Бенсон	-20,23		
N-метил-п-анизидин	AM1	-12,96	-12,96	-15
	MNDO	-15,3	-13,89	
	MNDO-d	-15,2	-13,67	
	PM3	-16,93	-16,28	
	PM5	-15,48	-15,36	
	Аддитивные связи	-9,67		
	Бенсон	-15,5		
п-динитрозобензол	AM1	40,3	40,5	25,8
	MNDO	32,5	32,5	
	MNDO-d	32,5	32,6	
	PM3	56,1	56,4	
	PM5	61,1	61,2	
	Аддитивные связи	27,62		
	Бенсон	24		
Ломинол	AM1	-11,5	-9,7	-20,6
	MNDO	-18,2	-15,6	
	MNDO-d	-23,4	-20,7	
	PM3	-23	-20,7	
	PM5	-32,1	-32,3	
	Аддитивные связи	22,3		
	Бенсон	нет вклада CO(C <sub>6</sub> )(N) и N(H)(N)(CO)		

1	2	3	4	5
НДФД	AM1	7,7	7,1	<b>-28,8</b>
	MNDO	1,7	1,7	
	MNDO-d	-6	-6,7	
	PM3	-22,1	-22,2	
	PM5	-20,6	-20,4	
	Аддитивные связи	8,3		
	Бенсон	нет вклада CO(C <sub>b</sub> )(N) и N(H)(N)(CO)		
Андерсон-Ватсон	<b>-28,8</b>			
Na-НДФД	AM1	-12,3	-14,5	<b>-63,1</b>
	MNDO	-22,1	-22,4	
	MNDO-d	-15,7	-13,3	
	PM3	-95,7	-96,9	
	PM5	<b>-62,8</b>	<b>-63,4</b>	
	Аддитивные связи	-		
	Бенсон	нет вклада CO(C <sub>b</sub> )(N) и N(H)(N)(CO)		
Миристамед (безводный)	AM1	<b>-82,3</b>	-	<b>-94,1</b>
	MNDO	-17,3	-	
	MNDO-d	-18,3	-	
	PM3	<b>-95,1</b>	-	
	PM5	<b>-105</b>	-	
	Аддитивные связи	-		
	Бенсон	-		
Лимфотест	AM1	<b>-168,7</b>	-	<b>-181,3</b>
	MNDO	-64,5	-	
	MNDO-d	<b>-171,8</b>	-	
	PM3	<b>-203,3</b>	-	
	PM5	-222,4	-	
	Аддитивные связи	-		
	Бенсон	-		

Значения энтальпий образования п-динитробензола, люминола, НДФД и Na-НДФД изменяются в широком диапазоне. Для выбора наиболее достоверных значений проводились дополнительные расчеты представленные ниже.

п-динитробензол.

Для оценки того, какой из методов дает наиболее достоверные результаты при расчете п-динитробензола были рассчитаны энтальпии образования

схожего по структуре нитрозобензола с известной энтальпией образования в твердой фазе (-7 ккал/моль [69]). Если взять наибольшие значения энтальпий плавления и испарения для веществ с подобной структурой (15 ккал/моль), то энтальпия образования газообразного нитрозобензола не должна превышать 23 ккал/моль.

В таблице 3.3 представлены значения, полученные с помощью программы ChemBio3D 14.0.

Таблица 3.3

Энтальпии образования нитрозобензола в газообразной фазе, рассчитанные с помощью программы ChemBio3D 14.0

№	Метод	Minimize Energy, ккал/моль	Optimize to Transition State, ккал/моль
1	AM1	30,2	-
2	MNDO	25,3	-
3	MNDO-d	25,4	-
4	PM3	39,6	-
5	PM5	41,8	-

Метод аддитивных связей и метод Бенсона дали, соответственно, значения 21,94 и 21,9 ккал/моль (Приложение 5, таблица 16 - 17).

Из расчетов видно, что значения полученные методом аддитивных связей и методом Бенсона наиболее точны, а полученные с помощью программы ChemBio3D дают завышенные результаты. Дальнейшие расчеты для п-динитрозобензола будем вести по среднему значению этих двух методов (25,8 ккал/моль).

#### Люминол.

Для выбора наиболее достоверных методов расчета энтальпий образования люминола был использован метод Андерсона-Байера-Ватсона [47]. Согласно этому методу необходимо подобрать вещество с похожей структурой и известной энтальпией. После этого вводятся термодинамические поправки на удлинение углеродной цепи путем замещения атома водорода на метильную группу, на замещение метильных групп функциональными и на замещение простых связей сложными. Путем последовательных замещений из исходного вещества получают структурную формулу необходимого соединения.



В качестве исходного соединения использовался 2,3-дигидрофталазин-1,4-дион. Его энтальпия образования рассчитывалась с помощью программы ChemBio3D 14.0 (таблица 3.4).

Таблица 3.4

Энтальпии образования 2,3-дигидрофталазин-1,4-диона в газообразной фазе, рассчитанные с помощью программы ChemBio3D 14.0

№	Метод	Minimize Energy, ккал/моль	Optimize to Transition State, ккал/моль
1	AM1	-6,6	-
2	MNDO	-21,6	-
3	MNDO-d	-26,5	-
4	PM3	-21,4	-
5	PM5	-25,3	-

Все методы, кроме AM1 дают близкие значения. Среднее арифметическое этих значений составляет - 23,7 ккал/моль (- 99,2 кДж/моль).

Далее применялся метод Андерсона-Байера-Ватсона для перехода от 2,3-дигидрофталазин-1,4-диона к люминолу. Переход показан в таблице 3.5.

Таблица 3.5

Расчет энтальпии образования люминола в газообразной фазе, исходя из 2,3-дигидрофталазин-1,4-диона, методом Андерсона-Байера-Ватсона

№	Этапы расчета	Вклад, кДж/моль	Количество операций	Итого, кДж/моль
1	2,3-дигидрофталазин-1,4-дион			-99,2
2	Замещение Н на СН <sub>3</sub> в бензоле (-орто)	-26,4	1	-26,4
3	Замещение одной метильной группы группой -NH <sub>2</sub>	51,5	1	51,5
<b>ΔH<sub>f, 298 г.ф.</sub>, кДж/моль (ккал/моль)</b>				<b>-74,1 (-17,7)</b>

Метод Андерсона-Байера-Ватсона дает завышенные на 7 ккал/моль результаты при переходе от бензола к анилину. Возможно, некоторое завышение происходит и при переходе к люминолу. Таким образом, наиболее

правдоподобные результаты для люминола получаются методами MNDO, MNDO-d и PM3. Среднее арифметическое по этим методам составляет - 20,6 ккал/моль.

### НДФД.

Значения энтальпий образования НДФД, полученные методом аддитивных связей и с помощью программы ChemBio3D 14.0. более высокие, чем у люминола (табл. 3.2). При сопоставлении энтальпий образования аминами и нитросоединений с одинаковой структурой показано, что энтальпии образования нитросоединений должны иметь более низкие значения (нитробензол (15 ккал/моль) и анилин (20,7 ккал/моль); нитроэтан (-24 ккал/моль) и этиламин (-11,3 ккал/моль); 2-нитробутан (-39,1 ккал/моль) и втор-бутиламин (-24,9 ккал/моль); п-нитротолуол (7,4 ккал/моль) и п-аминотолуол (11,8 ккал/моль) [47]). Этот вывод также следует исходя из поправок в методе Андерсона-Байера-Ватсона. Следовательно, метод аддитивных связей и представленные методы программы ChemBio3D 14.0. непригодны для точного расчета подобных ароматических нитросоединений.

В связи с этим энтальпия рассчитывалась методом Андерсона-Байера-Ватсона. Исходным соединением был 2,3-дигидрофталазин-1,4-дион ( $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$  г.ф. = - 23,7 ккал/моль (- 99,2 кДж/моль)). Переход показан в таблице 3.6.

Таблица 3.6

Расчет энтальпий образования НДФД в газообразной фазе, исходя из 2,3-дигидрофталазин-1,4-диона, методом Андерсона-Байера-Ватсона

№	Этапы расчета	Вклад, кДж/моль	Количество операций	Итого, кДж/моль
1	2,3-дигидрофталазин-1,4-дион			-99,2
2	Замещение Н на CH <sub>3</sub> в бензоле (-орто)	-26,4	1	-26,4
3	Замещение одной метильной группы группой -NO <sub>2</sub>	5	1	5
$\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ г.ф., кДж/моль (ккал/моль)				<b>-120,6 (-28,8)</b>

Полученное значение меньше энтальпии люминола, что позволяет предположить правильность расчета. Данное значение будет использоваться в дальнейших расчетах.

### Na-НДФД.

Разброс значений энтальпий образования выдаваемых программой очень большой. Для выбора наиболее адекватного метода в программе тестировались аммиак и амид натрия с известными величинами энтальпий образования. Энтальпия образования аммиака в газообразной фазе равна – 11,04 ккал/моль, а амида натрия в твердом состоянии составляет – 28,4 ккал/моль [56]. Для определения энтальпии образования газообразного амида натрия, по формулам Трутона и Гамбилла рассчитывались энтальпии фазовых переходов.  $T_{\text{кип}} = 673$  К,  $\Delta H_{\text{исп}} = 14$  ккал/моль,  $T_{\text{пл}} = 483$  К,  $\Delta H_{\text{пл}} = 3,2$  ккал/моль. В результате энтальпия составила – 11,2 ккал/моль. В таблице 3.7 приведены энтальпии образования, рассчитанные по программе ChemBio3D 14.0.

Таблица 3.7

Энтальпии образования  $\text{NH}_3$  и  $\text{NaNH}_2$  в газообразной фазе, рассчитанные с помощью программы ChemBio3D 14.0

Метод	$\text{NH}_3$		$\text{NaNH}_2$	
	Minimize Energy, ккал/моль	Optimize to Transition State, ккал/моль	Minimize Energy, ккал/моль	Optimize to Transition State, ккал/моль
AM1	-7,3	-	35,2	-
MNDO	-6,4	-	31,8	-
MNDOd	-6,4	-	18,1	-
PM3	-3	-	-82,3	-
PM5	-4	-	-7,1	-

Как видно, наилучшие результаты достигаются с использованием метода PM5. Видимо, это связано с тем, что из всех методов только методы PM3 и PM5 проходили параметризацию с участием Na. В дальнейших расчетах использовано среднее значение энтальпии образования натриевой соли, полученное методом PM5 (- 63,1 ккал/моль).

Для нахождения энтальпий образования в конденсированном состоянии из энтальпий образования в газообразной фазе вычитались энтальпии фазовых переходов. Данные необходимые для расчета энтальпий фазовых переходов по формулам Трутона (1) и Бретшнайдера (2), а также результаты расчета программы ACDLab ChemSketch приведены в таблице 18 Приложения 5.

В таблице 3.8 приведены полученные энтальпии фазовых переходов и энтальпии образования в газообразном и конденсированном состояниях.

Таблица 3.8

Энтальпии фазовых переходов и энтальпии образования в газообразном и конденсированном состояниях исследуемых соединений

№	Вещество	$\Delta H_{f, 298 \text{ г.ф.}}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta H_{\text{исп}}$ , ккал/моль	$\Delta H_{\text{пл}}$ , ккал/моль	$\Delta H_{f, 298 \text{ тв.ф.}}^{\circ}$ ккал/моль (кДж/кг)
1	Хлорамбуцил	-107,3	16,78	4,6	-128,7 (-1770,1)
2	Ноопепт	-145,4	18,5	5	-168,9 (-2219,5)
3	п-нитроанизол	-20,6	11,3	4,4	-36,3 (-991,8)
4	N-метил-п-анизидин	-15	11,37	4,05	-30,4 (-927,2)
5	п-динитрозобензол	25,8	11,3	6,1	8,3 (255,1)
6	Люминол	-20,6	15,14	8,1	-43,8 (-1035,7)
7	НДФД	-28,8	15,41	7,9	-52,1 (-1052,5)
8	Na-НДФД	-63,1	23	8,5	-94,6 (-1728,4)
9	Миристамед	-94,1	14	5	-113,1 (-1035,5)
10	Лимфотест	-181,3	21	7,6	-210,0 (-1550,6)

Пример расчета энтальпии образования хлорамбуцила в твердой фазе:

$$\Delta H_{f, 298 \text{ тв.ф.}}^{\circ} = \Delta H_{f, 298 \text{ г.ф.}}^{\circ} - \Delta H_{\text{исп}} - \Delta H_{\text{пл}} = -107,3 - 16,78 - 4,6 = -128,7 \text{ ккал/моль } (-1770,1 \text{ кДж/кг}).$$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что метод аддитивных связей не применим для веществ со сложной структурой, таких как люминол, НДФД, ноопепт и хлорамбуцил (погрешность расчета составила 33 – 55 ккал/моль). Нитросоединения лучше всего прогнозируются методом Бенсона и методами РМ3 и РМ5. Для соединений с не очень сложной структурой и не содержащих нитрогруппу можно использовать все методы.

Наименее надежные результаты получены для НДФД и Na-НДФД, в связи с не применимостью большей части методов.

### 3.2.2. Расчет энтальпий сгорания исследуемых соединений

Расчет высших энтальпий сгорания проводился двумя методами: по закону Гесса, с использованием энтальпий образования исходных веществ в конденсированном состоянии, приведенным в таблице 3.8, и методом Коновалова-Хандрика по формуле (6). В таблице 3.9 приведены энтальпии образования продуктов реакции полного сгорания для расчета по закону Гесса [52, с. 98].

Таблица 3.9

Стандартная теплота образования некоторых продуктов сгорания

№	Вещество	$\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ , ккал/моль
1	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	-94,052
2	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-68,315
3	$\text{N}_{2(\text{г})}$	0
4	$\text{HCl}_{(\text{г})}$	-21,94
5	$\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{ТВ})}$	-270,31
6	$\text{SO}_{2(\text{г})}$	-70,96

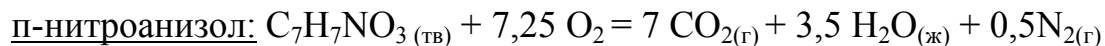
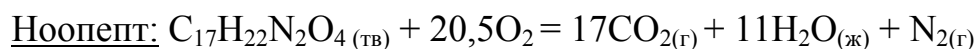
Расчет энтальпии сгорания по закону Гесса на примере хлорамбуцила:



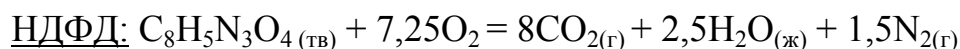
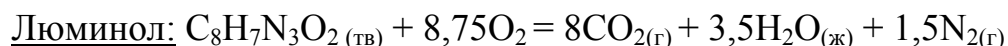
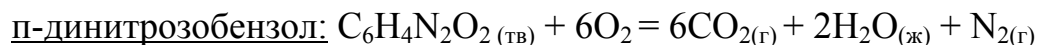
$$\Delta H_{\text{сг}, 298, (\text{ТВ})}^{\circ} = 14 \cdot (-94,052) + 8,5 \cdot (-68,315) + 0 + 2 \cdot (-21,94) - (-128,7) = -1812,6 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_{\text{сг}, 298, (\text{ТВ})}^{\circ} = -1812,6 \cdot 1000 \cdot 4,184 / (304,21 \cdot 1000) = -24,93 \text{ МДж/кг}.$$

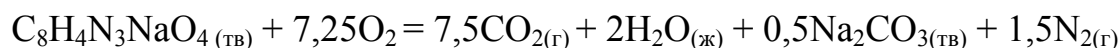
Аналогичным образом по закону Гесса рассчитывались энтальпии сгорания других соединений. Ниже приведены уравнения реакций сгорания, по которым производился расчет. Результаты расчета приведены в таблице 3.10.



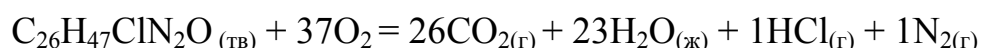
N-метил-п-анизидин:



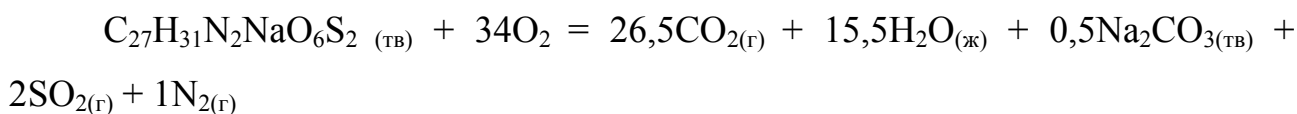
Na-НДФД:



Миристамед:



Лимфотест:



Расчет энтальпии сгорания гранулята ноопепта проводился по энтальпиям сгорания компонентов: 5 % ноопепта (-28,667 МДж/кг), 91,2 % лактозы (-16,514 МДж/кг), 2,8 % поливинилпирролидона (-30,11 МДж/кг), 1 % стеарата магния (-34,8 МДж/кг). Значения энтальпий сгорания взяты из справочника [70]. Ниже представлен расчет:

$$\Delta H_{сг, 298}^{\circ} = -0,05 \cdot 28,667 - 0,912 \cdot 16,514 - 0,028 \cdot 30,11 - 0,01 \cdot 34,8 = -17,741 \text{ МДж/кг.}$$

Структурные константы для расчета по Коновалову-Хандрику, а также пример расчета приведены в таблице 19 Приложения 5. Результаты расчета приведены в таблице 3.10.

Энтальпии сгорания, рассчитанные по закону Гесса и методом  
Коновалова-Хандрика

№	Вещество	Закон Гесса	Коновалов-Хандрик
		$\Delta H^{\circ}_{\text{сг}, 298,}$ ккал/моль (МДж/кг)	$\Delta H^{\circ}_{\text{сг}, 298,}$ ккал/моль (МДж/кг)
1	Хлорамбуцил	-1812,6 (-24,93)	-1798,4 (-24,735)
2	Ноопепт	-2181,5 (-28,667)	-2136,9 (-28,081)
3	п-нитроанизол	-861,2 (-23,529)	-855,4 (-23,371)
4	Н-метил-п-анизидин	-1097,7 (-33,481)	-1092,4 (-33,317)
5	п-динитрозобензол	-709,2 (-21,802)	-686,2 (-21,093)
6	Люминол	-947,7 (-22,388)	-937,6 (-22,148)
7	НДФД	-871,1 (-17,595)	-858,9 (-17,348)
8	Na-НДФД	-882,6 (-16,125)	-842,2 (-15,388)
9	Миристамед	-3925,4 (-35,939)	-3869,5 (-35,446)
10	Лимфотест	-3618,3 (-26,716)	-3474,1 (-25,653)

Результаты расчета по двум методам имеют хорошую сходимость и отличаются не более чем на 2 % для всех веществ, кроме п-динитрозобензола, лимфотеста и Na-НДФД, у которых величины отклонений соответственно равны 3,2 %, 4 % и 4,5 % (величина погрешности метода Коновалова-Хандрика в среднем составляет 2 %).

Рекомендуется использовать значения, полученные по закону Гесса, так как он является более строгим.

### 3.3. Расчет параметров взрыва с помощью программ REAL и SD

Программа SD (Shock and Detonation) применяется для расчета основных термо- и гидродинамических параметров состояния детонации Чепмена-Жуге в конденсированных веществах и смесях [64]. Также с помощью программы SD можно получить зависимости этих параметров от начальной плотности заряда и состава смеси.

Термодинамические расчеты в программном комплексе SD выполняются на основе уравнения состояния Кондрикова-Сумина для газообразных продуктов детонации (ПД).

Программный комплекс SD включает в себя две базы данных:

1. физико-химические параметры ВВ и компонентов взрывчатых систем;
2. физико-химические и термодинамические параметры продуктов детонации.

База данных продуктов включает в себя как конденсированные, так и газообразные продукты детонации. В базе данных содержится 4 конденсированных продукта – это  $C_r$ ,  $C_{ал}$ ,  $Al$ ,  $Al_2O_3$ . Все остальные ПД являются газообразными – это  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $NO$ ,  $NaOH$ ,  $HCl$ ,  $Cl_2$ . Стоит отметить, что в меню расчета параметров детонации можно выбрать статус продукта: активный или неактивный. То есть, если продукт имеет статус неактивный, то он не будет включаться в возможный состав ПД исследуемого вещества. В данной работе использовалась программа версии 4.5.

Программа REAL предназначена для компьютерного моделирования равновесных состояний многокомпонентных гетерогенных термодинамических систем при повышенных значениях температуры и давления [65]. Программа позволяет определить химический и фазовый состав произвольной термодинамической системы при заданных условиях. Одновременно вычисляются термодинамические и теплофизические характеристики системы. Моделирование можно осуществить с использованием одного из трех уравнений состояния:

- уравнение состояния идеального газа;
- вириальное уравнение состояния (с тремя коэффициентами);
- уравнение состояния, предложенное В.И. Недоступом.

База данных программы содержит информацию о термодинамических, термохимических и теплофизических свойствах более 2500 веществ, образованных из 79 химических элементов. Для расчетов использовалась



программа версии 2.0. Расчет проводился по вириальному уравнению состояния.

Целью расчета по программам REAL и SD было получение значений теплот взрыва п-динитрозобензола, НДФД и Na-НДФД. Для расчета было необходимо ввести эмпирические формулы, энтальпии образования в твердой фазе и плотности. При расчете по программе REAL задавалось два состояния конечных продуктов взрыва (температура продуктов взрыва 1500 К и 298 К). Расчет теплот взрыва по программе SD проводился при разных плотностях. Протоколы расчетов по программам REAL и SD приведены в Приложении 6. Результаты расчета приведены в таблице 3.11. Полученные по двум программам значения хорошо согласуются между собой.

Таблица 3.11

Результаты расчета теплоты взрыва индивидуальных веществ по программам REAL и SD

Вещество	Брутто-формула	$\Delta H_{f, 298 \text{ тв.ф.}}$ кДж/кг	Теплота взрыва, кДж/кг ( $\rho_0$ , г/см <sup>3</sup> )				
			REAL		SD		
			1 г/см <sup>3</sup>		1,65	1,5	1
			1500 К	298 К	г/см <sup>3</sup>	г/см <sup>3</sup>	г/см <sup>3</sup>
п-динитро-бензол	<chem>C6H4N2O2</chem>	255.1	3118	3792	3774	3736	3394
НДФД	<chem>C8H5N3O4</chem>	-1052.5	2520	3287	3287	3250	2915
Na-НДФД	<chem>C8H4N3O4Na</chem>	-1728.4	2727	3271	2985	2949	2659
п-динитро-бензол	<chem>C6H4N2O4</chem>	-229,2	-	-	4912	4829	4579
ТНТ	<chem>C7H3N3O6</chem>	-261,2	-	-	5318	5219	4510

Как видно из таблицы 3.11, увеличение плотности веществ приводит к увеличению теплоты взрыва, что согласуется с литературными данными.

Истинная плотность соединений определялась в центре коллективного пользования РХТУ им. Менделеева на автоматическом гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 (Micromeritics Instrument Corp., США). Результаты представлены в таблице 3.12.

Истинная плотность исследуемых веществ

Название образца	Плотность (стд. откл.) г/ см <sup>3</sup>
п-динитрозобензол	1,648 (0,0008)
НДФД	1,650 (0,0010)
Na-НДФД	1,818 (0,0012)

Для анализа полученных теплот взрыва следует пользоваться расчетными данными при плотности 1,65 г/см<sup>3</sup>, которая близка к истинной. Для сравнения были рассчитаны характеристики п-динитробензола и ТНТ. У всех трех исследованных соединений значения теплот взрыва ниже, чем теплоты взрыва п-динитробензола или ТНТ где-то на 1500 – 2000 кДж/кг. Теплота взрыва гремучей ртути составляет 1,7 МДж/кг, дымного пороха – 2,9 МДж/кг, а пикрата аммония – 3,36 МДж/кг [72]. Эти данные говорят о том, что теплоты взрыва исследованных соединений имеют довольно высокие значения, сопоставимые с теплотами взрыва некоторых ВВ.

#### 3.4. Расчет температуры вспышки веществ, склонных к взрывчатому превращению с использованием кинетических параметров

Расчет температуры вспышки проводили для п-динитрозобензола и Na-НДФД, так как для них были рассчитаны кинетические параметры.

Оценку температуры вспышки, т.е. температуры при которой начинается экспоненциальный рост скорости реакции взрывного превращения, проводили по формуле, являющейся следствием решения задачи о тепловом взрыве при конвективном теплообмене с окружающей средой [66], рассмотрение которой является неотъемлемой частью теории горения и взрыва [67, 72]:

$$T_* = \frac{E}{R \ln \frac{e V d B E Q}{S Nu \kappa R T_*^2 c_V}}$$

где:  $T^*$  – температура вспышки, К;  $E$  – энергия активации, кал/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная (1,98);  $e$  – основание натуральных логарифмов (критическое значение критерия Н.Н. Семенова);  $d$  – диаметр сферического сосуда, см;  $V$  – объем сосуда, в котором происходит вспышка (форма сосуда принята сферической), см<sup>3</sup>;  $B$  – предэкспоненциальный множитель,  $Q = 0.5 \cdot Q_v$  теплота реакции распада (половина теплоты взрыва при постоянном объеме), кал/г;  $S$  – поверхность охлаждения сосуда, см<sup>2</sup>;  $Nu$  – критерий Нуссельта,  $\kappa$  – коэффициент температуропроводности, см<sup>2</sup>/с;  $c_v$  – теплоемкость при постоянном объеме, кал/(г·К)

В качестве исходных величин для расчета были приняты следующие значения:  $d = 15$  мм, теплоемкость для органических веществ  $c_v = 1,255$  Дж/(г·К) = 0,3 кал/(г·К),  $\kappa = 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с.

В работе [67] приведены рассчитанные значения температур вспышки, которые согласуются с экспериментальными данными. Погрешность расчета значений температур вспышки составляет менее 10 %. При расчете учитывается тип теплообмена с окружающей средой: конвекция (у плавящихся веществ происходит перемешивание расплава за счет интенсивного выделения пузырьков газа при разложении вещества; при этом критерий Нуссельта принимается  $Nu = 30$ ) или кондукция (тип теплообмена неплавящихся до вспышки веществ; критерий Нуссельта принимается  $Nu = 5$ ).

На расчет температуры вспышки сильнее всего влияют кинетические параметры реакции термораспада. Теплота взрыва имеет гораздо меньшее влияние. При расчете температуры вспышки обычно используют половину теплоты взрыва [67], так как предполагается, что при постепенном нагревании термораспад идет в конденсированной фазе, и состав продуктов отличается от состава продуктов взрывного разложения.

Расчет температуры вспышки по трансцендентной формуле, приведенной выше, проводился на персональном компьютере методом подбора с помощью простой программы, составленной в приложении Mathcad. Значение задаваемой

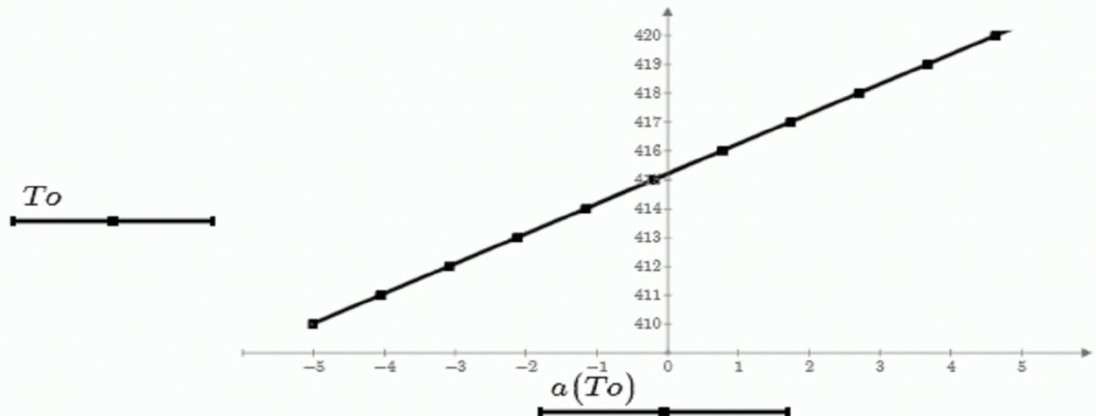
при расчете температуры меняли через один градус и находили расчетное значение для случая, когда разница между заданным и полученным значениями была равна нулю.

Кинетические параметры были определены в разделе 2.5 и имеют следующие значения: п-динитрозобензол ( $E_a = 46,8$  ккал/моль,  $\lg B = 20,1 \text{ c}^{-1}$ ) и На-НДФД ( $E_a = 43,6$  ккал/моль,  $\lg B = 11,8 \text{ c}^{-1}$ ). Для расчета использовались теплоты взрыва, полученные с помощью программы SD при плотности  $1,65 \text{ г/см}^3$  (табл. 3.11), которая наиболее близка к истинной плотности соединений. Исходя из данных ДТА и ДСК п-динитрозобензол и На-НДФД до момента начала интенсивного термического распада не плавятся, в связи с чем передача тепла у них осуществляется кондукцией и критерий Нуссельта принимается  $Nu = 5$ .

Ниже представлен расчет температур вспышки п-динитрозобензола и На-НДФД в программе Mathcad.

Название вещества	п-динитрозобензол				
+	$d := 1.5 \text{ cm}$	$E := 46.8 \cdot 10^3$	$B := 10^{20.1}$	$Nu := 5$	$Q := 451$
	$\kappa := 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	$Cv := 0.3$	$v := 3.14 \cdot \frac{d^3}{6}$	$s := 3.14 \cdot d^2$	
	$To := 400, 401..600$	$Ts(To) := \frac{E}{1.98 \cdot \ln \left( \frac{v \cdot d \cdot B \cdot e^1}{s \cdot \kappa \cdot Nu \cdot 1.98 \cdot To^2 \cdot \frac{Cv}{E \cdot Q}} \right)}$			
		$a(To) := To - Ts(To)$	$B := \frac{(500 - 400)}{a(500) - a(400)}$		
	$T31 := 500 - B \cdot a(500)$				
Уточнение	$B1 := \frac{10}{a(T31 + 5) - a(T31 - 5)}$		$t3 := (T31 + 5 - B1 \cdot a(T31 + 5)) - 273$		
Округление	$mantissa(t3) := t3 - \text{floor}(t3)$ $roundoff(t3) := \text{if}(mantissa(t3) > .499, \text{ceil}(t3), \text{floor}(t3))$				

$$T3 := \text{roundoff}(t3) + 273$$



Температура вспышки **РАВНА**:  $T3 = 415$  град. К

$\text{roundoff}(t3) = 142$  град. С

Название вещества Na-НДФД

+

$$d := 1.5 \text{ cm}$$

$$E := 43.6 \cdot 10^3$$

$$B := 10^{11.8}$$

$$Nu := 5$$

$$Q := 357$$

$$\kappa := 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$Cv := 0.3$$

$$v := 3.14 \cdot \frac{d^3}{6}$$

$$s := 3.14 \cdot d^2$$

$$T0 := 400, 401 \dots 600$$

$$Ts(T0) := \frac{E}{1.98 \cdot \ln \left( \frac{v \cdot d \cdot B \cdot e^1}{s \cdot \kappa \cdot Nu \cdot 1.98 \cdot T0^2 \cdot \frac{Cv}{E \cdot Q}} \right)}$$

$$a(T0) := T0 - Ts(T0)$$

$$B := \frac{(500 - 400)}{a(500) - a(400)}$$

$$T31 := 500 - B \cdot a(500)$$

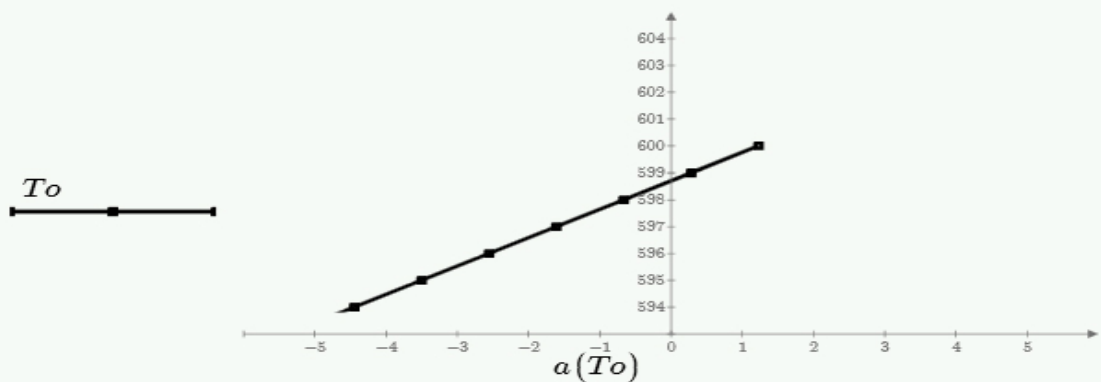
Уточнение  $B1 := \frac{10}{a(T31 + 5) - a(T31 - 5)}$

$$t3 := (T31 + 5 - B1 \cdot a(T31 + 5)) - 273$$

Округление  $\text{mantissa}(t3) := t3 - \text{floor}(t3)$

$$\text{roundoff}(t3) := \text{if}(\text{mantissa}(t3) > .499, \text{ceil}(t3), \text{floor}(t3))$$

$$T3 := \text{roundoff}(t3) + 273$$



Температура вспышки **РАВНА**:  $T3 = 599$  град. К

$\text{roundoff}(t3) = 326$  град. С

Сравнение экспериментальных температур начала интенсивного экзотермического разложения п-динитрозобензола и Na-НДФД полученных методом ДТА при скорости нагрева 5 °С/мин (150 и 335 °С соответственно) с полученными расчетным путем температурами вспышки (142 и 326 °С соответственно) показывает, что погрешность расчета температуры вспышки п-динитрозобензола составляет 5,3 %, а Na-НДФД - 2,7 %.

На примере представленных соединений показано, что для расчета такого важного показателя взрывоопасности, как температура вспышки веществ склонных к взрывчатому превращению, вполне применимы закономерности классической теории теплового взрыва. Хорошая сходимость значений температур вспышки, полученных расчетным и экспериментальным методами косвенно указывает на достоверность определенных методом Киссинджера кинетических параметров первичной стадии распада п-динитрозобензола и Na-НДФД, в связи с тем, что они оказывают основное влияние на расчетное значение температуры вспышки.

### **3.5. Испытание веществ на чувствительность к удару**

Для обеспечения безопасности производства и использования соединений с эксплозифорными группами необходимо обладать информацией об их чувствительности к механическим воздействиям. В данной работе исследовалась чувствительность к механическому удару НДФД, Na-НДФД и п-динитрозобензола.

Испытания проводились по аналогии с лабораторными определениями чувствительности твердых взрывчатых веществ (ТВВ) к удару – с использованием метода критических давлений (КД). В соответствии с этим методом из исходного вещества под давлением 0,3 ГПа прессовались исследуемые образцы в виде дисков диаметром  $2R=10$  мм с различной толщиной  $h_0$  от 0,1 до 1,5 мм. В качестве ударного инструмента применялся

вертикальный копер с грузом массой 10 кг. Высота сбрасывания груза – 40 см. Спрессованные образцы помещались в зазор между торцами двух стальных цилиндрических роликов диаметром 10 мм (безмуфтовый вариант испытательного прибора со свободным истечением вещества). Снаряженная роликовая сборка вместе с тензодатчиком давления на третьем ролике, соосном с двумя другими, устанавливалась в основание копра. Механическая жесткость копровой системы нагружения составляла 0,33 МН/мм. Давление удара и сигнал от фотоприемника (германиевый фотодиод ФД-10Г с областью спектральной чувствительности 0,5-1,75 мкм) о моменте возникновения взрыва в образце одновременно регистрировались на двухканальном осциллографе PCS 500 с полосой пропускания 50 МГц и далее обрабатывались на персональном компьютере.

Результаты экспериментов по которым производился расчет критических параметров и строились графики приведены в Приложении 7.

Проведенные эксперименты показали, что исследованные образцы чувствительны к удару. Для всех трех веществ удары сопровождались звуковыми эффектами, иногда достаточно сильными, появлением запаха, а также вспышками света, зафиксированными фотодиодом. В результате осмотра контактных поверхностей роликов после удара, установлено, что наибольшее почернение, выгорание и выброс вещества из-под роликов характерны для Na-НДФД и п-динитрозобензола. В результате взрыва НДФД оставалась часть не изменившего цвет вещества с небольшой долей почернения.

На рис. 3.5 представлена типичная осциллограмма давления удара (нижний луч) и сигнал фотодиода (верхний луч), для удара по Na-НДФД без взрыва, а так же вид роликов с веществом после удара. На рис. 3.6 изображена осциллограмма для удара с характерными деталями процесса возбуждения взрыва при первом разрушении (сколе) образца.

На рис. 3.6 видно, что с начала удара наблюдается линейный во времени рост давления в течение ~100 мкс, продолжающийся до момента резкого спада

при  $P_0 \sim 1,2$  ГПа, с которого начинается разрушение образца. К концу разрушения, продолжающегося в течение  $\sim 10$  мкс, давление снижается примерно в два раза. Разрушению образца сопутствует сильный сигнал с фотодиода и звуковой эффект от взрыва.

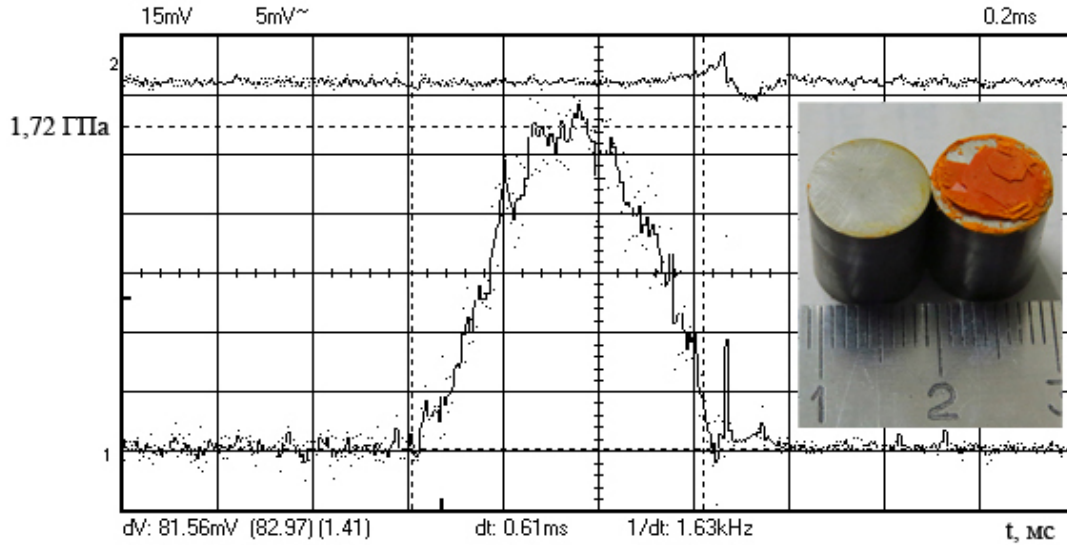


Рис. 3.5. Осциллограмма давления удара Na-НДФД,  $m = 15$  мг,  $h_0 = 0,13$  мм и вид роликов после удара

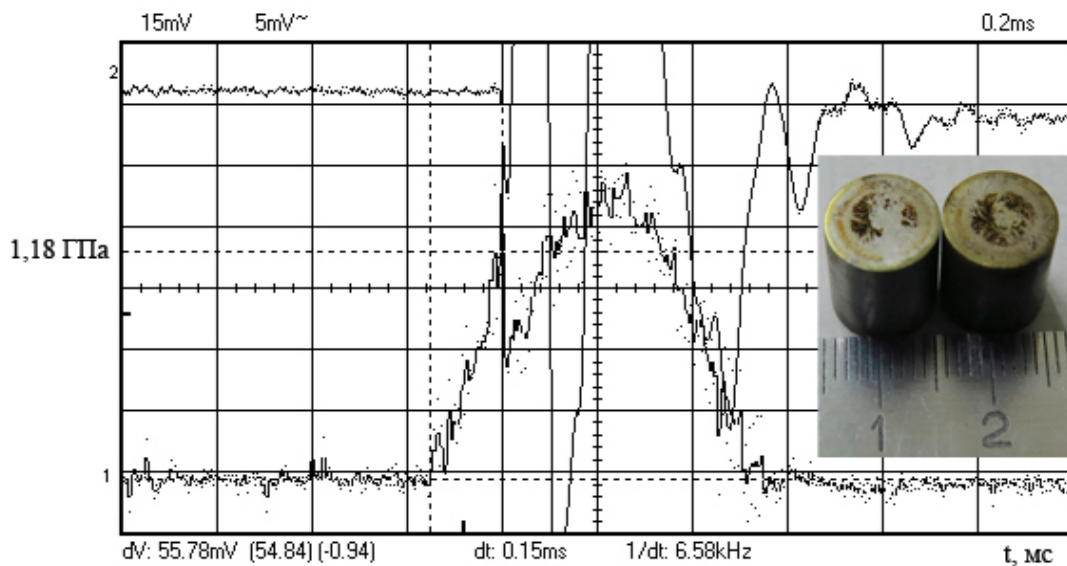


Рис. 3.6. Осциллограмма давления удара Na-НДФД,  $m = 25$  мг,  $h_0 = 0,20$  мм и вид роликов после удара



На рис. 3.7 – 3.8 представлены осциллограммы давления удара и сигналы фотодиода, для удара по п-динитрозобензолу без взрыва и со взрывом соответственно, а так же вид роликов с веществом после удара.

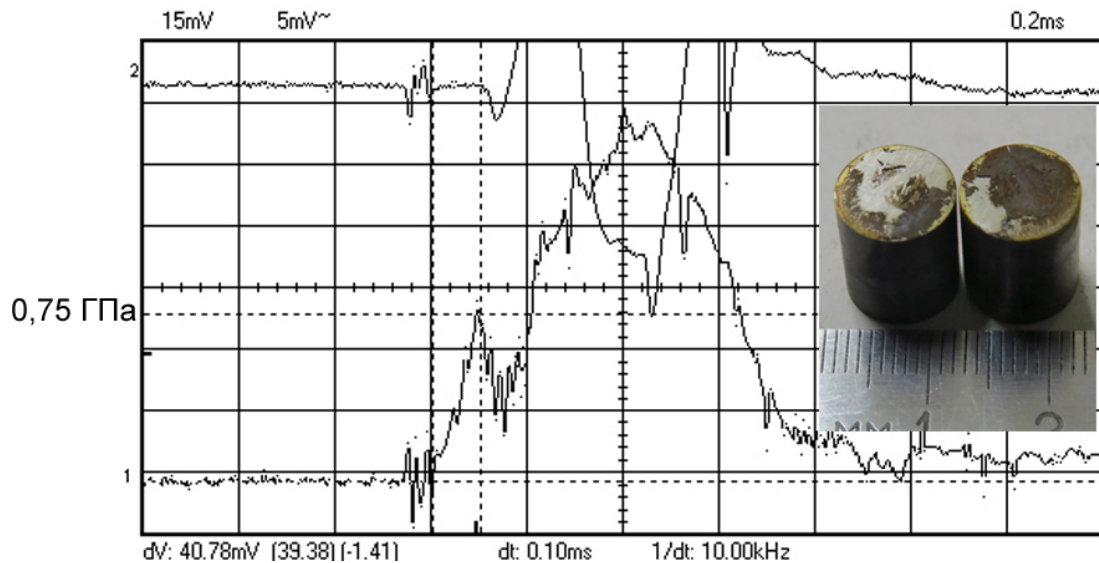


Рис. 3.7. Осциллограмма давления удара п-динитрозобензола,  $m = 40$  мг,  $h_0 = 0,36$  мм и вид роликов после удара

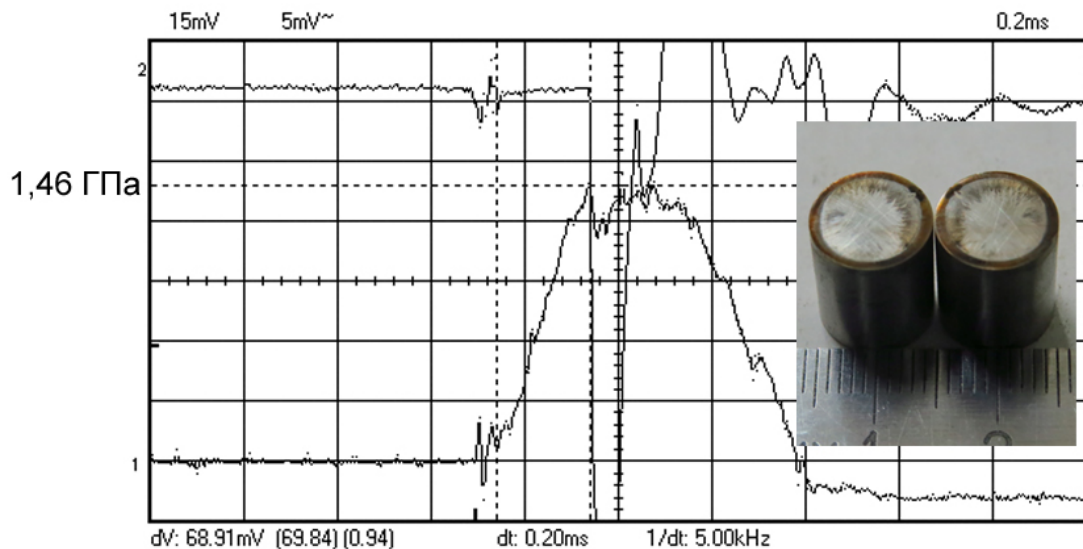


Рис. 3.8. Осциллограмма давления удара п-динитрозобензола,  $m = 15$  мг,  $h_0 = 0,10$  мм и вид роликов после удара

На рис. 3.9 – 3.10 представлены осциллограммы давления удара и сигналы фотодиода, для удара по НДФД без взрыва и со взрывом соответственно, а так же вид роликов с веществом после удара.

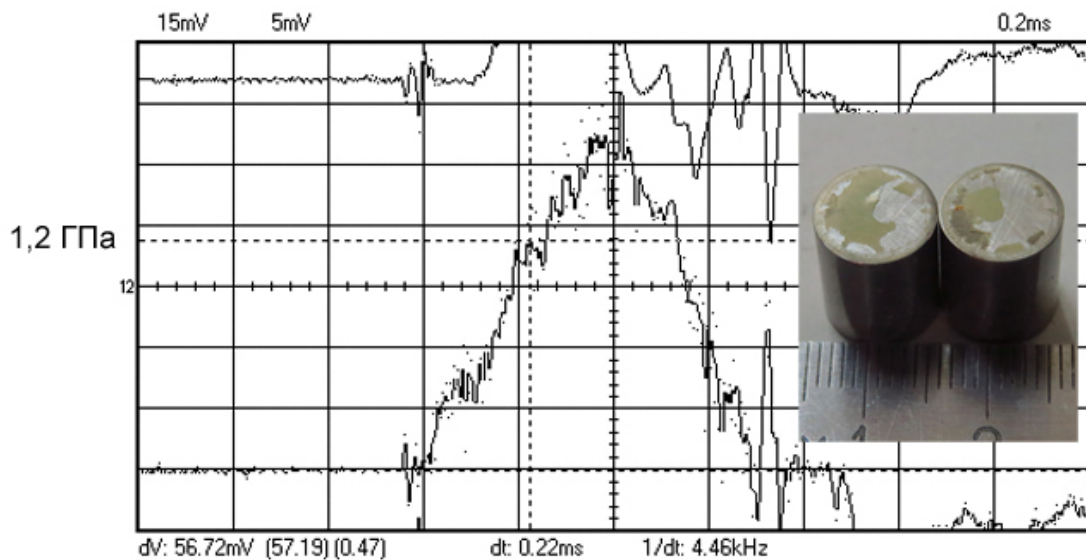


Рис. 3.9. Осциллограмма давления удара НДФД,  $m = 20$  мг,  $h_0 = 0,19$  мм и вид роликов после удара

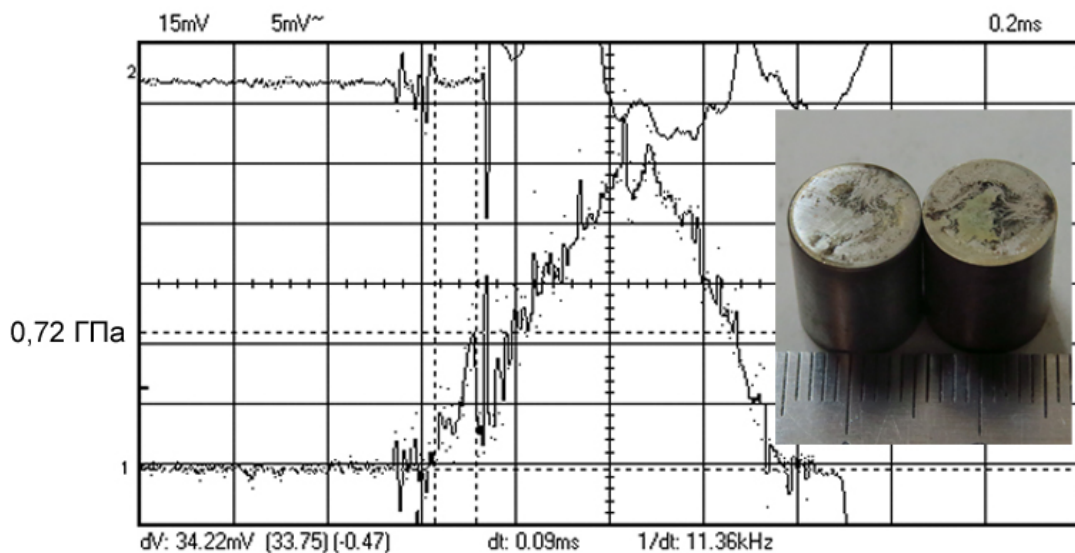


Рис. 3.10. Осциллограмма давления удара НДФД,  $m = 40$  мг,  $h_0 = 0,32$  мм и вид роликов после удара

С использованием гиперболической связи  $P_0(h_0)$  в виде  $P_0 = \sigma_0(1 + 0,385R/h_0)$ , определялась средняя прочность образцов на сжатие при ударе  $\sigma_{пр}$ . Согласно методу КД строились зависимости давления разрушения  $P_0$  от толщины зарядов  $h_0$  ( $P_0 = \sigma_{пр}(1 + 0,385R/h_0)$ ). Точки на графиках  $P_0(h_0)$ , в которых наблюдаются переходы от разрушений со взрывом при первом сколе, к разрушениям со взрывом при последующих сколах или к простым

разрушениям, называются критическими ( $h_{кр}$ ,  $P_{кр}$ ). Данные зависимости для исследованных образцов представлены на рис. 3.11 (черные точки - взрывы при первом сколе, синие точки – взрывы при втором и последующих сколах, светлые точки - отказы).

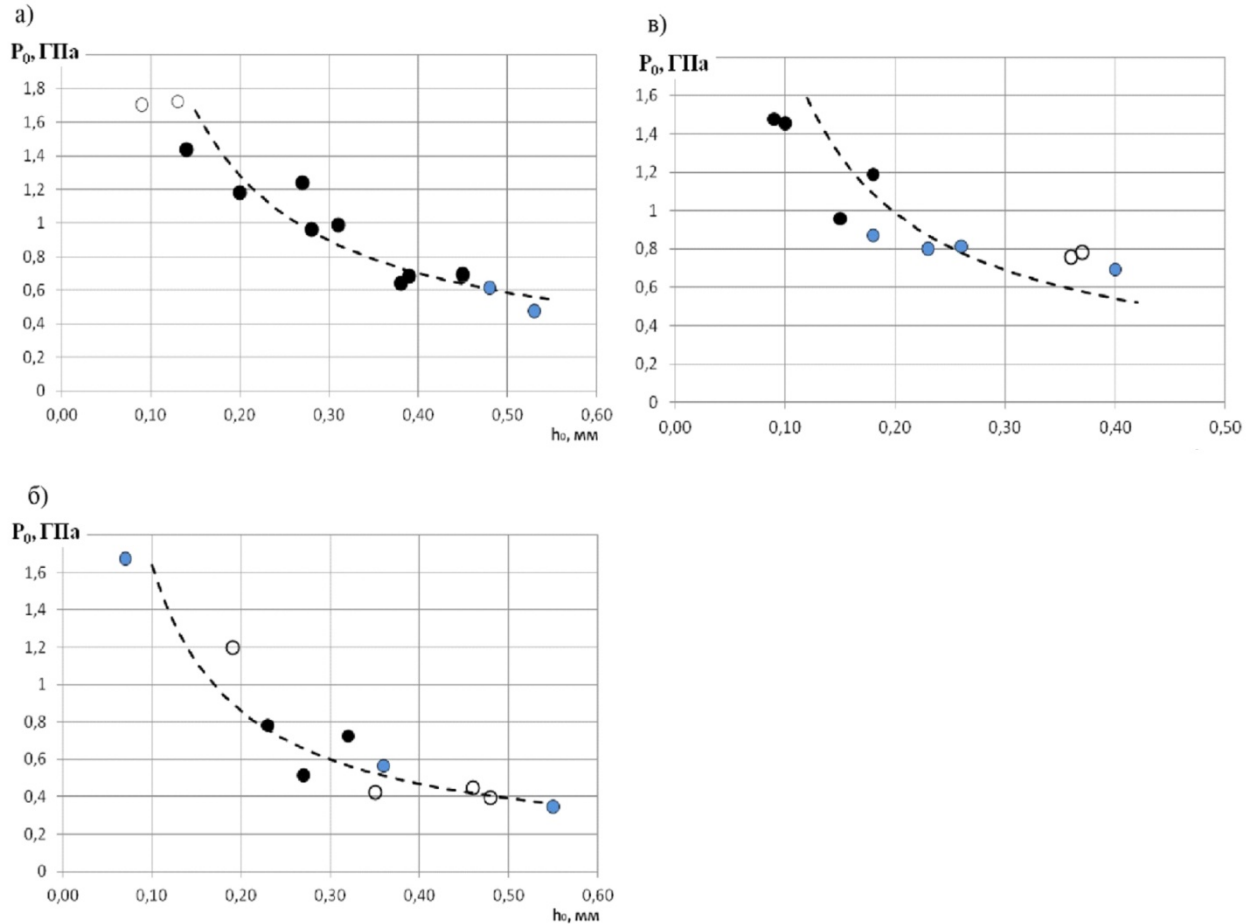


Рис. 3.11. Зависимости давлений разрушения образцов от  $h_0$ : а) Na-НДФД, б) НДФД, в) п-динитрозобензол

Критические параметры инициирования исследованных веществ представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13

Критические параметры инициирования исследованных веществ

№	Вещество	$\sigma_{пр}$ , МПа	$P_{кр}$ , ГПа	$h_{кр}$ , мм
1	Na-НДФД	121	0,64	0,45
2	НДФД	81	0,55	0,34
3	п-динитрозобензол	93	1,09	0,18

Анализ литературных данных по частоте взрывов (груз 10 кг, высота падения 25 см) и минимальной высоте падения груза (2 кг) на навеску ВВ (0,02 г), приводящего хотя бы к одному взрыву из десяти [72, стр 318], а также по  $P_{кр}$  ВВ [43] позволяет расположить эти вещества в ряд по степени возрастания их чувствительности к удару (таблица 3.14).

Таблица 3.14

## Характеристика чувствительности к удару различных ВВ

№	ВВ	Частота взрывов, %	Высота падения груза $H_{min}$ , см	$P_{кр}$ , ГПа	$h_{кр}$ , мм
1	ТНТ	4 – 8	100	1,2	0,08
2	Тетрил	50 - 60	26	0,84	0,12
3	Гексоген	70 - 80	18	0,7	0,25
4	Октоген	70 - 80	32	0,64	0,45
5	ТЭН	100	17	0,49	0,27

Видно, что соблюдается общая закономерность того, что чем более чувствительно вещество к удару, тем ниже  $P_{кр}$ . Однако, если применить это к исследованным соединениям, то получится, что НДФД чувствительней октогена, что явно не так. По-видимому, сравнивать между собой критические параметры можно, только если вещества претерпевают взрывчатое превращение в результате удара.

Чувствительность исследуемых веществ можно объяснить возникновением тепловых вспышек, возникающих вследствие быстрой (в течение  $\sim 10$  мкс) накачки энергии из копровой системы нагружения в разрушающиеся образцы. Из-за действия сил инерции эта энергия сначала аккумулируется в образце, стимулируя протекание в нем физических или химических превращений, а затем расходуется на радиальный разброс продуктов разрушения, а также газовых и конденсированных продуктов реакции.

По данным наблюдений, можно предположить, что в результате удара наиболее интенсивно разлагаются Na-НДФД и п-динитрозобензол, что повышает опасность данных соединений, по сравнению с НДФД.

### 3.6. Исследование скорости горения веществ в бомбе постоянного давления

Скорость горения в приборе постоянного давления (ППД) определялась для НДФД, Na-НДФД и п-динитрозобензола. Согласно методике [74], заряды из твердого вещества готовились методом глухого прессования в прозрачные полиакриловые трубки внутренним диаметром 7 мм, наружным – 10 мм, давление прессования – 300 МПа.

Исследуемые твёрдые вещества были тщательно измельчены (размер частиц  $\sim 10$  мкм), поскольку послойное горение заряда, спрессованного из крупных (более 50 – 100 мкм) частиц легко, особенно при высоких давлениях, переходит в объёмное горение.

Основной частью лабораторной установки для определения скорости горения образцов при умеренно-повышенных давлениях является ППД, который показан на рис. 3.12 [74].

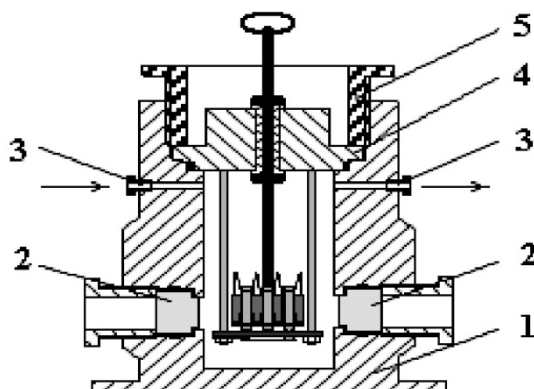


Рис. 3.12. Прибор постоянного давления

Прибор представляет собой толстостенный металлический сосуд (1) из легированной стали объемом 2 - 3 литра, рассчитанный на давление 30 МПа. В нижней части корпуса расположены два окна, герметически закрытые шлифованными блоками из органического стекла (2). В средней части корпуса имеются отверстия (3), предназначенные для подачи и сброса газа. В корпус прибора вставляется пробка (4), на которой собраны устройства для крепления и воспламенения 8-ми образцов. В пробке имеется несколько изолированных электрических выводов для подключения внешних электрических цепей.

Закрепление пробки в корпусе осуществляется с помощью накидной гайки (5). Требуемое давление создается подачей в ППД сжатого газообразного азота.

Скорость горения определялась тензометрическим методом, который основан на фиксации изменения во времени давления в бомбе при горении образца. В результате получали осциллограммы зависимости давления от времени, которые представлены на рис. 3.13 – 3.21. Для каждого образца скорость горения рассчитывалась исходя из измеренной перед опытом высоты образца и времени его горения, которое отсчитывалось между двумя угловыми точками на осциллограмме. Рассчитанные скорости горения образцов приведены на осциллограммах (рис. 3.13 – 3.21). В экспериментах определялось минимальное давление в ППД, при котором происходило горение зарядов, а также скорости горения при давлении 9,4 МПа. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.15.

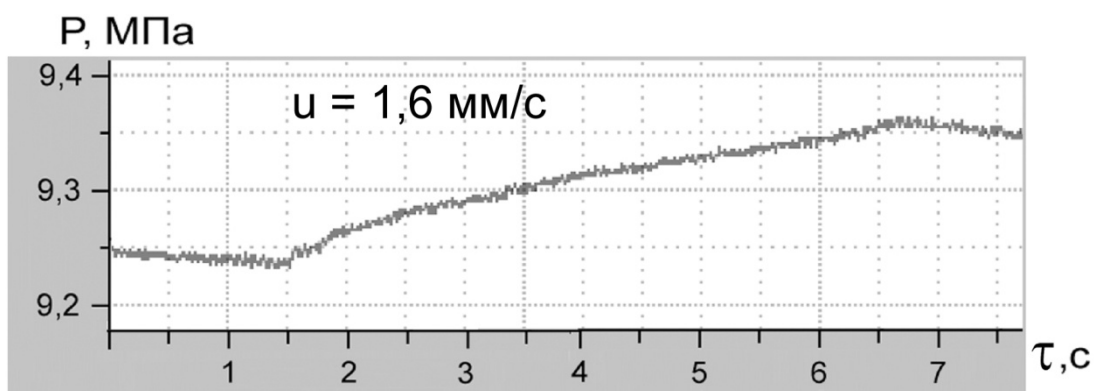


Рис. 3.13. Осциллограмма  $p(\tau)$  для НДФД (длина шашки - 8,5 мм, время горения – 5,2 с)

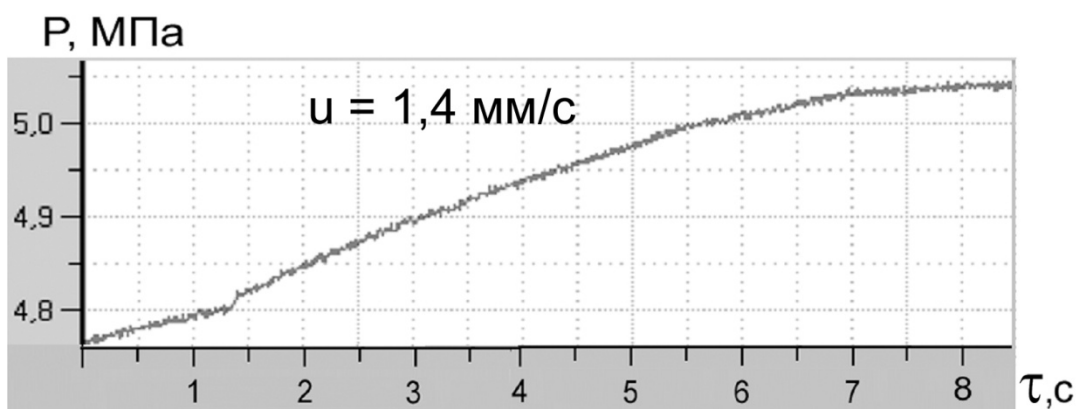


Рис. 3.14. Осциллограмма  $p(\tau)$  для НДФД (длина шашки - 7,9 мм, время горения – 5,8 с)

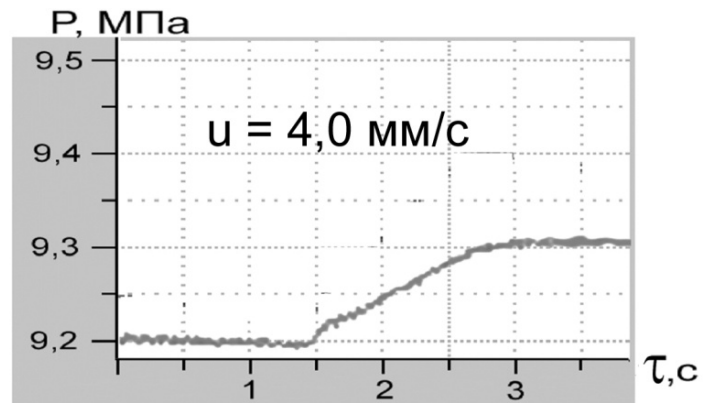


Рис. 3.15. Осциллограмма  $p(\tau)$  для Na-НДФД (длина шашки - 5,3 мм, время горения - 1,32 с)

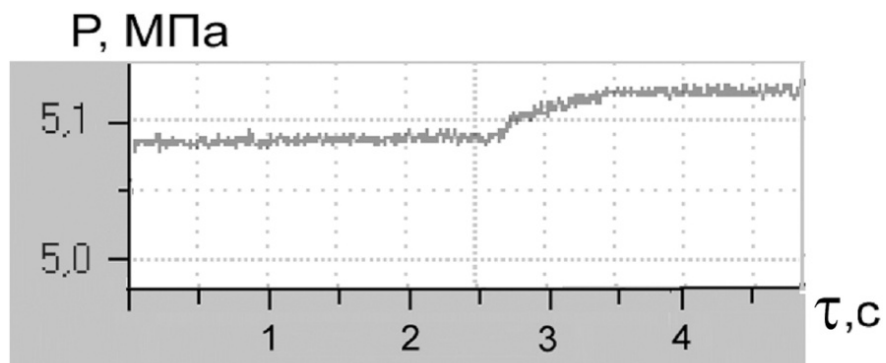


Рис. 3.16. Осциллограмма  $p(\tau)$  для Na-НДФД (длина шашки - 5,9 мм, сгорел только воспламенитель)

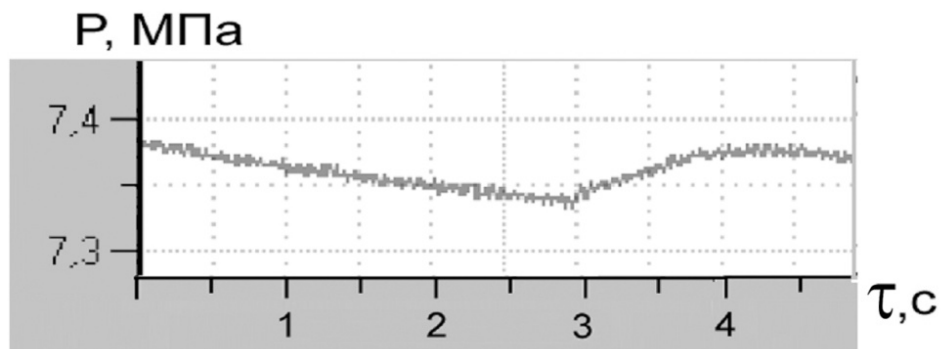


Рис. 3.17. Осциллограмма  $p(\tau)$  для Na-НДФД (длина шашки - 5,9 мм, сгорел только воспламенитель)

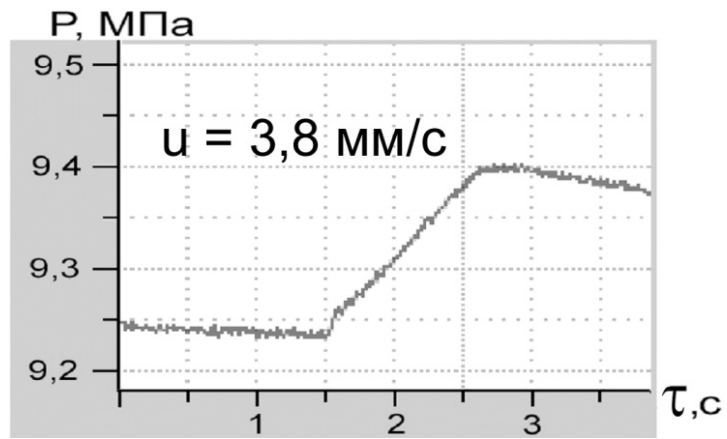


Рис. 3.18. Осциллограмма  $p(\tau)$  для п-динитрозобензола (длина шашки - 4,4 мм, время горения - 1,15 с)

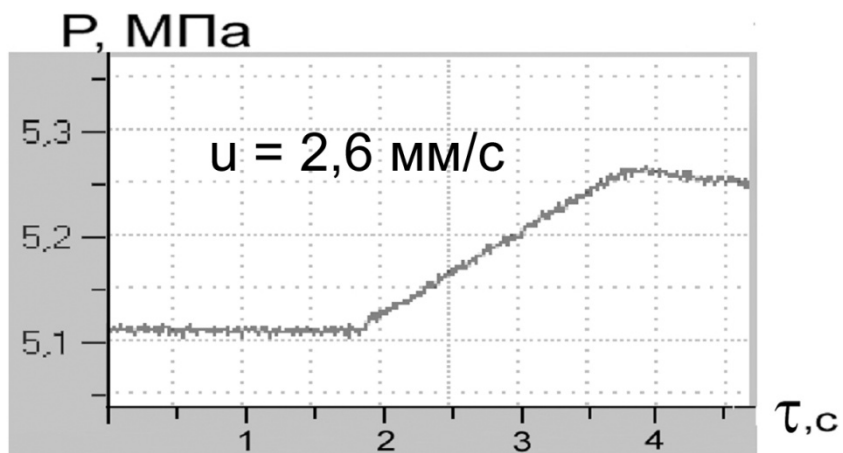


Рис. 3.19. Осциллограмма  $p(\tau)$  для п-динитрозобензола (длина шашки - 5,0 мм, время горения - 1,95 с)

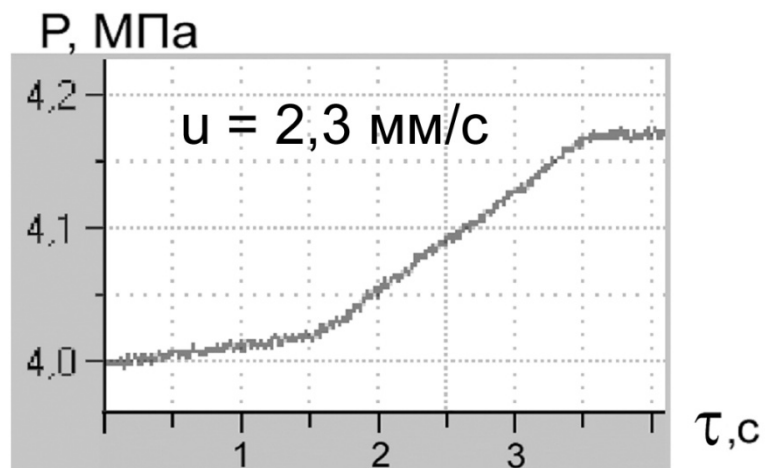


Рис. 3.20. Осциллограмма  $p(\tau)$  для п-динитрозобензола (длина шашки - 4,4 мм, время горения - 1,95 с)



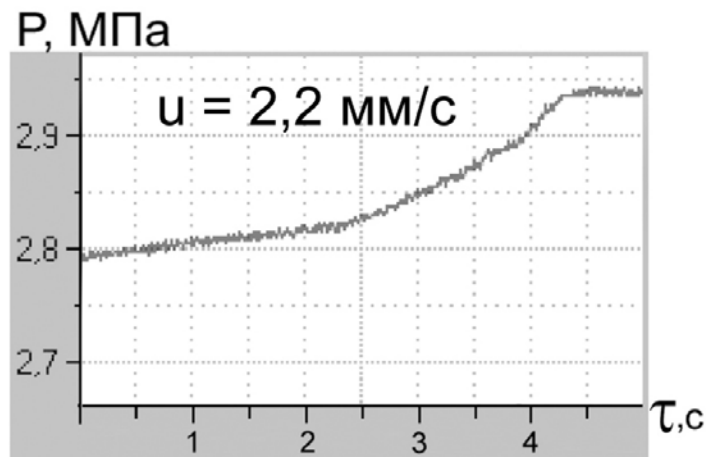


Рис. 3.21. Осциллограмма  $p(\tau)$  для п-динитрозобензола (длина шашки - 5,0 мм, время горения – 2,3 с)

Таблица 3.15

Скорости горения исследованных веществ, определенные в ППД

Вещество	Скорость горения (9,4 МПа), мм/с	Примечание
НДФД	1,6	не воспламеняется ниже 4,5 МПа
Na-НДФД	4,0	не воспламеняется ниже 7,5 МПа
п-динитрозобензол	3,8	не воспламеняется ниже 2,5 МПа

Из таблицы 3.15 видно, что Na-НДФД имеет наибольшую скорость горения, но минимальное давление, при котором горение возможно у него самое большое. Также показано, что скорость горения образцов слабо зависит от давления.

## Глава 4. Обсуждение результатов

### 4.1. Пожаровзрывоопасность аэрогелей исследованных веществ

Из 11 исследованных соединений 4 имеют в своей структуре эксплозифорные группы. Это НДФД, Na-НДФД, п-динитрозобензол и п-нитроанизол. НДФД и п-динитрозобензол имеют близкие значения температур воспламенения и самовоспламенения, которые практически совпадают с максимумами экзотермических пиков (данные кривых ДТА снятых при наименьшей скорости нагрева). В предыдущей главе говорилось, что для Na-НДФД такие понятия как температура воспламенения и самовоспламенения не применимы, так как отсутствует пламя при испытании на ОТП, а наиболее подходит понятие температуры вспышки, так как вещество претерпевает мгновенное превращение, сопровождаемое вспышкой и сильным звуковым эффектом. Температура вспышки Na-НДФД также совпадает с максимумом экзотермического пика на дериватограмме, и составляет 360 °С. Учитывая, что НДФД, Na-НДФД и п-динитрозобензол имеют большой тепловой эффект разложения как в атмосфере воздуха, так и в атмосфере азота, что согласуется с теплотами взрыва, рассчитанными по программам REAL и SD, данные вещества можно отнести к группе соединений, склонных к взрывчатому превращению. При этом наибольшее сходство с ВВ имеет Na-НДФД. п-Нитроанизол обладает повышенной испаряемостью и довольно стоек термически, о чем свидетельствует то, что в условиях закрытых тиглей практически отсутствуют следы разложения при нагревании до 260 °С (при достижении данной температуры вещество полностью испаряется).

Подобное поведение веществ хорошо согласуется с литературными данными. В работе [71] был сделан вывод о том, что чем меньше разность между температурой плавления и температурой начала быстрого экзотермического разложения ( $t_{н.экз.р.} - t_{пл.}$ ), тем более вещество склонно к

взрывчатому превращению. Для исследованных в данной работе веществ, склонных к взрывчатому превращению эта разность практически равна нулю (НДФД), либо вещество вовсе не плавится до момента разложения (п-динитрозобензол и Na-НДФД), а для п-нитроанизола, не склонного к взрывчатому превращению она превышает 200 °С.

Опасность НДФД, Na-НДФД и п-динитрозобензола возрастает и в связи с их чувствительностью к удару. Причем, если оценивать степень превращения вещества, интенсивность сигнала фотодиода и силу звукового эффекта, то наиболее опасными веществами являются Na-НДФД и п-динитрозобензол.

Хорошая сходимость значений температур вспышки Na-НДФД и п-динитрозобензола, полученных расчетным и экспериментальным методами, косвенно указывает на достоверность определенных методом Киссинджера кинетических параметров первичной стадии термического распада, а также лишней раз подтверждает, что данные вещества обладают взрывчатыми свойствами. О наличии взрывчатых свойств говорит и то, что данные вещества горят в ППД.

По найденным кинетическим параметрам разложения Na-НДФД и п-динитрозобензола ( $E_a = 182,6$  кДж/моль и  $E_a = 196$  кДж/моль соответственно), которые сопоставимы с кинетическими параметрами термолиза других ароматических нитро- и нитрозосоединений, представленными в литературе [59, 60], сделан вывод, что начальной стадией распада может быть либо гомолитический разрыв связи C-N, либо молекулярные реакции с участием нитро- и нитрозогрупп.

Важными параметрами пожаровзрывоопасности веществ являются температура начала интенсивной убыли массы ( $t_{н.уб.}$ ) и температура начала экзотермического разложения ( $t_{н.экз.р.}$ ), определяемые по данным ДТА и ДСК. В работе [4] показано, что существует взаимосвязь между  $t_{н.уб.}$  и пожароопасностью: чем выше  $t_{н.уб.}$ , тем выше  $t_{вос}$  и тем ниже пожарная опасность. В таблице 4.1 представлены значения  $t_{н.уб.}$ ,  $t_{н.экз.р.}$ , температур

максимумов экзотермических пиков ( $t_{\text{max.экз.р.}}$ ),  $t_{\text{вос}}$  и  $t_{\text{сам}}$  для всех исследованных веществ. Данные ДТА и ДСК представлены в основном для скорости нагрева 5 °С/мин. Исключение составляют хлорамбуцил (10 °С/мин), ноопепт и его гранулят (20 °С/мин).

Таблица 4.1

Характеристики пожароопасности исследуемых веществ, полученные методами ДТА и ДСК (скорости нагрева 5 °С/мин), а также на установке ОТП

№	Вещество	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{н.уб.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{н.экз.р.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{max.экз.р.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{вос}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{сам}}, ^\circ\text{C}$
1	Люминол	-	295	300	320, 387	470	нет до 650
2	НДФД	315	318	323	329	320	320
3	Na-НДФД	-	335	335	360	$t_{\text{всп}}: 360$	
4	п-динитрозо-бензол	-	145	150	182	165	175
5	п-нитроанизол	54	140	-	-	155	465
6	N-метил-п-анизидин	21	120	-	-	125	435
7	Хлорамбуцил*	67	220	233	260	290	450
8	Лимфотест	-	285	285	300	295	445
9	Миристамед	95	151	272	323, 357, 475	235	325
10	Ноопепт**	97	278	343	374, 573	295	420
11	Гранулят ноопепта**	200	217	217	560	245	465

\* - данные дериватограммы при скорости нагрева 10 °С/мин

\*\* - данные термограмм при скоростях нагрева 20 °С/мин

Пожаровзрывоопасные характеристики НДФД, Na-НДФД и п-динитрозобензола находятся в узком температурном интервале, не превышающем 30 °С. НДФД претерпевает экзотермическое разложение с плавлением, которое приводит к самовоспламенению образца при 320 °С. До этого необходимых для воспламенения концентраций паров вещества и газообразных продуктов разложения не создается, о чем свидетельствует отсутствие потери массы вещества на кривых ТГ до достижения температуры

разложения. То есть, фактически, у НДФД отсутствует температура воспламенения, но имеется температура самовоспламенения. Разложение Na-НДФД протекает без признаков плавления, до вспышки убыли массы вещества также не наблюдается, с чем и связано отсутствие температуры воспламенения. Возможно, вещество разлагается в твердой фазе. Небольшую разницу в температурах воспламенения и самовоспламенения п-динитрозобензола можно объяснить возгонкой вещества и воспламенением образовавшихся паров. Об этом свидетельствует и более плавная убыль массы на кривых ТГ.

На рис. 4.1 представлена диаграмма, отражающая взаимосвязь температурных характеристик исследуемых образцов. Для 7 веществ (люминол, НДФД, Na-НДФД, п-динитрозобензол, хлорамбуцил, лимфотест, гранулят ноопепта) температура начала интенсивной убыли массы отличается от температуры начала экзотермического разложения не более чем на 13 °С. Это говорит о том, что процессы убыли массы непосредственно связаны с разложением вещества. Для хлорамбуцила и гранулята ноопепта значения температур воспламенения не сильно отличается от  $t_{н.уб.}$  и  $t_{н.экз.р.}$ . Значит помимо паров самих веществ воспламеняются в основном газопарообразные продукты разложения. Люминол начинает разлагаться при 300 °С с небольшим вспениванием образца, при более высокой температуре наблюдается тление, а воспламеняется он лишь при 470 °С.

Начальная убыль массы ноопепта связана, видимо, с его испарением. При 295 °С создается концентрация паров, способная к воспламенению, а при 343 °С начинается экзотермическое разложение. Разложение миристамеда обсуждалось в главе 2, его начальная убыль массы связана как с испарением, так и с разложением образца.

Убыль массы п-нитроанизола и N-метил-п-анизидина связана с интенсивным испарением образцов. При этом очень быстро над поверхностью жидкостей создаются концентрации веществ, способные воспламеняться. В

связи с этим температуры воспламенения отличаются от  $t_{н.уб.}$  не более чем на  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

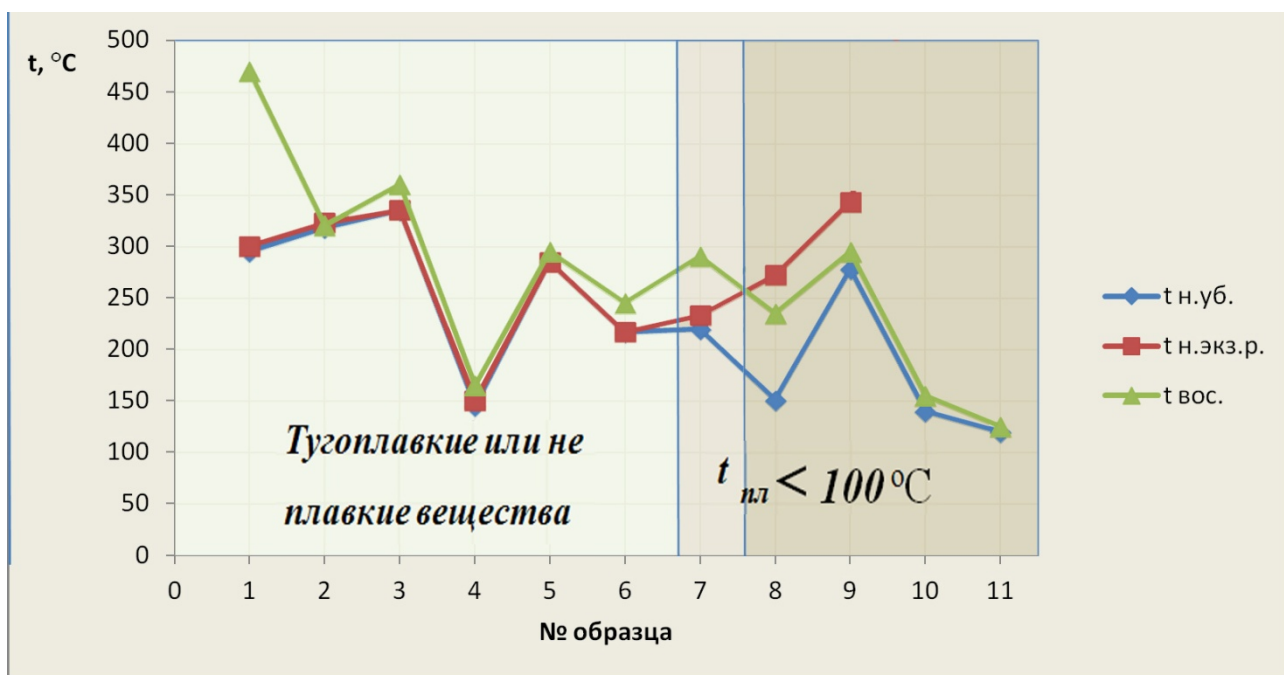


Рис. 4.1. Взаимосвязь температурных характеристик исследуемых образцов (1 – люминол, 2 - НДФД, 3 – Na-НДФД, 4 – п-динитрозобензол, 5 – лимфотест, 6 – гранулят ноопепта, 7 – хлорамбуцил, 8 – миристамед, 9 – ноопепт, 10 – п-нитроанизол, 11 – N-метил-п-анизидин)

Таким образом обнаружена связь между  $t_{н.уб.}$  и пожароопасностью. Показано, что для неплавких и тугоплавких веществ (люминол, НДФД, Na-НДФД, п-динитрозобензол, лимфотест, гранулят ноопепта) пожароопасность связана с их термостойкостью, а для веществ с температурой плавления ниже  $100^{\circ}\text{C}$  (п-нитроанизол, N-метил-п-анизидин, миристамед, ноопепт) – с процессами испарения.

#### 4.2. Пожаровзрывоопасность аэрозолей исследованных веществ

Нижний концентрационный предел распространения пламени является одним из самых важных показателей пожаровзрывоопасности пылей органических веществ. В первую очередь для пылей определяют их НКПР.

Если воспламенение наблюдается, то определяют другие показатели, например,  $P_{\max}$ ,  $dP/d\tau$ , МВСК и  $E_{\min}$ .

НКПР исследованных в данной работе 8 пожаровзрывоопасных веществ составляет (30 – 160) г/м<sup>3</sup>. Аэрозоли люминола и лимфотеста пожаровзрывобезопасны. НКПР N-метил-п-анизидина не определялся.

По классификации М.Г. Годжелло [63] аэрозоли п-динитрозобензола, п-нитроанизола и миристамеда являются взрывоопасными, а аэрозоли НДФД, Na-НДФД, хлорамбуцила, ноопепта и его гранулята - пожароопасными.

В химических и смежных отраслях промышленности используется большое количество твердых органических соединений с такими функциональными заместителями, как Cl, Br, группами  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ , HCl и другими, способными оказывать ингибирующее или флегматизирующее действие на процесс горения вещества [68, 73]. Среди исследованных нами веществ имеются вещества, содержащие группы  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{SO}_3\text{Na}$  и  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

В работе [75] было исследовано влияние групп  $-\text{SO}_3\text{Na}$  и  $-\text{SO}_3\text{H}$  на пожаровзрывоопасность пылевоздушных смесей. Результаты испытаний показали, что предел ингибирования группы  $-\text{SO}_3\text{Na}$ , находящейся в структуре вещества с общей формулой  $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{S}_n\text{Na}_k$  составляет около 20 % от молекулярной массы вещества, а предел ингибирования группы  $-\text{SO}_3\text{H}$  составляет 40 масс. %.

Если вещество содержит в одинаковых количествах группы  $-\text{SO}_3\text{H}$  и группы  $-\text{SO}_3\text{Na}$ , то расчет предела ингибирования горения пылей с этими группами путем экстраполяции составит около 30 масс. %. В структуре лимфотеста содержится 32,5 мас. % групп  $-\text{SO}_3\text{Na}$  и  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Значит, пыль лимфотеста должна быть ПВБ, что и подтверждается экспериментальными данными.

В работе [76] было определено влияние галогенов (Cl, Br) на взрывоопасность аэрозвесей. Для установления влияния хлора были отобраны 61 вещество с эмпирической формулой  $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{Cl}_n$ . Многие из этих веществ

являлись ароматическими соединениями. Была выявлена общая тенденция увеличения значений НКПР при увеличении содержания хлора в структуре вещества (рис. 4.2). В работе показано, что максимальное содержание хлора у веществ, которые дают воспламенение, составляет 28,5 масс. %. При содержании хлора в структуре вещества более 30 масс. %, взрыв становится ПВБ.

Хлорамбуцил содержит в своей структуре 23,35 масс. % хлора, миристамед – 7,8 масс. % хлора, а НКПР их составляет соответственно 80 и 65 г/м<sup>3</sup> (на рис. 4.2 хлорамбуцил и миристамед отображены красными квадратами под номерами 62 и 63 соответственно). Эти значения согласуются с представленной зависимостью. Массового содержания Cl недостаточно для того, чтобы пыль хлорамбуцила и миристамеда была пожаровзрывобезопасной.

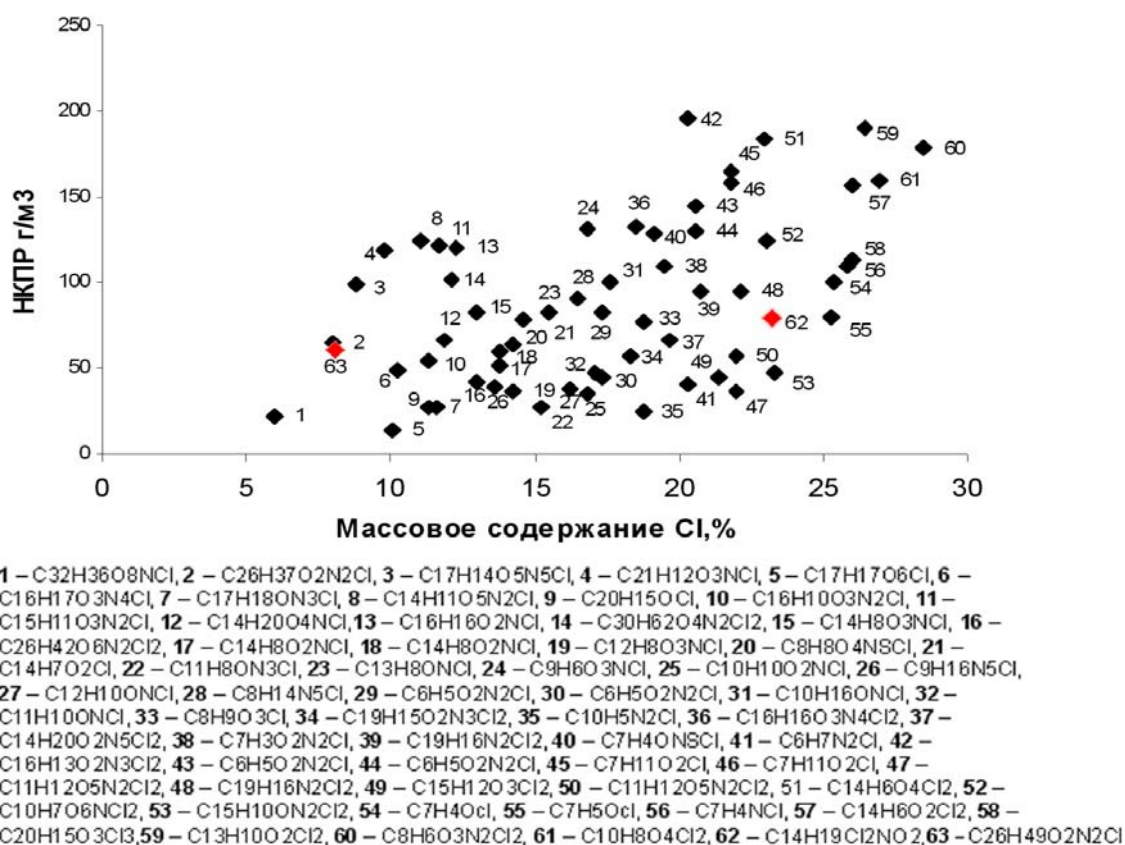


Рис. 4.2. Зависимость НКПР от массового содержания хлора

Для определения влияния элементов O и N в структуре вещества на величину НКПР из справочников [2, 52, 77, 78] были отобраны 117 органических соединений с общей формулой C<sub>a</sub>H<sub>b</sub>O<sub>c</sub>N<sub>d</sub> с различным массовым



содержанием данных элементов. Все отобранные вещества и их значения НКПР приведены в таблице 23 Приложения 8. На рис. 4.3 представлена точечная диаграмма, отражающая зависимость значений НКПР от массового содержания N и O в составе данных веществ. Как видно, значения НКПР нитросоединений не превышают  $174 \text{ г/м}^3$ , тогда как соединения без нитрогрупп могут иметь более высокие значения. Но в целом их поведение идентично. Нижняя граница массового содержания N и O в структуре вещества, при которой происходит увеличение значений НКПР некоторых соединений, вплоть до того, что пыль становится ПВБ, составляет примерно 50 % (таблица 4.2).

Таблица 4.2

## НКПР веществ с повышенным содержанием элементов O и N

№	Вещество	M, г/моль	Содержание элементов N и O, масс. %	НКПР
1	N,N'-диметилмочевина, $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	88	50	300
2	Гидразодикарбонамид, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4$	118	74,6	403
3	Барбитуровая кислота, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$	128	59,4	Нет до 500
4	L-Глутамин, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$	146	52,1	Нет до 550
5	Азодикарбонамид, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$	116	75,9	Нет до 525

Следует отметить, что максимальное содержание инертных элементов N и O у веществ, которые дают воспламенение, составляет 74,6 %. При наличии элементов N и O более 75,9 масс. %, взвесь становится ПВБ. Однако некоторые вещества не воспламеняются и при более низком содержании элементов N и O (образец № 3 в таблице 4.2 – 59,4 % и образец № 4 – 52,1 %). Таким образом, имеется область неустойчивого влияния инертных элементов на процесс горения пылей при содержании N и O от 52,1 до 74,6 %, когда некоторые вещества в этой области способны воспламеняться, а некоторые нет.

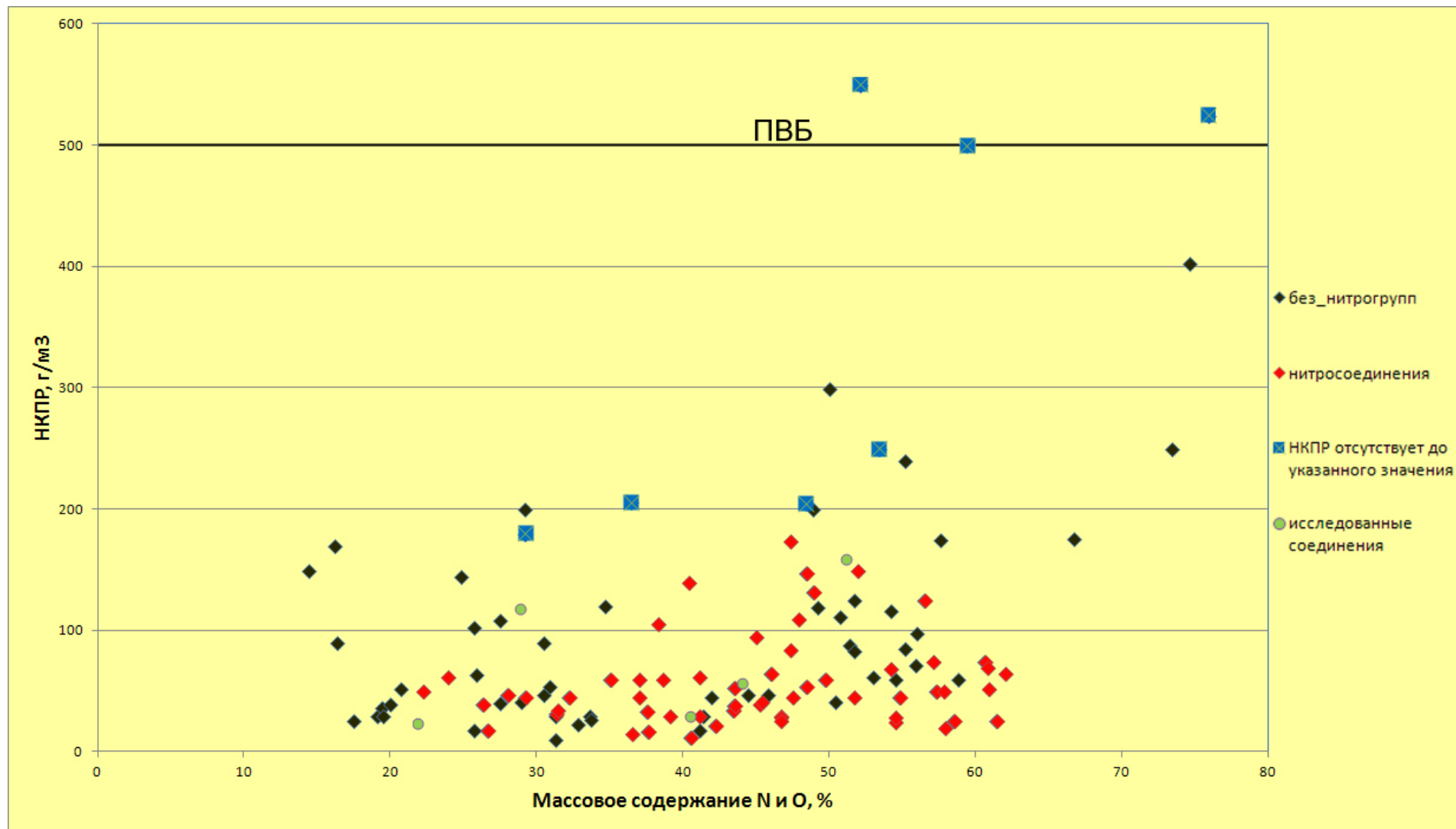


Рис. 4.3. Зависимость НКПР от массового содержания N и O в веществе с общей формулой  $C_aH_bO_cN_d$ . Точки построены по данным таблицы 23 Приложения 8

На рис. 4.3 также отмечены 5 исследованных нами веществ, характеристики которых представлены в таблице 4.3. НКПР этих соединений хорошо согласуется с другими веществами, представленными на диаграмме.

Таблица 4.3

НКПР исследуемых веществ и процентное содержание элементов О и N

№	Вещество	М, г/моль	Содержание элементов N и O, масс. %	НКПР
1	N-метил-п-анизидин, $C_8H_{11}ON$	137	21,9	24*
2	Ноопепт, $C_{17}H_{22}O_4N_2$	318	28,9	119
3	п-нитроанизол, $C_7H_7O_3N$	153	40,5	30
4	п-динитрозобензол, $C_6H_4N_2O_2$	136	44,1	57
5	НДФД, $C_8H_5N_3O_4$	207	51,2	160

\* - значение, рассчитанное по формуле (10)

Особо следует сказать о люминоле, НКПР которого не был обнаружен вплоть до  $500 \text{ г/м}^3$ . Массовое содержание N и O в структуре вещества составляет 41,8 %, чего не достаточно для того чтобы пыль могла быть ПВБ. ПВБ люминола можно объяснить его гигроскопичностью, что было показано на дериватограммах. Содержание влаги до 5 % не влияет особо на значения НКПР. Порошок люминола содержит 10-16 % влаги и с учетом высокого содержания инертных элементов N и O в структуре вещества этого оказалось достаточно для того чтобы аэрозоль стала ПВБ.

Если люминол не успеет поглотить достаточного количества влаги, вероятней всего, его пылевоздушная смесь будет распространять пламя. Рассчитанное по формуле (10) значение НКПР люминола, составляющее  $36 \text{ г/м}^3$ , хорошо вписывается в общую зависимость, представленную на рис.4.3.

#### 4.3. Анализ методов расчета энтальпий образования и теплот сгорания

Расчет энтальпий образования исследованных соединений методом аддитивных связей [52] показал его непригодность для соединений со сложной

структурой, таких как хлорамбуцил, ноопепт, люминол и его производные (разброс значений достигает 55 ккал/моль). Так же с помощью данного метода невозможно рассчитать энтальпии образования сложных органических солей (миристамед, лимфотест).

На примере нитрозобензола и п-динитрозобензола было показано, что из полуэмпирических квантово-химических методов наиболее точны MNDO и MNDO-d (погрешность – 8 ккал/моль), однако если есть возможность расчета нитрозосоединений методом Бенсона или методом аддитивных связей (для простых структурных формул), то предпочтение лучше отдавать им.

Расчет энтальпий образования нитросоединений лучше проводить методами PM3, PM5 и методом Бенсона (разброс значений до 7 ккал/моль при расчете НДФД). Методы AM1, MNDO и MNDO-d при расчете нитросоединений дают больший разброс (до 35 ккал/моль). Данный вывод относительно методов PM3 и AM1 согласуется с данными работы [50].

Энтальпия сгорания играет важную роль при оценке пожарной опасности веществ. Её применяют при оценке пожаровзрывоопасности аэрозолей, при определении группы горючести, при расчетах нижнего концентрационного предела распространения пламени, максимального давления взрыва, минимального взрывоопасного содержания кислорода, адиабатической температуры горения. Энтальпии сгорания, рассчитанные по закону Гесса и методом Коновалова-Хандрика (табл. 3.10) довольно хорошо согласуются между собой: для 7 веществ значения отличаются не более чем на 2 %, а для 3 веществ отклонения составляют 3,2, 4 и 4,5 %. Рекомендуется использовать значения, полученные по закону Гесса, как более надежные.

## Выводы

1. С применением стандартных методик исследования определены параметры пожаровзрывоопасности аэрогелей и аэровзвесей 11 порошкообразных веществ. Показано, что все вещества являются горючими, а многие их пылевоздушные смеси – взрывопожароопасными. При помощи программы ChemBio3D и различных расчетных методов получены энтальпии образования и теплоты сгорания исследуемых соединений.

2. Установлено, что инертные элементы N и O в структуре вещества с общей формулой  $C_aH_bN_cO_d$  с содержанием до 52 масс. % практически не влияют на величину НКПР. При наличии N и O от 52 до 75 масс. % наблюдается область неустойчивого влияния инертных элементов на процесс горения пылей, когда некоторые вещества в этой области способны воспламеняться, а некоторые нет.

3. Определены температуры начала интенсивной термической убыли массы, температуры начала экзотермического разложения и величины тепловых эффектов. Показано, что для неплавких и тугоплавких веществ (люминол, НДФД, Na-НДФД, п-динитрозобензол, лимфотест, гранулят ноопепта) пожароопасность связана с их термостойкостью, а для веществ с температурой плавления ниже  $100^\circ\text{C}$  (п-нитроанизол, N-метил-п-анизидин, миристамед, ноопепт) – с процессами испарения.

4. Рассчитанные по программам Real и SD (Shock and Detonation) значения теплот взрыва п-динитрозобензола, НДФД и Na-НДФД сопоставимы с теплотами взрыва пикрата аммония и дымного пороха. Показано, что для расчета значений температур вспышки п-динитрозобензола и Na-НДФД, для которых взрывчатые свойства выражены слабо, применимы закономерности классической теории теплового взрыва.

5. Методом Киссинджера определены кинетические параметры начальной стадии термического разложения Na-НДФД и п-динитрозобензола ( $E_a = 182,6$  кДж/моль,  $\lg A = 11,8 \text{ c}^{-1}$  и  $E_a = 196$  кДж/моль,  $\lg A = 20,1 \text{ c}^{-1}$ , соответственно),

сопоставимые с кинетическими параметрами термолиза других ароматических нитро- и нитрозосоединений, распад которых может проходить в виде гомолитического разрыва связей C-N, или молекулярных реакций с участием нитро- или нитрозогрупп.

6. С использованием метода критических давлений показано, что п-динитрозобензол, НДФД и Na-НДФД чувствительны к удару. По данным наблюдений, можно предположить, что в результате удара наиболее интенсивно разлагаются Na-НДФД и п-динитрозобензол, что повышает опасность данных соединений, по сравнению с НДФД.

7. С использованием прибора постоянного давления определены скорости горения Na-НДФД, НДФД и п-динитрозобензола. Возможность горения зарядов этих веществ в атмосфере азота подтверждает наличие у них взрывчатых свойств.

8. На основании проведенных экспериментов показано, что из 4 веществ, содержащих эксплозифорные группы, 3 вещества (п-динитрозобензол, НДФД и Na-НДФД) являются склонными к взрывчатому превращению, при этом Na-НДФД по характеру разложения приближается к взрывчатым веществам.

9. Результаты исследований внесены в технологические регламенты и ТУ производства исследованных фармацевтических препаратов на опытном заводе МНПО «НИОПИК» и предприятиях ООО «ИФОХИМ», используются для установления и уточнения категорий промышленных зданий по пожаровзрывоопасности, категорий взрывоопасности технологических объектов, для создания безопасных режимов работы оборудования на стадиях получения и сушки. Соответствующие акты внедрения приведены в Приложении 9.

### Список литературы

1. Кнунянц И. Л. и др. Химическая энциклопедия т.2 // М.: Советская энциклопедия, 1990 г., стр. 616.
2. Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. – 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Асс. «Пожнаука», 2004 г. – Ч.2. – 774 с.
3. Сейфулла Р.Д. Спортивная фармакология. // ИПК «Московская правда», М., 1999 г.
4. Аносова Е.Б. Пожаровзрывоопасность новых фармацевтических препаратов и полупродуктов их синтеза: Диссертация на соискание ученой степени к. т. н. // М., 2009 г., 176 с.
5. Бурбелло А.Т., Шабров А.В. Новейшая энциклопедия современных лекарств. // «ОЛМАМедиаГрупп», М., 2011 г.
6. Синельников Б.М., Храмцов А.Г., Евдокимов И.А., Рябцева С.А., Серов А.В. Лактоза и ее производные. // Санкт-Петербург, 2007 г., стр. 22.
7. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. // М., 1970 г., стр. 5; 99.
8. Куриленко О.Д. Краткий справочник по химии. // Киев, «Наукова дума», 1974 г., стр. 487.
9. ECDIN Environmental Chemicals Data and Information Network (1993 г.).
10. SAFETY DATA SHEET from the E, Merck SDS-CD ROM (1995 г.).
11. HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY. 11 th ed. // New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1987 г.
12. Козак Г.Д., Райкова В.М., Казакова С.В., Алешкина Е.И. Экспериментальные методы исследования безопасности экзотермических реакций: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева., 2008. – 60 с.

13. Молчадский О.И. Прогноз пожарной опасности строительных материалов при использовании методов термического анализа: Автореферат диссертации на соискание ученой степени к. т. н. // М., 2001.- С. 4-13.

14. Эпштейн Н.А. О методах экспериментального определения и прогнозирования способности веществ и смесей к экзотермическому разложению и опасному саморазогреву // Пожаровзрывобезопасность.- 1996.- №2.- с. 3-7.

15. Васин А.Я., Маринина Л.К., Аносова Е.Б. О методике определения температуры начала интенсивного термического разложения твердых веществ и материалов.// Пожарная безопасность.- 2006.- №6.- с.11-14.

16. Васин А.Я., Аносова Е.Б. Определение температуры начала экзотермического разложения порошкообразных веществ с помощью дифференциально-термического анализа.// Успехи в химии и химической технологии: Сб.науч.тр. Т. XX, №4 (62). М РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006, стр. 19-22.

17. Мощенский Ю.В. Дифференциальный термический анализ высокого разрешения в физикохимии гетерогенных конденсированных систем: Диссертация на соискание ученой степени д.х.н. // Саратов, 2008 г.

18. Карачинский С.В. Реакция мочевины с карбонатами щелочных металлов как способ получения цианатов щелочных металлов. Диссертация на соискание звания к.х.н. // М., 1988 г.

19. Шестак Я. Теория термического анализа. // М. 1987. – 456 с.

20. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. // М., 1976. – 400 с.

21. Мощенский Ю.В., Беззубикова О.В., Лаптев Н.И., Абдуллин И.А. Быстродействующий термоанализатор для исследования процессов разложения энергонасыщенных материалов. // Вестник Казанского технологического университета: Выпуск № 16, том 15, 2012 г. – стр. 133-135.

22. Мощенский Ю.В., Беззубикова О.В. Некоторые особенности исследования экзотермических реакций разложения высокоэнергетических



веществ методом ДСК // Изв. вузов. Химия и химическая технология. - 2005. – Т. 48, Вып. 10. - С.129-130.

23. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций.// М.: Наука, 1971.

24. Mamoгу I., Yoshifumi O., Yoshiaki A. Thermal decomposition of aromatic nitro compounds. // J. Ind. Explos. Soc., Japan, 1990, v. 51, № 2, p. 76-82.

25. Максимов Ю.Я. О влиянии агрегатного состояния пар-жидкость на скорость термического распада ароматических полинитросоединений // Журнал физической химии.- 1971.- №4.- С. 793-796.

26. Сопранович В.Ф. Кинетика и механизм термического разложения некоторых ароматических нитросоединений: Автореферат диссертации на соискание ученой степени к. х. н.- М., 1974.

27. Максимов Ю.Я., Егорычева Г.И. Исследование состава продуктов термического разложения паров тринитробензола // Кинетика и катализ.- 1971.- Т. XII, №4.- С. 821-824.

28. Храпковский Г.М., Шамов Г.А., Шамов А.Г. Некоторые особенности влияния строения молекул на структуру переходного состояния и кинетические параметры реакций газофазного молекулярного распада С-нитросоединений. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 1999, № 1.

29. Королев Д.С. Прогнозирование пожароопасных свойств веществ с использованием дескрипторов. // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России: выпуск №1 (10), 2014 г., стр. 7-10.

30. Калач А.В., Карташова Т.В., Сорокина Ю.Н., Облиенко М.В., Особенности прогнозирования пожароопасных свойств органических веществ с применением дескрипторов. // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России: выпуск №1 (2), 2012 г., стр. 20-22.

31. Алексеев С.Г., Барбин Н.М., Алексеев К.С., Орлов С.А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. 1. Алканолаы // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т. 19, №5. – С. 23-30.

32. Алексеев С.Г., Барбин Н.М., Смирнов В.В. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. 7. Нитроалканы // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – Т. 21, №12. – С. 22-24.

33. НПБ 23-2001. Пожарная опасность технологических сред. Номенклатура показателей. // М., 2001 г.

34. Шустров Н.И., Агудов В.И., Чмыга О.Н. Оценка пожаровзрывоопасных свойств аэрогелей соединений стероидной структуры. // Хим.-фарм. журнал. – 1980. - №10.

35. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. // Руководство, М., ВНИИПО, 2002, 77 с.

36. Гарманов В.А., Губанов А.И., Шустров Н.И., Яшин В.Я. Влияние адгезии на НКПВ некоторых лекарственных препаратов. // Хим.-фарм. журнал, №8, 1978.

37. Новикова Л.В., Чайка Л.Н. Определение нижнего концентрационного предела и температуры самовоспламенения аэрозвесей методом термогравиметрии. // II совещ. спец. стран- чл. СЭВ по техн. безопас., охране труда и против. защите. ИНТАБ-85, Казань, 1985. Тез. докл., М., 1985, с. 73-74.

38. Новикова Л.В., Гаврилюк Л.В. Взрыво- и пожароопасные свойства некоторых производных антрахинона – В кн.: Исследования в области техники безопасности в химической промышленности. // Сб. трудов М., НИИТЭХИМ, 1973, с. 36-41.

39. Таубкин С.И. Пожарная опасность полихлоралканов. Экспресс информация: Пожарная опасность веществ и материалов. // М., ВНИИПО, 1973, 18 с.

40. Dust dangers. // Processing, 1985, v.31, № 2, p. 37-39.

41. Schacke H Vermeidung Zundgullen als Schutzmassnahme gegen Staubexplosionen. // Ber.9 Int. Kollog. Verhut. Arbeitsunfail und Berufskrankh. Chem.. Ind., Luzern, 5-7 Juni, 1984, Heidelberg, s.a., s. 603-621.

42. Дубовик А.В. Методология исследования чувствительности энергоемких материалов к механическим воздействиям. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007, 44 стр.

43. Дубовик А.В. Чувствительность твердых взрывчатых систем к удару. М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2011. 276 с.

44. Матвеев А.А., Терещенко М.Н., Дубовик А.В. Иницирование взрывных явлений в поливинилхлориде при ударе // Успехи в химии и химической технологии – Вып. 2 (131)/Т. 26/ 2012. - С.116.

45. Гармашева Н.В., Лобойко Б.Г., Филин В.П., Литвинов Б.В. Молекулярное строение и чувствительность к удару гетероциклических нитросоединений // Экстремальные процессы и состояния: Труды 5 Забабахинских научных чтений, 1998 г. – с.172.

46. Рид Р, Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. // Пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. - 3-е изд., перераб. и доп. - Л.: Химия, 1982г., 531 с.

47. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. - М.: Химия, 1985 г. – 464 с.

48. Любименко В.А. Молекулярное моделирование и квантово-химические расчеты в изучении процессов нефтепереработки и нефтехимии: Диссертация на соискание ученой степени д.х.н. // М., 2015 г., 315 с.

49. Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии: Учебное пособие. // Изд. 2-е. Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005. 32 с.

50. Баскин И.И., Палюлин В.А., Зефирова Н.С. / Прогнозирование энтальпий образования алифатических полинитросоединений // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия 2001. - Т. 42, № 6. – С. 387-389.

51. Земский Г.Т., Простов Е.Н., Зуйков В.А., Ильичев А.В. Теплота сгорания углеводородов состава  $C_xH_yN_zO_n$  // Пожарная безопасность. – 2005. №5. – С.43-69.
52. Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. – 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Асс. «Пожнаука», 2004 г. – Ч.1. – 713 с.
53. 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.
54. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ // М., Химия, 1979 г., стр. 424.
55. Уэндландт У. Термические методы анализа. // М.: Мир, 1978.– 526 с.
56. Глушко В.П. Термические константы веществ (справочник), вып. 3., // М., ВИНТИ, 1968, с. 223
57. Идентификация твердых веществ, материалов и средств огнезащиты при испытаниях на пожарную опасность. Инструкция // М, 2004 г.
58. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis, Anal. Chem., 1957, Vol.29 (11), pp. 1702–1706.
59. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов // Москва: Наука, 1996. - 223 с.
60. Ключников О.Р. Аррениусовские параметры и механизм термораспада нитрозоаренов // Структура и динамика молекулярных систем. – 2003. Выпуск 10, часть 3, стр. 229-232.
61. ГОСТ 12.1.044-89 (84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения, 1989 г.
62. Таубкин И.С. Классификация веществ по их способности к взрывчатому превращению. // ВИНТИ. Проблемы безопасности при чрезвычайных ситуациях.- 1997. Выпуск 11, стр. 29-36.

63. Годжелло М.Г. Взрывы промышленных пылей и их предупреждение // М.: МКХ РСФСР, 1952 г., 142 с.
64. Сумин А.И., Кондриков Б.Н. Методические указания по использованию программного комплекса «Shock and detonation» для расчета ударноволновых и детонационных параметров конденсированных веществ. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 1994 г.
65. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. – М: МГТУ им. Баумана, 2013, 96 с.
66. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. // М., изд-во наука, 1967.
67. Кондриков Б.Н. Воспламенение и горение нитросоединений. // Учебное пособие, М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1985, 80 с.
68. Баратов А.Н. Горение-пожар-взрыв-безопасность // М., ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2003, 364 с.
69. Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке Химическая термодинамика органических соединений: перевод с англ. // Изд. «Мир», М., 1971 г., 807 стр.
70. Мищенко К. П., Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин // Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.
71. Арина С.В., Козак Г.Д. Исследование физико-химических свойств и сравнительной чувствительности энергоемких материалов к тепловому воздействию // Вопросы надежности и безопасности технологических процессов: сб. статей М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006, 196 с.
72. Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ // Москва: Оборонгиз, 1960. - 595 с.
73. Глазкова А. П. Катализ горения взрывчатых веществ. // М., Наука, 1976, 208 с.
74. Денисюк А. П., Шепелев Ю. Г. Определение баллистических характеристик и параметров горения порохов и ТРТ: лабораторный практикум // М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 136 с.

75. Васин А. Я. Автореферат диссертации на соискание ученой степени д. т. н. Взаимосвязь химического строения и пожаровзрывоопасности органических красителей, лекарственных средств и их аэрозвесей / М., 2008, 32 с.

76. Васин А. Я. Изучение влияния различных функциональных заместителей и групп на взрывоопасность органических пылей // Химическая промышленность сегодня. – М., 2007. – с. 35-39.

77. Баратов А. Н., Корольченко А. Я., Кравчук Г. Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения // М.: Химия, 1990. – Т. 1: 496 с.

78. Баратов А. Н., Корольченко А. Я., Кравчук Г. Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения // М.: Химия, 1990. – Т. 2: 384 с.

79. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 328 с., ил.

80. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений: учебное пособие (для студентов, обучающихся по специальности «химия»). – Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2009. 95 с.

81. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы // М.: 2012. – 54 с.

82. Ключников О.Р., Хайрутдинов Ф.Г., Головин В.В. Синтез, свойства и применение ди- и тринитрозоаренов // Успехи в специальной химии и химической технологии. – М., 2005. – с. 43-47.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

## ИК спектры исследованных соединений

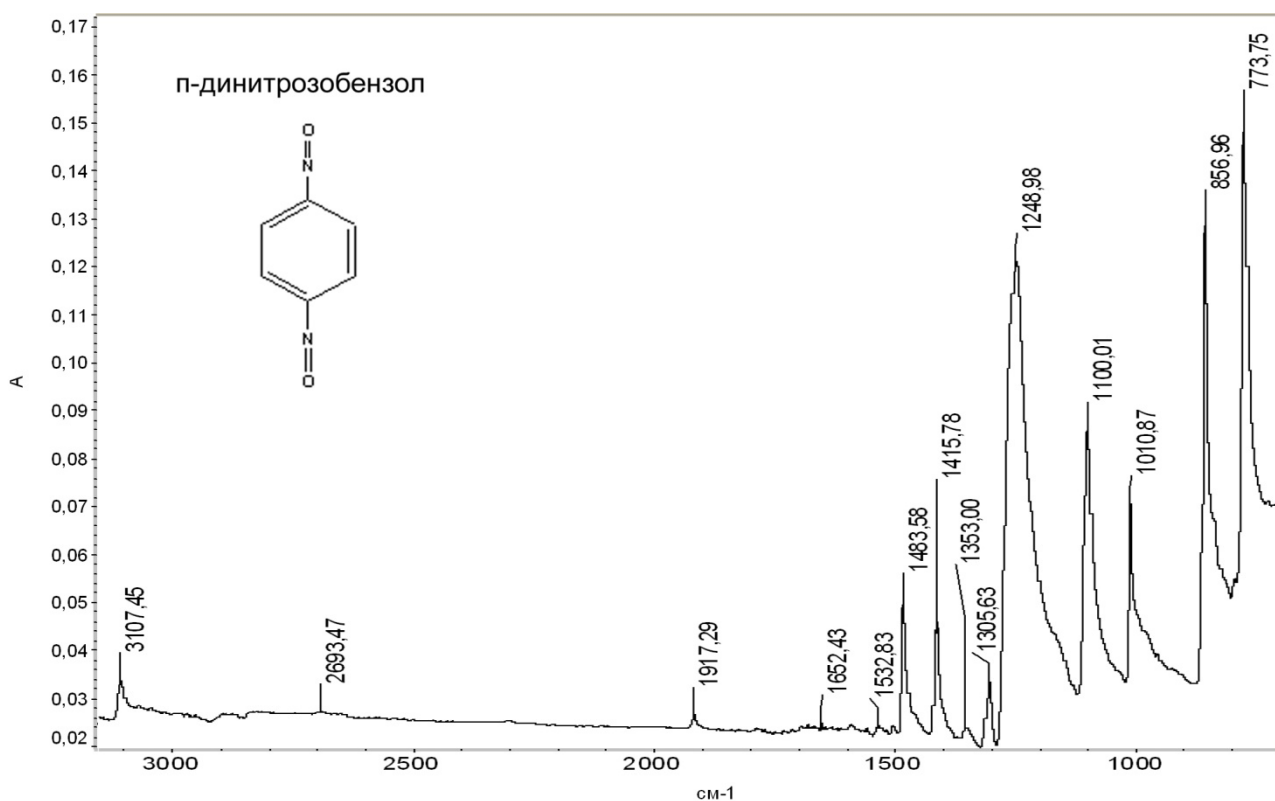


Рис. 1. ИК спектр п-динитробензола

Таблица 1

## Расшифровка ИК спектра п-динитробензола

№	Группа	Диапазон поглощения, см <sup>-1</sup> , литературные данные [79, 80, 81]	Пик поглощения п-динитробензола, см <sup>-1</sup>
1	C <sub>аром</sub> - Н	3010 – 3110	3107
		1000 – 1070	1010
		800 - 860	856
2	C – C аром.	1450 - 1490	1483
3	п-замещенный бензол	Одиночный пик ~ 1900	1917
4	C <sub>аром</sub> – N в нитрозосоединениях	~ 1100	1100
5	N = O в аром. нитрозосоединениях	1176 – 1290	1248
		1330 - 1420	1415



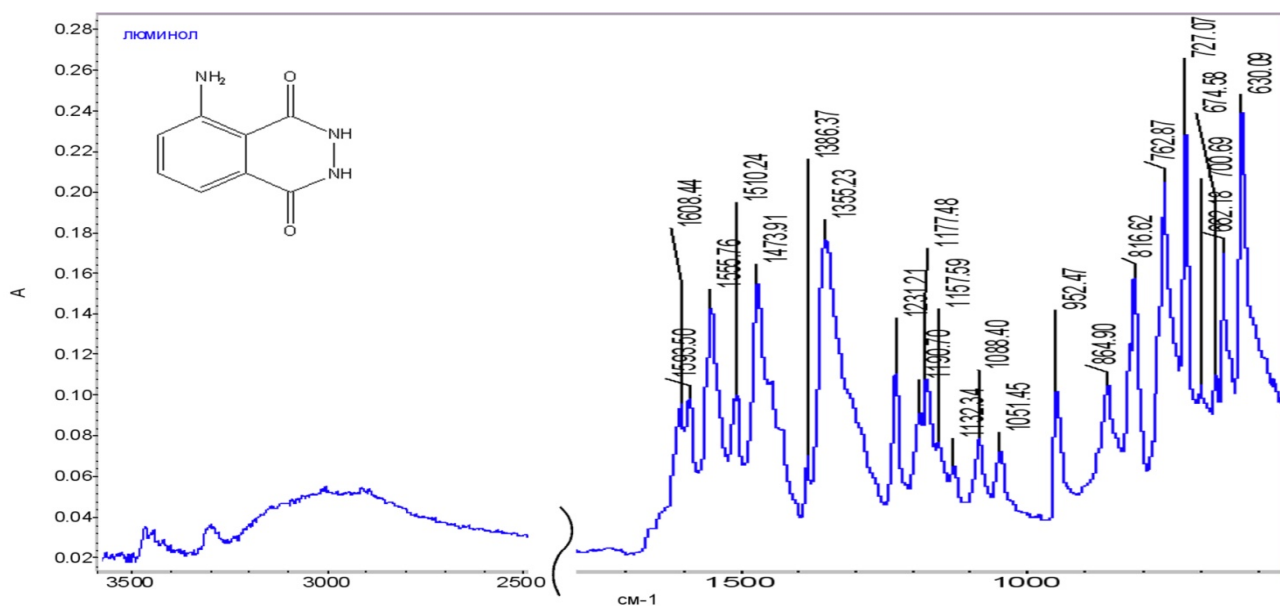


Рис. 2. ИК спектр люминола

Таблица 2

## Расшифровка ИК спектра люминола

№	Группа	Диапазон поглощения, см <sup>-1</sup> , литературные данные [79, 80, 81]	Пик поглощения люминола, см <sup>-1</sup>
1	С <sub>аром</sub> - Н	3010 – 3110	Перекрыт широкой полосой
		1000 – 1100 (1,2,3-замещенный бензол)	1051, 1088
		760 – 780 (1,2,3-замещенный бензол)	762
2	С – С аром.	1575 - 1600	1593
		1450 - 1490	1473
3	Вторичные амиды	3070 - 3330	3300
4	С – N + N – Н в амидах	1515 - 1570	1555
5	CNH в амидах	~ 1250	1231
6	Первичные аромат. амины	3300 – 3500 (две полосы)	3300, 3460 (совпадает с амидной полосой)
		1250 - 1360	1355
7	NH <sub>2</sub> в первичных аминах	1580 – 1650	1608
		~ 700	700

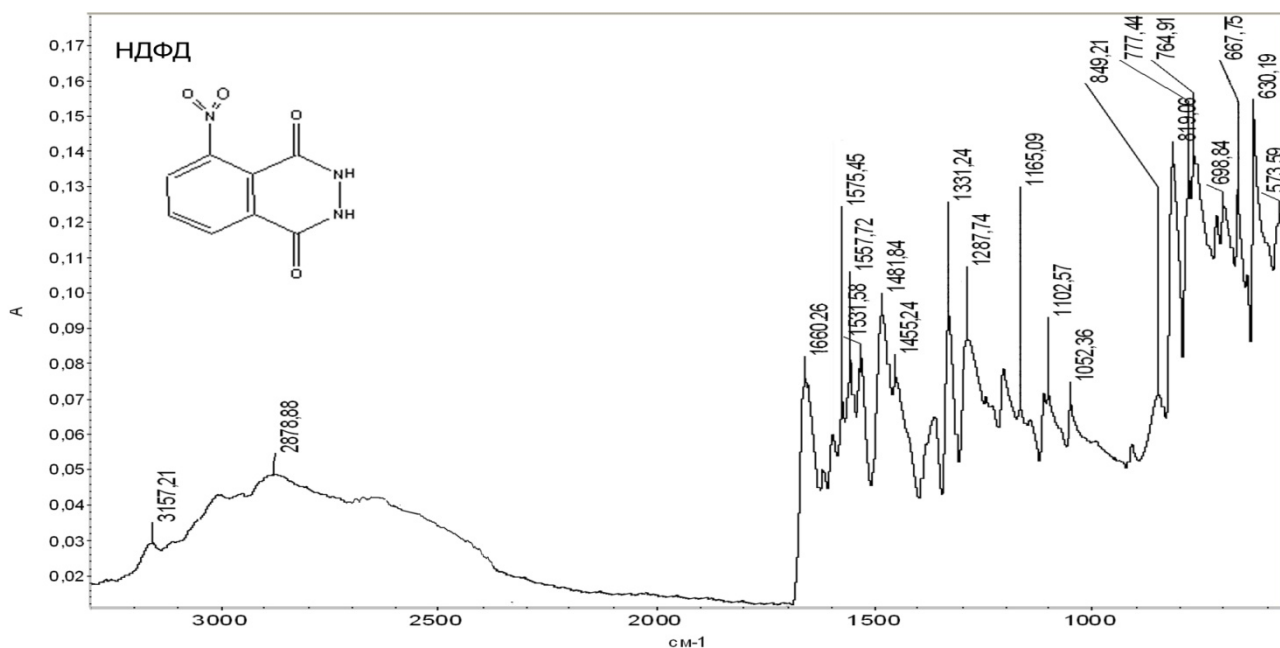


Рис. 3. ИК спектр НДФД

Таблица 3

## Расшифровка ИК спектра НДФД

№	Группа	Диапазон поглощения, см <sup>-1</sup> , литературные данные [79, 80, 81]	Пик поглощения НДФД, см <sup>-1</sup>
1	C <sub>аром</sub> – H	3010 – 3110	Перекрыт широкой полосой
		1000 – 1100 (1,2,3-замещенный бензол)	1052, 1102
		760 – 780 (1,2,3-замещенный бензол)	764
2	C – C аром.	1575 – 1600	1575
		1450 – 1490	1455
3	Вторичные амиды	3070 – 3330	3157
		1630 – 1680	1660
4	C – N + N – H в амидах	1515 – 1570	1557
5	CNН в амидах	~ 1250	1243
6	нитрогруппа аромат.	1500 – 1560	1531
		1330 – 1370	1331
		840 – 860	849

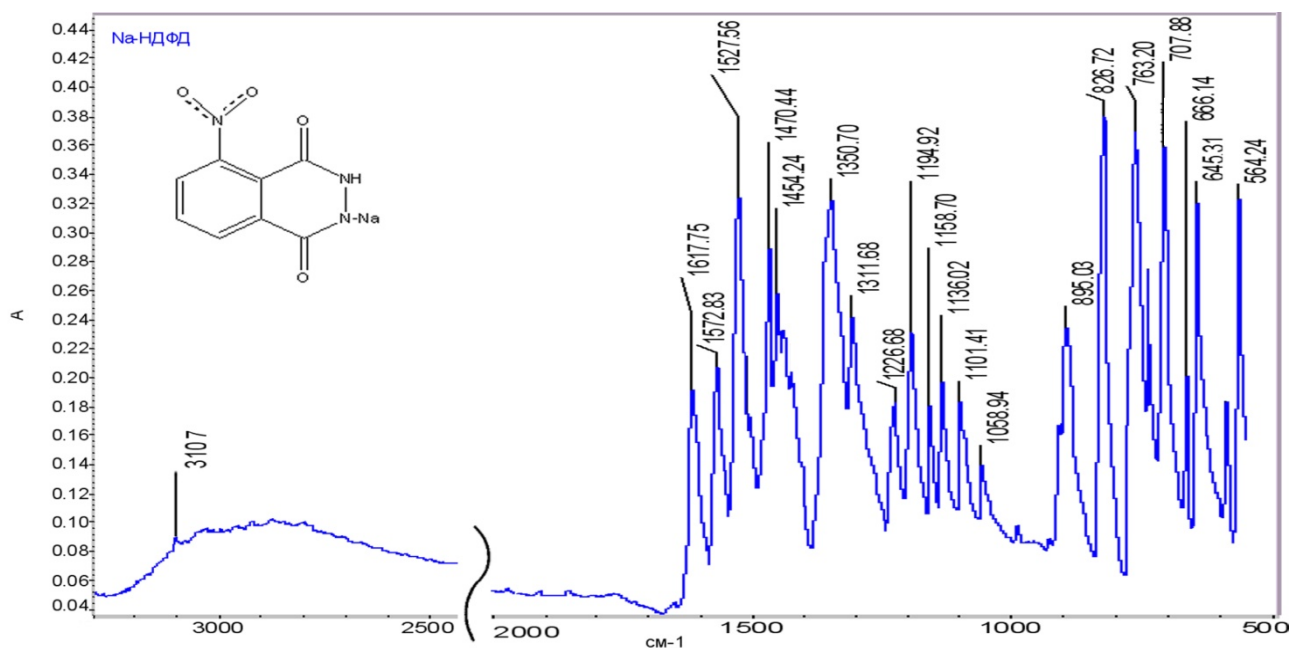


Рис. 4. ИК спектр Na-НДФД

Таблица 4

## Расшифровка ИК спектра Na-НДФД

№	Группа	Диапазон поглощения, см <sup>-1</sup> , литературные данные [79, 80, 81]	Пик поглощения Na-НДФД, см <sup>-1</sup>
1	С <sub>аром</sub> - Н	3010 – 3110	Перекрыт широкой полосой
		1000 – 1100 (1,2,3-замещенный бензол)	1058, 1101
		760 – 780 (1,2,3-замещенный бензол)	763
2	С – С аром.	1575 - 1600	1572
		1450 - 1490	1454 или 1470
3	Вторичные амиды	3070 - 3330	3107
		1630 - 1680	1617
4	С – N + N – Н в амидах	1515 - 1570	1527
5	CNH в амидах	~ 1250	1226
6	нитрогруппа аромат.	1500 – 1560	1527
		1330 - 1370	1350

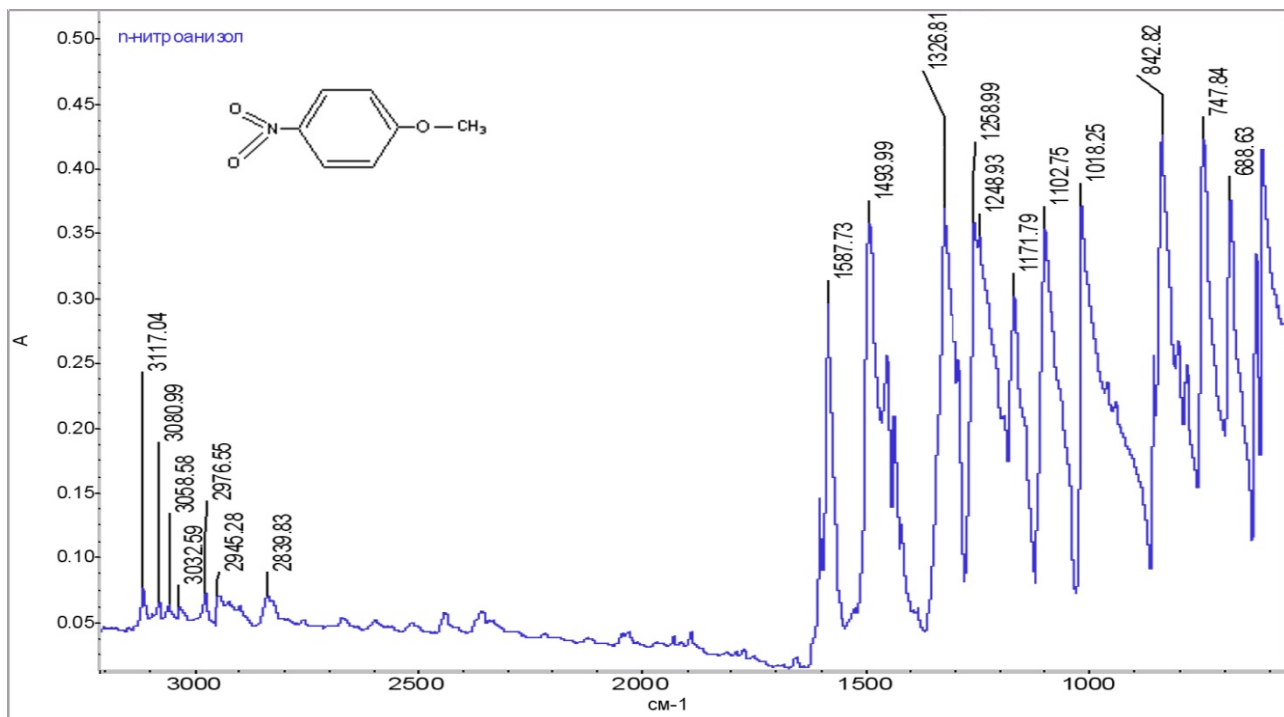


Рис. 5. ИК спектр п-нитроанизола

Таблица 5

## Расшифровка ИК спектра п-нитроанизола

№	Группа	Диапазон поглощения, см <sup>-1</sup> , литературные данные [79, 80, 81]	Пик поглощения п-нитроанизола, см <sup>-1</sup>
1	С <sub>аром</sub> - Н	3010 – 3110	Группа пиков 3032 - 3117
		1090 – 1125 (1,4-замещенный бензол)	1102
		800 – 860 (1,4-замещенный бензол)	842
2	С – С аром.	1575 - 1600	1587
		1450 - 1490	1455
3	Метоксигруппа, связанная с Ar	2835 - 2878	2839
		1210 - 1310	1248
		1020 - 1075	1018
4	нитрогруппа аромат.	1500 – 1560	1493
		1330 - 1370	1326

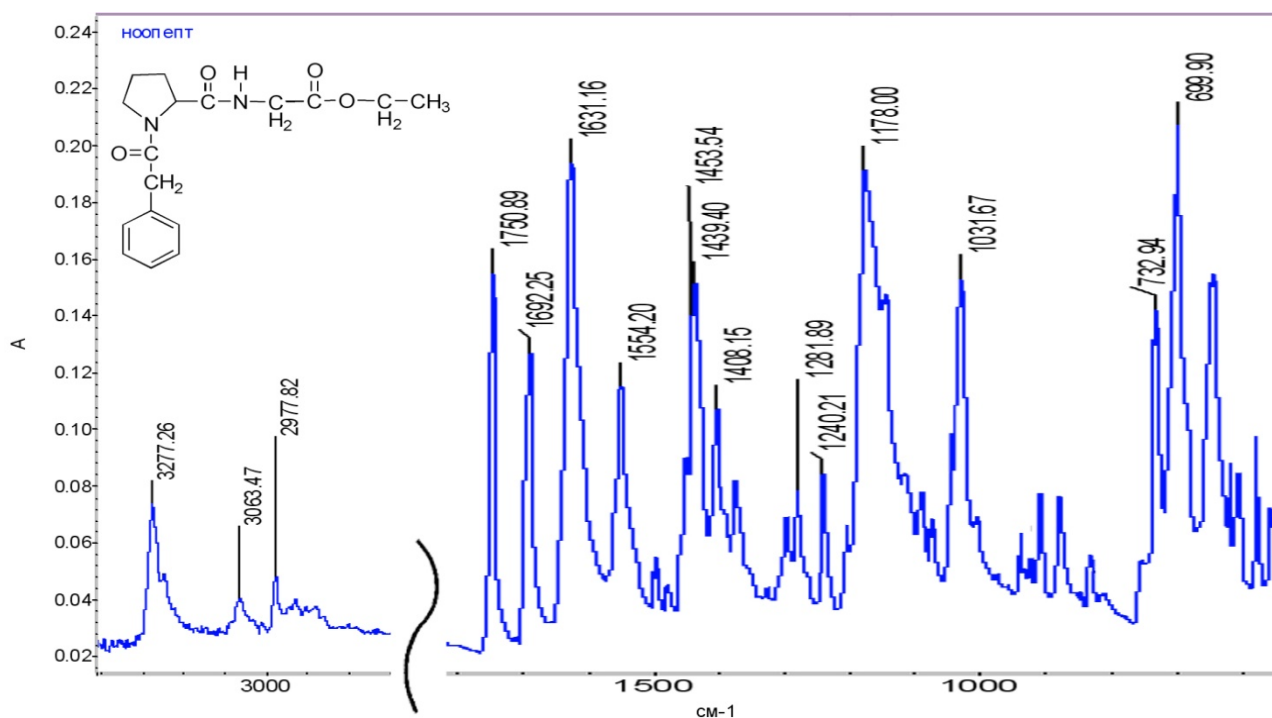


Рис. 6. ИК спектр ноопепта

Таблица 6

## Расшифровка ИК спектра ноопепта

№	Группа	Диапазон поглощения, см <sup>-1</sup> , литературные данные [79, 80, 81]	Пик поглощения ноопепта, см <sup>-1</sup>
1	С <sub>аром</sub> - Н	3010 – 3110	3063
		1000 – 1070 (моно-замещенный бензол)	1031
		690 – 770 (моно-замещенный бензол)	699, 732
2	С – С аром.	1450 - 1490	1453
3	Вторичные амиды	3070 - 3330	3277
		1630 - 1680	1631
4	С – N + N – Н в амидах	1515 - 1570	1554
5	CNH в амидах	~ 1250	1240
6	Сложные эфиры (C=O, C-O-C)	1735 – 1750	1750
		1160 – 1250 (широкий)	1178 (широкий)

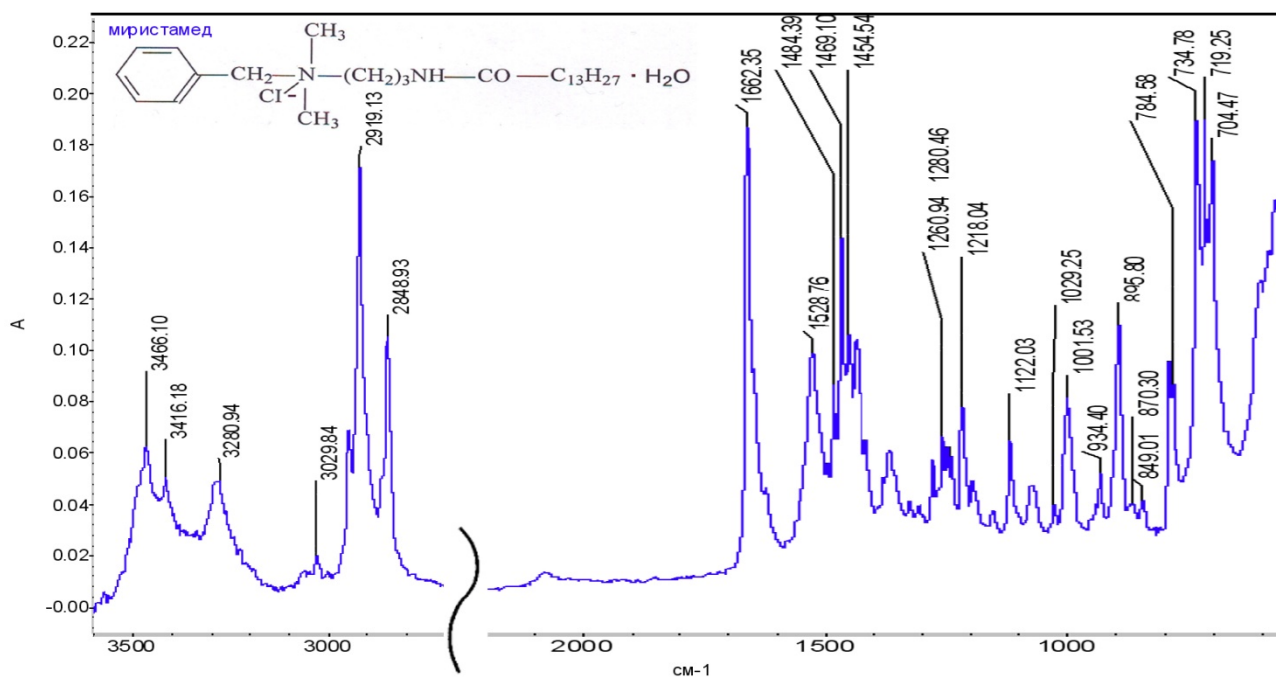


Рис. 7. ИК спектр миристеда

Таблица 7

## Расшифровка ИК спектра миристеда

№	Группа	Диапазон поглощения, см <sup>-1</sup> , литературные данные [79, 80, 81]	Пик поглощения миристеда, см <sup>-1</sup>
1	C <sub>аром</sub> - Н	3010 – 3110	3029
		1000 – 1070 (моно-замещенный бензол)	1001
		690 – 710 (моно-замещенный бензол)	704
2	C – C аром.	1450 - 1490	1454
3	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	2915 - 2940	2919
		2845 - 2870	2848
		1440 - 1480	1469
		720 - 740	719, 734
4	Вторичные амиды	3420 - 3460	3466
		3070 - 3330	3280
		1630 - 1680	1662
5	C – N + N – Н в амидах	1515 - 1570	1528
6	CNH в амидах	~ 1250	1251
7	Четвертичная аммониевая соль	~ 1485	1484
		900 - 980	934

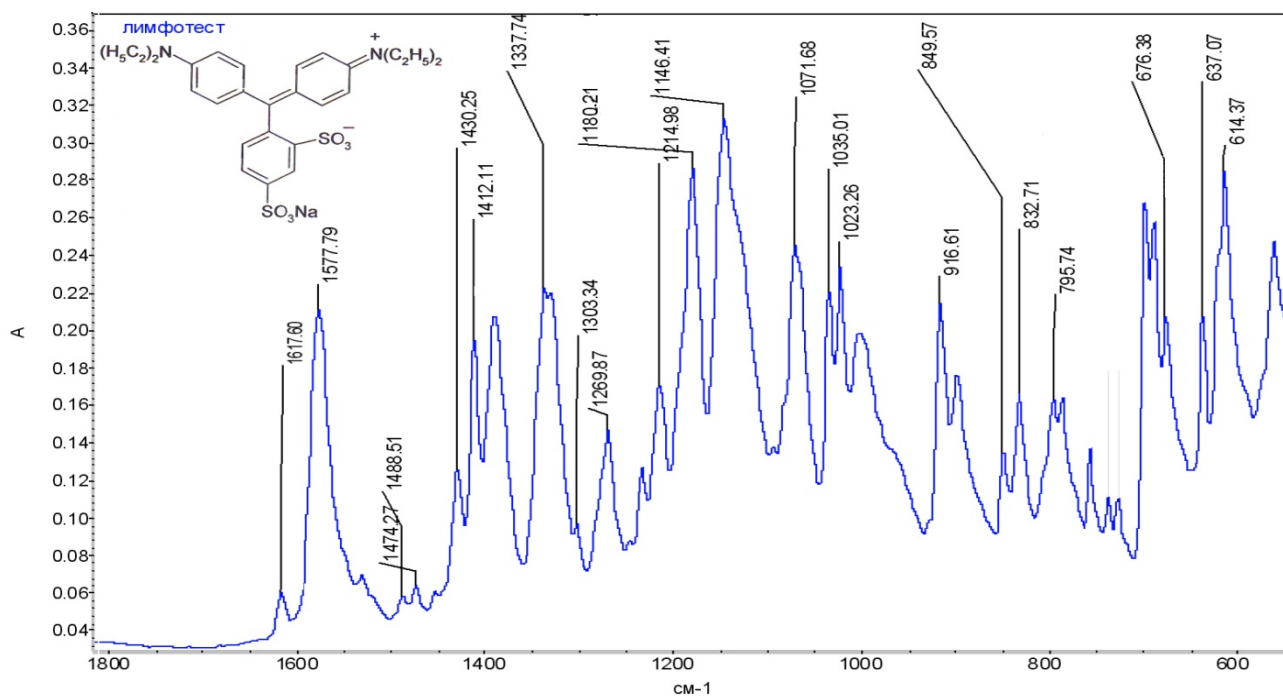


Рис. 8. ИК спектр лимфотеста

Таблица 8

## Расшифровка ИК спектра лимфотеста

№	Группа	Диапазон поглощения, см <sup>-1</sup> , литературные данные [79, 80, 81]	Пик поглощения лимфотеста, см <sup>-1</sup>
1	С <sub>аром</sub> - Н	1175 – 1225 (1,4-замещенный бензол)	1180
		1000 – 1070 (1,4-замещенный бензол)	1023
		800 – 860 (1,4-замещенный бензол)	832
2	С – С аром.	1450 - 1490	1488
3	С = С сопряженная с фенилом	~ 1590	1577
4	СН <sub>3</sub> и СН <sub>2</sub>	1450 - 1475	1474
5	Ароматический третичный амин	1310 - 1360	1337
6	Четвертичная аммониевая соль	~ 1410	1412
		900 - 980	916
7	Соль сульфоновой кислоты	1120 - 1230	1146
		1025 - 1080	1071
8	S = O	980 - 1225	1214
		895 - 910	898

Пример расчета максимального давления взрыва и максимальной скорости нарастания давления при взрыве для аэрозоля п-динитрозобензола:

Исходные данные:  $C_6H_4N_2O_2$ ;  $M_r = 136,11$ ;  $-\Delta H^{\circ}_{cr} = 21,802 \cdot 10^3$  кДж/кг;  $\beta = 6$ .

Использованы энтальпии сгорания веществ, рассчитанные по закону Гесса (таблица 3.10), уравнения реакций полного сгорания приведены в разделе 3.2.2.

1. Максимальное давление взрыва:

$$P^0_{max} = 0,34 \cdot C_7 \cdot C_1 - 101,3,$$

$$\text{где } C_7 = 2000 + 24,4 \cdot C_2(C_6 - C_5)/(C_1 \cdot C_3) - C_4/C_3,$$

$$C_1 = 1 + (m_O + m_N + 1/2 m_H)/(9,6\beta) = 1 + (2 + 2 + 1/2 \cdot 4)/9,6 \cdot 6 = 1,1;$$

$$C_2 = m_C + 1/2 m_H + 1/2 m_N + 3,8\beta = 6 + 1/2 \cdot 4 + 1/2 \cdot 2 + 3,8 \cdot 6 = 31,8;$$

$$C_3 = 53 m_C + 23 m_H + 14 m_N + 110\beta = 53 \cdot 6 + 23 \cdot 4 + 14 \cdot 2 + 110 \cdot 6 = 1098;$$

$$C_4 = (0,83 m_C + 0,33 m_H + 0,24 m_N + 1,8\beta) \cdot 10^5 = (0,83 \cdot 6 + 0,33 \cdot 4 + 0,24 \cdot 2 + 1,8 \cdot 6) \cdot 10^5 = 17,58 \cdot 10^5;$$

$$C_5 = 8,5 \cdot (7,6 m_C + 19,2 m_H - 4,3 m_O - 4,3 m_N)/\beta + 255 = 8,5 \cdot (7,6 \cdot 6 + 19,2 \cdot 4 - 4,3 \cdot 2 - 4,3 \cdot 2)/6 + 255 = 404;$$

$$C_6 = 8,5 \cdot 10^{-3} (-\Delta H^{\circ}_{cr}) \cdot M/\beta = 8,5 \cdot 10^{-3} (21,802 \cdot 10^3) \cdot 136,11/6 = 4203,9;$$

$$C_7 = 2000 + 24,4 \cdot 31,8 \cdot (4203,9 - 404)/(1,1 \cdot 1098) - 17,58 \cdot 10^5/1098 = 2830,8;$$

$$P^0_{max} = 0,34 \cdot 2830,8 \cdot 1,1 - 101,3 = 961,4 \text{ кПа.}$$

$$P_{max} = 0,7 \cdot 961,4 = 673 \text{ кПа.}$$

2. Максимальная скорость нарастания давления взрыва:

$$(dP/d\tau)_{max} = P_{max} \cdot S_n/L, \text{ где } S_n \text{ принимаем равным } 30 \text{ м/с; } L - 0,4 \text{ м.}$$

$$(dP/d\tau)_{max} = 673 \cdot 30/0,4 = 50,47 \text{ МПа} \cdot \text{с}^{-1}.$$

При расчете параметров гранулята ноопепта учитывался его состав: 5 масс. % ноопепта; 91,2 масс. % лактозы; 2,8 масс. % повидона, 1 масс. % стеарата магния. Формула, отражающая состав 1 моля смеси получилась следующая:  $C_{11,9}H_{21,2}N_{0,18}O_{9,8}$ .  $M$  (смеси) = 323,36 г/моль;  $-\Delta H^{\circ}_{cr} = 17,741 \cdot 10^3$  кДж/кг;  $\beta = 12,3$ .



### Протоколы определения группы горючести на установке ОТМ

Таблица 9

#### Определение группы горючести люминола

№	Температура реакционной камеры до введения образца, °С	Максимальная температура газообразных продуктов горения, °С	Время достижения максимальной температуры, с	Масса образца, г		Потеря массы образца, %
				До испытания	После испытания	
1	200	297	117	23	5,4	76,5
2	200	300	120	23	5,6	75,6
3	200	295	115	23	5,1	77,8

Вывод: люминол является горючим веществом средней воспламеняемости.

Таблица 10

#### Определение группы горючести хлорамбуцила

№	Температура реакционной камеры до введения образца, °С	Максимальная температура газообразных продуктов горения, °С	Время достижения максимальной температуры, с	Масса образца, г		Потеря массы образца, %
				До испытания	После испытания	
1	200	275	143	31	6,4	79,3
2	200	276	135	31	6,9	77,7
3	200	278	150	31	5,7	81,6

Вывод: хлорамбуцил является горючим веществом средней воспламеняемости.

Таблица 11

#### Определение группы горючести ноопепта

№	Температура реакционной камеры до введения образца, °С	Максимальная температура газообразных продуктов горения, °С	Время достижения максимальной температуры, с	Масса образца, г		Потеря массы образца, %
				До испытания	После испытания	
1	200	279	176	18	3,4	81,1
2	200	283	158	18	5,2	71,1
3	200	289	163	18	3,1	82,7

Вывод: ноопепт является горючим веществом средней воспламеняемости.

## Определение группы горючести миристамеда

№	Температура реакционной камеры до введения образца, °С	Максимальная температура газообразных продуктов горения, °С	Время достижения максимальной температуры, с	Масса образца, г		Потеря массы образца, %
				До испытания	После испытания	
1	200	355	93	24	2,7	88,7
2	200	343	84	24	3,5	85,4
3	200	359	78	24	4,1	82,9

Вывод: миристамед является горючим веществом средней воспламеняемости.

## Определение группы горючести лимфотеста

№	Температура реакционной камеры до введения образца, °С	Максимальная температура газообразных продуктов горения, °С	Время достижения максимальной температуры, с	Масса образца, г		Потеря массы образца, %
				До испытания	После испытания	
1	200	346	94	26	9,3	64,2
2	200	362	102	26	9,6	63
3	200	339	89	26	10,1	61,1

Вывод: лимфотест является горючим веществом средней воспламеняемости.

Примеры протоколов определения температур воспламенения и самовоспламенения на установке ОТП

Таблица 14

Определение температуры воспламенения п-динитрозобензола

Наименование и ф/х свойства вещества	№	Условия в помещении	Температура испытания, °С	Результат испытания	$t_{\text{вос.}}$ °С	Особенности испытания
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; Не плавится, в вакууме возгоняется.	1	22 °С; 70% отн.вл.; 745 мм рт. ст.	230	Да	165	Густой черный дым (через 2 мин)
	2		140	Нет		Вещество не изменилось (через 20 мин)
	3		170	Да		Густой черный дым (через 7 мин)
	4		160	Нет		Вещество немного потемнело (через 20 мин)

где «нет» - воспламенения образца не было, а «да» - воспламенение наблюдалось

Таблица 15

Определение температуры самовоспламенения ноопепта

Наименование и ф/х свойства вещества	№	Условия в помещении	Температура испытания, °С	Результат испытания	$t_{\text{вос.}}$ °С	Особенности испытания
C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; $t_{\text{пл}} = 95 - 98$ °С.	1	24 °С; 73% отн.вл.; 757 мм рт. ст.	470	Да	420	Густой черный дым (через 1 мин)
	2		400	Нет		Вещество расплавилось и начало испаряться
	3		425	Да		Густой черный дым (через 2 мин)
	4		415	Нет		Вещество расплавилось и начало испаряться

где «нет» - самовоспламенения образца не было, а «да» - самовоспламенение наблюдалось

Расчет энтальпий образования, энтальпий фазовых переходов и теплот сгорания исследуемых соединений

Таблица 16

Энтальпии образования веществ в газообразной фазе, рассчитанные методом аддитивных связей

№	Тип связи	Вклад (ккал/моль)	Количество связей							
			Хлорамбуцил	Ноопепт	пара-нитроанизол	N-метил-пара-анизидин	пара-динитрозобензол	Люминол	НДФД	Нитрозобензол
1	C=C	5,37	6	6	6	6	6	6	6	6
2	C-H	-4,706	14	16	3	6	-	-	-	-
3	<sup>a</sup> C-H	-2,66	4	5	4	4	4	3	3	5
4	C-O	-11,91	1	2	1	1	-	-	-	-
5	C-Cl	-6,63	2	-	-	-	-	-	-	-
6	C-N <sup>B</sup>	10	3	5	-	2	2	3	2	1
7	C=O	-32,05	1	3	-	-	-	2	2	-
8	C-C	4,692	6	8	-	-	-	2	2	-
9	O-H	-29,54	1	-	-	-	-	-	-	-
10	N-H	-1,41	-	1	-	1	-	4	2	-
11	•C-O	-9,69	-	-	1	1	-	-	-	-
12	C-N <sub>5</sub>	-5,06	-	-	1	-	-	-	1	-
13	O=N <sub>5</sub>	-0,88	-	-	2	-	-	-	2	-
14	O=N <sup>B</sup>	-6,98	-	-	-	-	2	-	-	1
15	N-N	28,44	-	-	-	-	-	1	1	-
<b>ΔH<sub>f, 298 г.ф., ккал/моль</sub></b>			<b>-72,9</b>	<b>-90,2</b>	<b>-21</b>	<b>-9,7</b>	<b>27,6</b>	<b>22,3</b>	<b>8,3</b>	<b>21,9</b>

Энтальпия образования рассчитывается как сумма вкладов каждой связи.

Энтальпии образования веществ в газообразной фазе, рассчитанные методом Бенсона

№	Группа	Вклад (кДж/ моль)	Количество групп					
			Хлорам буцил	Ноопепт	пара- нитро- анизол	N-метил- пара- анизидин	пара- динитрозо бензол	Нитрозо бензол
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	C <sub>b</sub> (H)	13,81	4	5	4	4	4	5
2	C <sub>b</sub> (C)	23,06	1	1	-	-	-	-
3	C <sub>b</sub> (N)	-2,09	1	-	-	1	-	-
4	N(C) <sub>2</sub> (C <sub>b</sub> )	109,67	1	-	-	-	-	-
5	C(H) <sub>2</sub> (C)(N)	-27,63	2	1	-	-	-	-
6	C(H) <sub>2</sub> (C)(Cl)	-69,07	2	-	-	-	-	-
7	C(H) <sub>2</sub> (C)(C <sub>b</sub> )	-20,34	1	-	-	-	-	-
8	C(H) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub>	-20,64	1	2	-	-	-	-
9	C(H) <sub>2</sub> (C)(CO)	-21,77	1	-	-	-	-	-
10	CO(C)(O)	-146,86	1	1	-	-	-	-
11	O(H)(CO)	-243,2	1	-	-	-	-	-
12	C(H) <sub>2</sub> (C <sub>b</sub> )(CO)	-22,6	-	1	-	-	-	-
13	CO(C)(N)	-137,24	-	2	-	-	-	-
14	N(C) <sub>3</sub>	102,13	-	1	-	-	-	-
15	CH(C)(CO)(N)	-22	-	1	-	-	-	-
16	N(H)(CO)(C)	-18,42	-	1	-	-	-	-
17	C(H) <sub>2</sub> (N)(CO)	-22,27	-	1	-	-	-	-
18	O(CO)(C)	-180,41	-	1	-	-	-	-
19	C(H) <sub>2</sub> (C)(O)	-33,91	-	1	-	-	-	-

## Продолжение приложения 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
20	C(H) <sub>3</sub> (C)	-42,19	-	1	-	-	-	-
21	C <sub>b</sub> (NO <sub>2</sub> )	-1,67	-	-	1	-	-	-
22	C <sub>b</sub> (O)	-3,77	-	-	1	1	-	-
23	O(C <sub>b</sub> )(C)	-92,27	-	-	1	1	-	-
24	C(H) <sub>3</sub> (O)	-42,19	-	-	1	1	-	-
25	N(H)(C <sub>b</sub> )(C)	62,37	-	-	-	1	-	-
26	C(H) <sub>3</sub> (N)	-42,19	-	-	-	1	-	-
27	C <sub>b</sub> (NO)	22,6	-	-	-	-	2	1
28	Пирролидиновый цикл	28,46	-	1	-	-	-	-
29	Гош поправка	3,35	4	-	-	-	-	-
<b>ΔH<sub>f, 298 г.ф.</sub>, кДж/моль</b>			<b>-447</b>	<b>-609,4</b>	<b>-84,7</b>	<b>-64,9</b>	<b>100,4</b>	<b>91,7</b>
<b>ΔH<sub>f, 298 г.ф.</sub>, ккал/моль</b>			<b>-106,8</b>	<b>-145,6</b>	<b>-20,2</b>	<b>-15,5</b>	<b>24</b>	<b>21,9</b>

Энтальпия образования рассчитывается как сумма вкладов каждой группы.

## Энтальпии испарения и плавления исследуемых веществ

Физико-химические характеристики	Хлорамбуцил	Ноопепт	пара-нитроанизол	N-метил-пара-анизидин	пара-динитрозобензол	Люминол	НДФД	Na-НДФД	Миристамид	Лимфотест
Mr	304,2	318,4	153,14	137,18	136,11	177,1	207,14	229	457	566
T <sub>кип</sub> , К (ChemSketch)	733	820	533	525	533	720*	733*	-	-	-
ΔH <sub>исп</sub> , ккал/моль (ChemSketch)	18,14	19,75	11,4	11,7	11,4	-	-	-	-	-
ΔH <sub>исп</sub> , ккал/моль (Трутон)	15,41	17,25	11,2	11,04	11,2	15,14	15,41	23***	14***	21***
ΔH <sub>исп</sub> , ккал/моль (средняя)	16,78	18,5	11,3	11,37	11,3	15,14	15,41	23	14	21
T <sub>пл</sub> , К (паспорт)	340	370	327	294	448**	603**	588	633**	368	563**
ΔH <sub>пл</sub> , ккал/моль (Бретшнайдер)	4,6	5	4,4	4,05	6,1	8,1	7,9	8,5	5	7,6

\* - значения получены в программе ChemBioDraw 14.0;

\*\* - за температуру плавления брали максимальную температуру начала разложения;

\*\*\* - значения рассчитывались по формуле (3) с использованием найденных значений ΔH<sub>пл</sub>

Пример расчета: - по формуле Трутона (1): ΔH<sub>исп</sub> (хлорамбуцил) =  $88 \cdot 733 / (4,184 \cdot 1000) = 15,41$  ккал/моль;

- по формуле Бретшнайдера (2): ΔH<sub>пл</sub> (хлорамбуцил) =  $56,5 \cdot 340 / (4,184 \cdot 1000) = 4,6$  ккал/моль.

Структурные константы для расчета энтальпий сгорания методом Коновалова-Хандрика

Структурная группа	Константа		Количество групп									
	a	b	Хло рамб уцил	Ноо пепт	пара- нитро анизол	N-метил- пара- анизидин	п- динитроз обензол	Люми нол	НДФД	Na- НДФД	Мири стаме д	Лимф отест
1. Жидк. и тв. соед.	5,7	52,08	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2. Разветвление цепи	-3,7	0,09	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-
3. Бензол (ж)	-10,1	0,07	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3
4. Амин первичный (ж)	17,7	-0,81	-	1	-	-	-	3	2	2	1	-
5. Амин вторичный (ж)	18,3	-0,12	-	1	-	1	-	-	-	-	-	-
6. Амин третичный (ж)	20	0,08	1	-	-	-	-	-	-	-	1	2
7. Кислота (ж)	-4,7	0,07	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8. Хлоро- (ж)	-0,3	-0,32	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9. Эфир простой (ж)	15,5	0,02	-	-	1	1	-	-	-	-	-	-
10. Эфир сложный (ж)	16,1	-0,42	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
11. Амид (ж)	-6	0,57	-	2	-	-	-	2	2	2	1	-
12. Пиррол (ж и тв)	1,3	-0,03	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
13. Нитро-аромат. (ж)	97,9	-0,39	-	-	1	-	-	-	1	1	-	-
14. Нитрозо (тв)	21	1,9	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
15. Пиридин (ж)	14	-0,77	-	-	-	-	-	1	1	1	-	-
16. Образование соли	-16,1	0	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1
17. Сульфокислота (тв)	-59	$\Sigma=52$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Сумма	<b>a</b>		<b>6,6</b>	<b>33,3</b>	<b>109</b>	<b>29,4</b>	<b>37,6</b>	<b>50,7</b>	<b>130,9</b>	<b>114,8</b>	<b>27,3</b>	<b>-59,7</b>
	<b>b</b>		<b>52,07</b>	<b>51,4</b>	<b>51,78</b>	<b>52,05</b>	<b>54,05</b>	<b>51,14</b>	<b>50,75</b>	<b>50,75</b>	<b>51,99</b>	<b>52,08</b>

Величина **a** учитывается столько раз, сколько групп имеется в молекуле, а величина **b** всегда только один раз.

$\Delta H_{\text{сг}}^{\circ}$  всех соединений, кроме п-динитрозобензола получаются в жидкой фазе, поэтому учитывалась  $\Delta H_{\text{пл}}$ .



Расчет энтальпии сгорания методом Коновалова-Хандрика на примере хлорамбуцила.

Коэффициенты  $a$  и  $b$  подставляются в формулу Коновалова-Хандрика:

$$-\Delta H^0_{\text{сг}} = \sum a + 2\beta \sum b$$

где  $\beta$  – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции горения

$$\Delta H^{\circ}_{\text{сг}, 298, (\text{ж})} = - (6,6 + 2 \cdot 17,25 \cdot 52,07) = -1803,015 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{сг}, 298, (\text{ТВ})} = -1803,015 + 4,6 = -1798,415 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{сг}, 298, (\text{ТВ})} = -1798,415 \cdot 1000 \cdot 4,184 / (304,21 \cdot 1000) = -24,735 \text{ МДж/кг}.$$

## Протоколы расчета взрывчатых характеристик по программе REAL

### п-динитрозобензол:

Calculation of Heat of Combustion.

V = 0.00100 cub.m/kg, U = 0 kJ/kg

Mass fractions of source components

Fractions: 100

Formula: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Enthalpy= 255.100 kJ/kg

Cut-off value for the concentrations: 1.000E-0003

Ideal gas EOS was used in calculations.

Assigned values of equilibrium parameters :

V = 0.00100 cub.m/kg U = 255.10001 kJ/kg

Elements in system, mole/kg

[ C]= 44.0820 [ H]= 29.3880 [ N]= 14.6940 [ O]= 14.6940

Oxidizer/Fuel ratio: 0.143

Oxygen balance: -141.06 %

Equilibrium parameters :

p = 505.20053 MPa S = 7.07043 kJ/(kg\*K)

T = 1960.28674 K H = 760.30286 kJ/kg

V = 0.00115 cub.m/kg U = 255.10001 kJ/kg

M = 59.36842 mole/kg Vg = 0.00100 cub.m/kg

Rg = 0.25772 kJ/(kg\*K) p\*Vg/(R\*T) = 1.000

a" = 810.5 m/s k" = 1.20027

Cp" = 3.23810 kJ/(kg\*K) Cv" = 2.69780 kJ/(kg\*K)

Lt = 0.21609 W/(m\*K) Lt" = 0.58324 W/(m\*K)

Mu = 0.00005904 N\*s/sq.m Mcond = 0.3408

Concentrations of species, mol/kg:

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.0039286 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 0.032942 CH<sub>3</sub>COH 0.0010183

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 0.0204643 CH<sub>3</sub> 0.002443 CH<sub>4</sub> 3.1466

CO 11.64237 CO<sub>2</sub> 0.6884972 H<sub>2</sub> 6.31131

H<sub>2</sub>CO 0.0050006 HCOOH 0.0012157 H<sub>2</sub>O 1.66499

HCN 0.102521 N<sub>2</sub> 7.22021 NH<sub>3</sub> 0.1504234

C(c) 28.37183952

"Frozen" parameters :

Cp = 2.06937 kJ/(kg\*K) Cp/Cv = 1.14226

a = 710.8 m/s k = 1.14226

Powder Parameters

FP = 505.20 kJ/kg Cov = 0.151 cub.dm/kg PP = 3551.35 kJ/kg

(FROZEN at **1500 K**)

Ideal gas EOS was used in calculations.

Assigned values of equilibrium parameters :

V = 0.00100 cub.m/kg T = 298.00000 K

Elements in system, mole/kg

[ C]= 44.0820 [ H]= 29.3880 [ N]= 14.6940 [ O]= 14.6940

Oxidizer/Fuel ratio: 0.143

Oxygen balance: -141.06 %

Equilibrium parameters :

p = 54.61003 MPa S = 3.47124 kJ/(kg\*K)

T = 298.00000 K H = -3536.88721 kJ/kg

V = 0.00122 cub.m/kg U = -3591.49756 kJ/kg

M = 63.99892 mole/kg Vg = 0.00100 cub.m/kg

Rg = 0.18325 kJ/(kg\*K) p\*Vg/(R\*T) = 1.000

a" = 280.5 m/s k" = 1.17681

Cp" = 1.21951 kJ/(kg\*K) Cv" = 1.03628 kJ/(kg\*K)

Lt = 0.02615 W/(m\*K) Lt" = 0.19550 W/(m\*K)

Mu = 0.00001282 N\*s/sq.m Mcond = 0.5040

Concentrations of species, mol/kg:  
 CH4 1.06127 CO2 1.06205 H2O 12.56945  
 N2 7.34646 NH3 0.0010848  
 C(c) 41.95860672  
 "Frozen" parameters :  
 Cp = 1.07195 kJ/(kg\*K) Cp/Cv = 1.20620  
 a = 233.7 m/s k = 1.20620  
 Heat of Combustion (EQUILIBRIUM) = **3791.987 kJ/kg**

Calculation of Heat of Combustion.  
 V = 0.00100 cub.m/kg, U = 0 kJ/kg  
 Mass fractions of source components  
 Fractions: 100  
 Formula: C6H4N2O2  
 Enthalpy= 255.100 kJ/kg  
 Cut-off value for the concentrations: 1.000E-0003  
 Ideal gas EOS was used in calculations.  
 Assigned values of equilibrium parameters :  
 V = 0.00100 cub.m/kg U = 255.10001 kJ/kg  
 Elements in system, mole/kg  
 [ C]= 44.0820 [ H]= 29.3880 [ N]= 14.6940 [ O]= 14.6940  
 Oxidizer/Fuel ratio: 0.143  
 Oxygen balance: -141.06 %  
 Equilibrium parameters :  
 p = 505.20053 MPa S = 7.07043 kJ/(kg\*K)  
 T = 1960.28674 K H = 760.30286 kJ/kg  
 V = 0.00115 cub.m/kg U = 255.10001 kJ/kg  
 M = 59.36842 mole/kg Vg = 0.00100 cub.m/kg  
 Rg = 0.25772 kJ/(kg\*K) p\*Vg/(R\*T) = 1.000  
 a" = 810.5 m/s k" = 1.20027  
 Cp" = 3.23810 kJ/(kg\*K) Cv" = 2.69780 kJ/(kg\*K)  
 Lt = 0.21609 W/(m\*K) Lt" = 0.58324 W/(m\*K)  
 Mu = 0.00005904 N\*s/sq.m Mcond = 0.3408  
 Concentrations of species, mol/kg:  
 C2H2 0.0039286 C2H4 0.032942 CH3COH 0.0010183  
 C2H6 0.0204643 CH3 0.002443 CH4 3.1466  
 CO 11.64237 CO2 0.6884972 H2 6.31131  
 H2CO 0.0050006 HCOOH 0.0012157 H2O 1.66499  
 HCN 0.102521 N2 7.22021 NH3 0.1504234  
 C(c) 28.37183952  
 "Frozen" parameters :  
 Cp = 2.06937 kJ/(kg\*K) Cp/Cv = 1.14226  
 a = 710.8 m/s k = 1.14226  
 Powder Parameters  
 FP = 505.20 kJ/kg Cov = 0.151 cub.dm/kg PP = 3551.35 kJ/kg  
 (FROZEN at 1500 K).  
 Ideal gas EOS was used in calculations.  
 Assigned values of equilibrium parameters :  
 V = 0.00100 cub.m/kg T = 298.00000 K  
 Elements in system, mole/kg  
 [ C]= 44.0820 [ H]= 29.3880 [ N]= 14.6940 [ O]= 14.6940  
 Oxidizer/Fuel ratio: 0.143  
 Oxygen balance: -141.06 %  
 Equilibrium parameters :  
 p = 65.52013 MPa S = 4.07279 kJ/(kg\*K)  
 T = **298.00000 K** H = -2863.31763 kJ/kg  
 V = 0.00100 cub.m/kg U = -2928.83765 kJ/kg  
 M = 58.77035 mole/kg Vg = 0.00100 cub.m/kg  
 Rg = 0.21987 kJ/(kg\*K) p\*Vg/(R\*T) = 1.000  
 Mcond = 0.3883

Concentrations of species, mol/kg:  
 C2H4 0.0035981 C2H6 0.0129592 CH4 3.5757  
 CO 5.56547 CO2 2.57053 H2 3.31597  
 H2CO 0.0010381 HCOOH 0.0014055 H2O 3.98269  
 HCN 0.0066585 N2 7.2804 NH3 0.1265499  
 C(c) 32.32634735

"Frozen" parameters :

$C_p = 1.10839 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$   $C_p/C_v = 0.61181$   
 $a = 710.8 \text{ m/s}$   $k = 1.14226$

Heat of Combustion (FROZEN) = **3118.417 kJ/kg**

### НДФД:

Calculation of Heat of Combustion.

$V = 0.00100 \text{ cub.m/kg}$ ,  $U = 0 \text{ kJ/kg}$

Mass fractions of source components

Fractions: 100

Formula: C8H5N3O4

Enthalpy= -1052.500 kJ/kg

Cut-off value for the concentrations: 1.000E-0003

Ideal gas EOS was used in calculations.

Assigned values of equilibrium parameters :

$V = 0.00100 \text{ cub.m/kg}$   $U = -1052.50000 \text{ kJ/kg}$

Elements in system, mole/kg

[ C]= 38.6202 [ H]= 24.1376 [ N]= 14.4826 [ O]= 19.3101

Oxidizer/Fuel ratio: 0.216

Oxygen balance: -112.00 %

Equilibrium parameters :

$p = 467.48749 \text{ MPa}$   $S = 6.89696 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$

$T = 1785.27087 \text{ K}$   $H = -585.01038 \text{ kJ/kg}$

$V = 0.00111 \text{ cub.m/kg}$   $U = -1052.50000 \text{ kJ/kg}$

$M = 52.89101 \text{ mole/kg}$   $V_g = 0.00100 \text{ cub.m/kg}$

$R_g = 0.26186 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$   $p\cdot V_g/(R\cdot T) = 1.000$

$a'' = 772.2 \text{ m/s}$   $k'' = 1.23022$

$C_p'' = 3.84963 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$   $C_v'' = 3.12921 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$

$L_t = 0.17413 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$   $L_t'' = 0.59205 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$

$\mu = 0.00005654 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{sq.m}$   $M_{\text{cond}} = 0.2570$

Concentrations of species, mol/kg:

C2H4 0.0119448 C2H6 0.0110604 CH4 2.39729

CO 12.75318 CO2 1.97685 H2 4.42441

H2CO 0.0035675 HCOOH 0.0020377 H2O 2.59393

HCN 0.0395959 N2 7.16542 NH3 0.1120612

C(c) 21.39648247

"Frozen" parameters :

$C_p = 1.88001 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$   $C_p/C_v = 1.16183$

$a = 683.7 \text{ m/s}$   $k = 1.16183$

Powder Parameters

$FP = 467.49 \text{ kJ/kg}$   $Cov = 0.114 \text{ cub.dm/kg}$   $PP = 2888.83 \text{ kJ/kg}$   
 (FROZEN at **1500 K**).

Ideal gas EOS was used in calculations.

Assigned values of equilibrium parameters :

$V = 0.00100 \text{ cub.m/kg}$   $T = 298.00000 \text{ K}$

Elements in system, mole/kg

[ C]= 38.6202 [ H]= 24.1376 [ N]= 14.4826 [ O]= 19.3101

Oxidizer/Fuel ratio: 0.216

Oxygen balance: -112.00 %

Equilibrium parameters :

$p = 68.83982 \text{ MPa}$   $S = 4.29826 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$

$T = 298.00000 \text{ K}$   $H = -3572.79395 \text{ kJ/kg}$

$V = 0.00100 \text{ cub.m/kg}$   $U = -3641.63379 \text{ kJ/kg}$

$M = 52.82787 \text{ mole/kg}$   $V_g = 0.00100 \text{ cub.m/kg}$

$R_g = 0.23101 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$   $p\cdot V_g/(R\cdot T) = 1.000$

Mcond = 0.3008  
 Concentrations of species, mol/kg:  
 C2H4 0.0024946 C2H6 0.0074813 CH4 2.47909  
 CO 7.00014 CO2 4.06662 H2 2.76106  
 H2CO 0.0010872 HCOOH 0.0018514 H2O 4.17107  
 HCN 0.0060383 N2 7.19049 NH3 0.0955568  
 C(c) 25.04404640  
 "Frozen" parameters :  
 Cp = 1.09060 kJ/(kg\*K) Cp/Cv = 0.67398  
 a = 683.7 m/s k = 1.16183  
 Heat of Combustion (FROZEN) = **2520.294 kJ/kg**

Calculation of Heat of Combustion.  
 V = 0.00100 cub.m/kg, U = 0 kJ/kg  
 Mass fractions of source components  
 Fractions: 100  
 Formula: C8H5N3O4  
 Enthalpy= -1052.500 kJ/kg  
 Cut-off value for the concentrations: 1.000E-0003  
 Ideal gas EOS was used in calculations.  
 Assigned values of equilibrium parameters :  
 V = 0.00100 cub.m/kg U = -1052.50000 kJ/kg  
 Elements in system, mole/kg  
 [ C]= 38.6202 [ H]= 24.1376 [ N]= 14.4826 [ O]= 19.3101  
 Oxidizer/Fuel ratio: 0.216  
 Oxygen balance: -112.00 %  
 Equilibrium parameters :  
 p = 467.48749 MPa S = 6.89696 kJ/(kg\*K)  
 T = 1785.27087 K H = -585.01038 kJ/kg  
 V = 0.00111 cub.m/kg U = -1052.50000 kJ/kg  
 M = 52.89101 mole/kg Vg = 0.00100 cub.m/kg  
 Rg = 0.26186 kJ/(kg\*K) p\*Vg/(R\*T) = 1.000  
 a" = 772.2 m/s k" = 1.23022  
 Cp" = 3.84963 kJ/(kg\*K) Cv" = 3.12921 kJ/(kg\*K)  
 Lt = 0.17413 W/(m\*K) Lt" = 0.59205 W/(m\*K)  
 Mu = 0.00005654 N\*s/sq.m Mcond = 0.2570  
 Concentrations of species, mol/kg:  
 C2H4 0.0119448 C2H6 0.0110604 CH4 2.39729  
 CO 12.75318 CO2 1.97685 H2 4.42441  
 H2CO 0.0035675 HCOOH 0.0020377 H2O 2.59393  
 HCN 0.0395959 N2 7.16542 NH3 0.1120612  
 C(c) 21.39648247  
 "Frozen" parameters :  
 Cp = 1.88001 kJ/(kg\*K) Cp/Cv = 1.16183  
 a = 683.7 m/s k = 1.16183  
 Powder Parameters  
 FP = 467.49 kJ/kg Cov = 0.114 cub.dm/kg PP = 2888.83 kJ/kg  
 Ideal gas EOS was used in calculations.  
 Assigned values of equilibrium parameters :  
 V = 0.00100 cub.m/kg T = 298.00000 K  
 Elements in system, mole/kg  
 [ C]= 38.6202 [ H]= 24.1376 [ N]= 14.4826 [ O]= 19.3101  
 Oxidizer/Fuel ratio: 0.216  
 Oxygen balance: -112.00 %  
 Equilibrium parameters :  
 p = 56.81500 MPa S = 3.63615 kJ/(kg\*K)  
 T = **298.00000 K** H = -4339.55518 kJ/kg  
 V = 0.00118 cub.m/kg U = -4396.37012 kJ/kg  
 M = 57.43528 mole/kg Vg = 0.00100 cub.m/kg  
 Rg = 0.19065 kJ/(kg\*K) p\*Vg/(R\*T) = 1.000

$a'' = 284.8 \text{ m/s}$                        $k'' = 1.20590$   
 $C_p'' = 1.11651 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$                $C_v'' = 0.92587 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$   
 $L_t = 0.02467 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$                $L_t'' = 0.08793 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$   
 $\mu = 0.00001336 \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$                $M_{\text{cond}} = 0.4144$   
 Concentrations of species, mol/kg:  
   CH4 0.2470727              CO2 3.86781              H2O 11.57379  
   N2 7.24111  
 $C(c) = 34.50513077$   
 "Frozen" parameters :  
 $C_p = 1.04661 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$      $C_p/C_v = 1.22273$   
 $a = 238.4 \text{ m/s}$                        $k = 1.22273$   
 Heat of Combustion (EQUILIBRIUM) = **3287.055 kJ/kg**

### Na-НДФД:

Calculation of Heat of Combustion.  
 $V = 0.00100 \text{ cub.m/kg}$ ,  $U = 0 \text{ kJ/kg}$   
 Mass fractions of source components  
 Fractions: 100  
 Formula: C8H4N3O4Na1  
 Enthalpy= -1728.400 kJ/kg  
 Cut-off value for the concentrations: 1.000E-0003  
 Ideal gas EOS was used in calculations.  
 Assigned values of equilibrium parameters :  
 $V = 0.00100 \text{ cub.m/kg}$                $U = -1728.40002 \text{ kJ/kg}$   
 Elements in system, mole/kg  
 $[C] = 34.9151$      $[H] = 17.4575$      $[N] = 13.0932$      $[O] = 17.4575$      $[Na] = 4.3644$   
 Oxidizer/Fuel ratio: 0.216  
 Oxygen balance: -101.25 %  
 Equilibrium parameters :  
 $p = 351.22391 \text{ MPa}$                $S = 6.20104 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$   
 $T = 1862.62097 \text{ K}$                $H = -1377.17444 \text{ kJ/kg}$   
 $V = 0.00121 \text{ cub.m/kg}$                $U = -1728.40002 \text{ kJ/kg}$   
 $M = 46.68205 \text{ mole/kg}$                $V_g = 0.00100 \text{ cub.m/kg}$   
 $R_g = 0.18856 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$                $p\cdot V_g/(R\cdot T) = 1.000$   
 $a'' = 683.6 \text{ m/s}$                        $k'' = 1.16334$   
 $C_p'' = 2.83880 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$                $C_v'' = 2.44021 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$   
 $L_t = 0.18971 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$                $L_t'' = 0.64596 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$   
 $\mu = 0.00005786 \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$                $M_{\text{cond}} = 0.4932$   
 Concentrations of species, mol/kg:  
   CH4 1.65121              CO 8.57059              CO2 0.5933731  
   H2 4.0702              H2CO 0.0022783              H2O 1.15195  
   HCN 0.0516769              N2 6.47871              NH3 0.0838862  
   Na 0.0010439              C2H2 0.0012475              C2H4 0.0116313  
   C2H6 0.0069636              NaOH 0.001744  
 $C(c) = 21.82210541$      $\text{Na}_2\text{CO}_3(c) = 2.18067455$   
 "Frozen" parameters :  
 $C_p = 1.90986 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$                $C_p/C_v = 1.10955$   
 $a = 592.6 \text{ m/s}$                        $k = 1.10955$   
 Powder Parameters  
 $FP = 351.22 \text{ kJ/kg}$      $Cov = 0.208 \text{ cub.dm/kg}$      $PP = 3206.12 \text{ kJ/kg}$   
 (FROZEN at **1500 K**).  
 Ideal gas EOS was used in calculations.  
 Assigned values of equilibrium parameters :  
 $V = 0.00100 \text{ cub.m/kg}$                $T = 298.00000 \text{ K}$   
 Elements in system, mole/kg  
 $[C] = 34.9151$      $[H] = 17.4575$      $[N] = 13.0932$      $[O] = 17.4575$      $[Na] = 4.3644$   
 Oxidizer/Fuel ratio: 0.216  
 Oxygen balance: -101.25 %  
 Equilibrium parameters :  
 $p = 49.33968 \text{ MPa}$                $S = 3.40964 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$   
 $T = 298.00000 \text{ K}$                        $H = -4455.76221 \text{ kJ/kg}$

V = 0.00100 cub.m/kg U = -4505.10156 kJ/kg  
 M = 46.33976 mole/kg Vg = 0.00100 cub.m/kg  
 Rg = 0.16557 kJ/(kg\*K) p\*Vg/(R\*T) = 1.000  
 Mcond = 0.5225

Concentrations of species, mol/kg:

CH4 1.87192 CO 4.73518 CO2 1.86077  
 H2 2.39924 H2O 2.45174 HCN 0.0053546  
 N2 6.50709 NH3 0.073633 C2H4 0.0018837  
 C2H6 0.0049087

C(c) 24.24400139 Na2CO3(c) 2.18217206

"Frozen" parameters :

Cp = 1.07032 kJ/(kg\*K) Cp/Cv = 0.62181  
 a = 592.6 m/s k = 1.10955

Heat of Combustion (FROZEN) = **2727.362 kJ/kg**

Calculation of Heat of Combustion.

V = 0.00100 cub.m/kg, U = 0 kJ/kg

Mass fractions of source components

Fractions: 100

Formula: C8H4N3O4Na1

Enthalpy= -1728.400 kJ/kg

Cut-off value for the concentrations: 1.000E-0003

Ideal gas EOS was used in calculations.

Assigned values of equilibrium parameters :

V = 0.00100 cub.m/kg U = -1728.40002 kJ/kg

Elements in system, mole/kg

[ C ]= 34.9151 [ H ]= 17.4575 [ N ]= 13.0932 [ O ]= 17.4575 [ Na ]= 4.3644

Oxidizer/Fuel ratio: 0.216

Oxygen balance: -101.25 %

Equilibrium parameters :

p = 351.22391 MPa S = 6.20104 kJ/(kg\*K)

T = 1862.62097 K H = -1377.17444 kJ/kg

V = 0.00121 cub.m/kg U = -1728.40002 kJ/kg

M = 46.68205 mole/kg Vg = 0.00100 cub.m/kg

Rg = 0.18856 kJ/(kg\*K) p\*Vg/(R\*T) = 1.000

a" = 683.6 m/s k" = 1.16334

Cp" = 2.83880 kJ/(kg\*K) Cv" = 2.44021 kJ/(kg\*K)

Lt = 0.18971 W/(m\*K) Lt" = 0.64596 W/(m\*K)

Mu = 0.00005786 N\*s/sq.m Mcond = 0.4932

Concentrations of species, mol/kg:

CH4 1.65121 CO 8.57059 CO2 0.5933731  
 H2 4.0702 H2CO 0.0022783 H2O 1.15195  
 HCN 0.0516769 N2 6.47871 NH3 0.0838862  
 Na 0.0010439 C2H2 0.0012475 C2H4 0.0116313

C2H6 0.0069636 NaOH 0.001744

C(c) 21.82210541 Na2CO3(c) 2.18067455

"Frozen" parameters :

Cp = 1.90986 kJ/(kg\*K) Cp/Cv = 1.10955

a = 592.6 m/s k = 1.10955

Powder Parameters

FP = 351.22 kJ/kg Cov = 0.208 cub.dm/kg PP = 3206.12 kJ/kg

Ideal gas EOS was used in calculations.

Assigned values of equilibrium parameters :

V = 0.00100 cub.m/kg T = 298.00000 K

Elements in system, mole/kg

[ C ]= 34.9151 [ H ]= 17.4575 [ N ]= 13.0932 [ O ]= 17.4575 [ Na ]= 4.3644

Oxidizer/Fuel ratio: 0.216

Oxygen balance: -101.25 %

Equilibrium parameters :

p = 40.55068 MPa S = 2.93506 kJ/(kg\*K)

T = **298.00000 K**      H = -4999.27832 kJ/kg  
 V = 0.00126 cub.m/kg      U = -5039.82910 kJ/kg  
 M = 49.53444 mole/kg      Vg = 0.00100 cub.m/kg  
 Rg = 0.13607 kJ/(kg\*K)      p\*Vg/(R\*T) = 1.000  
 a" = 241.0 m/s      k" = 1.13936  
 Cp" = 1.11240 kJ/(kg\*K)      Cv" = 0.97633 kJ/(kg\*K)  
 Lt = 0.02550 W/(m\*K)      Lt" = 0.16652 W/(m\*K)  
 Mu = 0.00001350 N\*s/sq.m      Mcond = 0.6035  
 Concentrations of species, mol/kg:  
 CH4 0.3276348      CO2 1.41899      H2O 8.07263  
 N2 6.54637  
 C(c) 30.98619843      Na2CO3(c) 2.18219256  
 "Frozen" parameters :  
 Cp = 1.03596 kJ/(kg\*K)      Cp/Cv = 1.15121  
 a = 201.4 m/s      k = 1.15121  
 Heat of Combustion (EQUILIBRIUM) = **3270.878 kJ/kg**

### Протоколы расчета взрывчатых характеристик по программе SD.

#### п-динитрозобензол:

Formula: C6H4N2O2  
 Oxygen balance: -141.1%      Nitrogen content: 20.6%  
 Density, g/cc: **1.648**  
 Enthalpy of formation, kJ/mol: 34.700  
 Equilibrium products composition (mol/kg)  

N2	CO	CO2	H2O	H2
6.88E+0000	8.66E-0002	3.44E+0000	7.73E+0000	4.83E-0001
O2	C_GR	NH3	CH4	NO
0.00E+0000	3.80E+0001	9.43E-0001	2.53E+0000	3.03E-0006

 Detonation velocity, m/s: 6815  
 Particle velocity, m/s: 1326  
 Detonation pressure, GPa: 14.90  
 Detonation temperature, K: 2383  
 Specific volume, cc/g: 0.489  
 Heat of detonation (Qv), kJ/kg: **3774**  
 Volume of gases (n.c), m<sup>3</sup>/kg: 0.495  
 Polytropic exponent: 4.14

#### п-динитрозобензол:

Formula: C6H4N2O2  
 Oxygen balance: -141.1%      Nitrogen content: 20.6%  
 Density, g/cc: **1.500**  
 Enthalpy of formation, kJ/mol: 34.700  
 Equilibrium products composition (mol/kg)  

N2	CO	CO2	H2O	H2
6.95E+0000	2.66E-0001	3.93E+0000	6.57E+0000	9.05E-0001
O2	C_GR	NH3	CH4	NO
0.00E+0000	3.69E+0001	7.95E-0001	3.02E+0000	4.33E-0006

 Detonation velocity, m/s: 6011  
 Particle velocity, m/s: 1200  
 Detonation pressure, GPa: 10.82  
 Detonation temperature, K: 2424  
 Specific volume, cc/g: 0.534  
 Heat of detonation (Qv), kJ/kg: **3736**  
 Volume of gases (n.c), m<sup>3</sup>/kg: 0.502  
 Polytropic exponent: 4.01



**п-динитрозобензол:**Formula: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Oxygen balance: -141.1% Nitrogen content: 20.6%

Density, g/cc: **1.000**

Enthalpy of formation, kJ/mol: 34.700

Equilibrium products composition (mol/kg)

N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
7.17E+0000	3.18E+0000	3.98E+0000	3.55E+0000	3.00E+0000
O <sub>2</sub>	C_GR	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NO
0.00E+0000	3.31E+0001	3.62E-0001	3.80E+0000	3.32E-0006

Detonation velocity, m/s: 3790

Particle velocity, m/s: 876

Detonation pressure, GPa: 3.32

Detonation temperature, K: 2356

Specific volume, cc/g: 0.769

Heat of detonation (Q<sub>v</sub>), kJ/kg: **3394**Volume of gases (n.c), m<sup>3</sup>/kg: 0.561

Polytropic exponent: 3.33

**НДФД:**Formula: C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Oxygen balance: -112.0% Nitrogen content: 20.3%

Density, g/cc: **1.650**

Enthalpy of formation, kJ/mol: -218.000

Equilibrium products composition (mol/kg)

N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
6.93E+0000	9.93E-0002	5.67E+0000	7.86E+0000	3.54E-0001
O <sub>2</sub>	C_GR	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NO
0.00E+0000	3.14E+0001	6.14E-0001	1.47E+0000	2.13E-0006

Detonation velocity, m/s: 6570

Particle velocity, m/s: 1296

Detonation pressure, GPa: 14.05

Detonation temperature, K: 2291

Specific volume, cc/g: 0.486

Heat of detonation (Q<sub>v</sub>), kJ/kg: **3287**Volume of gases (n.c), m<sup>3</sup>/kg: 0.515

Polytropic exponent: 4.07

**НДФД:**Formula: C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Oxygen balance: -112.0% Nitrogen content: 20.3%

Density, g/cc: **1.500**

Enthalpy of formation, kJ/mol: -218.000

Equilibrium products composition (mol/kg)

N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
6.97E+0000	2.98E-0001	6.13E+0000	6.74E+0000	6.89E-0001
O <sub>2</sub>	C_GR	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NO
0.00E+0000	3.03E+0001	5.46E-0001	1.91E+0000	3.00E-0006

Detonation velocity, m/s: 5813

Particle velocity, m/s: 1175

Detonation pressure, GPa: 10.24

Detonation temperature, K: 2331

Specific volume, cc/g: 0.532

Heat of detonation (Q<sub>v</sub>), kJ/kg: **3250**Volume of gases (n.c), m<sup>3</sup>/kg: 0.522

Polytropic exponent: 3.95

**НДФД:**Formula: C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Oxygen balance: -112.0% Nitrogen content: 20.3%

Density, g/cc: **1.000**

Enthalpy of formation , kJ/mol: -218.000  
 Equilibrium products composition (mol/kg)  
 N2 CO CO2 H2O H2  
 7.11E+0000 3.32E+0000 6.08E+0000 3.83E+0000 2.34E+0000  
 O2 C\_GR NH3 CH4 NO  
 0.00E+0000 2.65E+0001 2.70E-0001 2.75E+0000 1.92E-0006  
 Detonation velocity, m/s: 3707  
 Particle velocity, m/s: 852  
 Detonation pressure, GPa: 3.16  
 Detonation temperature, K: 2246  
 Specific volume, cc/g: 0.770  
 Heat of detonation (Qv), kJ/kg: **2915**  
 Volume of gases (n.c), m<sup>3</sup>/kg: 0.575  
 Polytropic exponent: 3.35

**Na-НДФД:**

Formula: C8H4N3O4NA1  
 Oxygen balance: -100.8% Nitrogen content: 1.0%  
 Density, g/cc: **1.650**  
 Enthalpy of formation , kJ/mol: -395.800  
 Equilibrium products composition (mol/kg)  
 N2 CO CO2 H2O H2  
 6.36E+0000 1.59E-0001 4.40E+0000 4.07E+0000 3.30E-0001  
 O2 C\_GR NH3 CH4 NO  
 0.00E+0000 2.94E+0001 3.20E-0001 8.18E-0001 1.70E-0006  
 NAOH  
 4.35E+0000  
 Detonation velocity, m/s: 5876  
 Particle velocity, m/s: 1105  
 Detonation pressure, GPa: 10.71  
 Detonation temperature, K: 2280  
 Specific volume, cc/g: 0.492  
 Heat of detonation (Qv), kJ/kg: **2985**  
 Volume of gases (n.c), m<sup>3</sup>/kg: 0.369  
 Polytropic exponent: 4.32

**Na-НДФД:**

Formula: C8H4N3O4NA1  
 Oxygen balance: -100.8% Nitrogen content: 1.0%  
 Density, g/cc: **1.500**  
 Enthalpy of formation , kJ/mol: -395.800  
 Equilibrium products composition (mol/kg)  
 N2 CO CO2 H2O H2  
 6.38E+0000 4.23E-0001 4.58E+0000 3.45E+0000 5.79E-0001  
 O2 C\_GR NH3 CH4 NO  
 0.00E+0000 2.87E+0001 2.71E-0001 1.04E+0000 1.78E-0006  
 NAOH  
 4.35E+0000  
 Detonation velocity, m/s: 5129  
 Particle velocity, m/s: 973  
 Detonation pressure, GPa: 7.48  
 Detonation temperature, K: 2278  
 Specific volume, cc/g: 0.540  
 Heat of detonation (Qv), kJ/kg: **2949**  
 Volume of gases (n.c), m<sup>3</sup>/kg: 0.375  
 Polytropic exponent: 4.27

**Na-НДФД:**

Formula: C8H4N3O4NA1

Oxygen balance: -100.8% Nitrogen content: 1.0%

Density, g/cc: **1.000**

Enthalpy of formation, kJ/mol: -395.800

Equilibrium products composition (mol/kg)

N2	CO	CO2	H2O	H2
6.46E+0000	3.29E+0000	3.91E+0000	1.92E+0000	1.59E+0000
O2	C_GR	NH3	CH4	NO
0.00E+0000	2.62E+0001	1.26E-0001	1.41E+0000	5.73E-0007

NAOH
4.35E+0000

Detonation velocity, m/s: 3032

Particle velocity, m/s: 655

Detonation pressure, GPa: 1.98

Detonation temperature, K: 2110

Specific volume, cc/g: 0.784

Heat of detonation (Qv), kJ/kg: **2659**Volume of gases (n.c), m<sup>3</sup>/kg: 0.419

Polytropic exponent: 3.63

**THT:**

Formula: C7H5N3O6

Oxygen balance: -74.0% Nitrogen content: 18.5%

Density, g/cc: **1.500**

Enthalpy of formation, kJ/mol: -62.760

Equilibrium products composition (mol/kg)

N2	CO	CO2	H2O	H2
6.35E+0000	1.86E+0000	9.73E+0000	5.09E+0000	1.43E+0000
O2	C_GR	NH3	CH4	NO
2.76E-0006	1.74E+0001	4.99E-0001	1.87E+0000	8.24E-0004

Detonation velocity, m/s: 6723

Particle velocity, m/s: 1562

Detonation pressure, GPa: 15.76

Detonation temperature, K: 3590

Specific volume, cc/g: 0.512

Heat of detonation (Qv), kJ/kg: **5219**Volume of gases (n.c), m<sup>3</sup>/kg: 0.601

Polytropic exponent: 3.30

**THT:**

Formula: C7H5N3O6

Density, g/cc: **1.000**

Enthalpy of formation, kJ/mol: -62.760

Equilibrium products composition (mol/kg)

N2	CO	CO2	H2O	H2
6.46E+0000	9.17E+0000	7.11E+0000	3.03E+0000	3.48E+0000
O2	C_GR	NH3	CH4	NO
1.70E-0006	1.25E+0001	2.94E-0001	2.03E+0000	5.70E-0004

Detonation velocity, m/s: 4994

Particle velocity, m/s: 1316

Detonation pressure, GPa: 6.57

Detonation temperature, K: 3479

Specific volume, cc/g: 0.736

Heat of detonation (Qv), kJ/kg: **4510**Volume of gases (n.c), m<sup>3</sup>/kg: 0.707

Polytropic exponent: 2.80

Определение чувствительности к механическому удару НДФД, Na-НДФД и  
п-динитрозобензола.

Таблица 20

Экспериментальные данные, полученные на копре для п-динитрозобензола

№ опыта	h, мм	m, мг	Взрыв	$P_{\max}$ , ГПа	Взрыв на первом сколе	$\sigma$ , ГПа
1	0,09	10	да	1,476	да	0,0660
2	0,10	15	да	1,457	да	0,0720
3	0,18	20	да	1,189	да	0,102
4	0,15	20	да	0,958	да	0,0693
5	0,18	25	да	0,872	нет	0,0746
6	0,23	30	да	0,803	нет	0,0857
7	0,26	35	да	0,813	нет	0,0967
8	0,36	40	нет	0,756	нет	0,119
9	0,37	45	нет	0,783	нет	0,126
10	0,40	50	да	0,694	нет	0,119

Таблица 21

Экспериментальные данные, полученные на копре для Na-НДФД

№ опыта	h, мм	m, мг	Взрыв	$P_{\max}$ , ГПа	Взрыв на первом сколе	$\sigma$ , ГПа
1	0,09	10	нет	1,705	нет	0,0762
2	0,14	20	да	1,437	да	0,0974
3	0,27	30	да	1,239	да	0,152
4	0,31	40	да	0,991	да	0,138
5	0,13	15	нет	1,724	нет	0,109
6	0,20	25	да	1,179	да	0,111
7	0,28	35	да	0,961	да	0,122
8	0,38	45	да	0,644	да	0,106
9	0,39	50	да	0,684	да	0,115
10	0,45	55	да	0,684	да	0,130
11	0,45	60	да	0,694	нет	0,131
12	0,48	65	да	0,614	нет	0,123
13	0,53	70	да	0,476	нет	0,103

Экспериментальные данные, полученные на копре для НДСД

№ опыта	h, мм	m, мг	Взрыв	$P_{\max}$ , ГПа	Взрыв на первом сколе	$\sigma$ , ГПа
1	0,07	10	да	1,675	нет	0,0588
2	0,19	20	нет	1,199	нет	0,108
3	0,23	30	да	0,783	да	0,0836
4	0,32	40	да	0,723	да	0,103
5	0,36	50	да	0,565	нет	0,0890
6	0,46	60	нет	0,446	нет	0,0860
7	0,55	70	да	0,347	нет	0,0771
8	0,27	35	да	0,515	да	0,0634
9	0,35	45	нет	0,426	нет	0,0656
10	0,48	55	нет	0,396	нет	0,0791

## НКПР веществ и процентное содержание элементов О и N

№	Вещество	М, г/моль	Содержание элементов N и O, масс. %	НКПР
1	2	3	4	5
Вещества с нитрогруппой				
1	N-Нитрозодифениламин, $C_{12}H_{11}ON_2$	198	22,2	50
2	4-Нитро-3-бензоиламиноаценафтен, $C_{19}H_{14}O_3N_2$	318	23,9	62
3	4-Метил-4-нитродифениламин, $C_{13}H_{12}O_2N_2$	228	26,3	40
4	1-Нитронафталин, $C_{10}H_7NO_2$	173	26,6	18
5	3-Нитродифениламин, $C_{12}H_{10}N_2O_2$	214	28	47
6	1-Нитро-2-метилантрахинон, $C_{15}H_9O_4N$	267	29,2	45
7	2-амино-5-нитробензофенон, $C_{13}H_{10}O_3N_2$	243	31,3	32
8	4-Нитробензанилид, $C_{13}H_{10}O_3N_2$	242	31,4	35
9	Фталоиламиноацетамидо-5- нитробензофенон, $C_{23}H_{15}O_6N_3$	429	32,2	45
10	4-Нитро-4'-метоксиазобензол, $C_{13}H_{11}N_3O_3$	257	35	60
11	Нитрозан МЭП, $C_{10}H_{12}N_2O_3$	208	36,5	15
12	1-Нитроантрахинон-2-карбоновая кислота, $C_{15}H_7NO_6$	297	37	45
13	4-Нитро-4'-гидроксиазобензол, $C_{12}H_9N_3O_3$	243	37	60
14	5-Нитро-1,4-диаминоантрахинон, $C_{14}H_9N_3O_4$	283	37,5	34
15	n-Нитроацетофенон, $C_8H_7O_3N$	165	37,6	17
16	Диэтиламино-p-нитробензоат, $C_{11}H_{16}O_4N_2$	240	38,3	106
17	4-Нитро-2,5- дибутоксифенилморфолин, $C_{12}H_{28}N_2O_5$	280	38,6	60
18	2-Метокси-5-карбоксианилид 4- нитробензоилуксусной кислоты, $C_{17}H_{14}O_7N_2$	358	39,1	30
19	N,N-диметил-N'-(2-циан-4- нитрофенил)формалидин, $C_{10}H_{10}O_2N_4$	218	40,4	140
20	m-Нитробензонитрил, $C_7H_4N_2O_2$	148	40,5	12

Продолжение приложения 8				
1	2	3	4	5
21	2-Нитро-4-ацетиламинофенетол, $C_{10}H_{12}N_2O_4$	224	41,1	30
22	м-Нитробензальдегид, $C_7H_5NO_3$	151	41,1	62
23	м-нитроацетанилид, $C_8H_8N_2O_3$	180	42,2	22
24	Левоамин, $C_9H_{12}N_2O_4$	212	43,4	35
25	2-Нитроанилин, $C_6H_6N_2O_2$	138	43,5	39
26	3-Нитроанилин, $C_6H_6N_2O_2$	138	43,5	53
27	4-Нитроанилин, $C_6H_6N_2O_2$	138	43,5	39
28	4,4'-динитродифенилмочевина, $C_{13}H_{10}O_5N_4$	302	45	95
29	4-Нитро-2-аминоанизол, $C_7H_8N_2O_3$	168	45,2	40
30	4-Нитро-2-циананилин, $C_7H_5O_2N_3$	163	45,4	42
31	Диметилловый эфир 5- нитроизофталевой кислоты, $C_{10}H_9O_6N$	239	46	65
32	2-Нитробензойная кислота, $C_7H_5NO_4$	167	46,7	30
33	3-Нитробензойная кислота, $C_7H_5NO_4$	167	46,7	29
34	4-Нитробензойная кислота, $C_7H_5NO_4$	167	46,7	26
35	1,8-Дигидрокси-4,5- динитроантрахинон, $C_{14}H_6O_8N_2$	330	47,3	84
36	4,8-динитро-1,5-диоксиантрахинон, $C_{14}H_6O_8N_2$	330	47,3	174
37	2-Метил-4-метоксиметил-3-нитро-5- циано-6-пиридон, $C_9H_9O_4N_3$	223	47,5	45
38	5-Нитроизатин, $C_9H_6O_4N_2$	192	47,9	110
39	$\beta$ -Окси-5-нитроизатин, $C_9H_5O_4N_3$	219	48,4	54
40	1,3-Диамино-5-нитробензол, $C_6H_7O_2N_3$	153	48,4	148
41	2,4,7-Тринитро-9-флуоренон, $C_{13}H_5O_7N_3$	283	48,9	132
42	Нитрозан К, $C_7H_7N_3O_3$	181	49,7	60
43	Метилловый эфир 3,5-динитро-о- толуиловой кислоты, $C_9H_8N_2O_6$	240	51,7	45
44	Фурагин, $C_{10}H_6O_5N_4$	262	51,9	150
45	Фуразолидон, $C_8H_7O_5N_3$	225	54,2	69
46	Динитрокрезол, $C_7H_6O_5N_2$	198	54,5	25
47	2,4-Динитроанизол, $C_7H_6N_2O_5$	198	54,5	29
48	1,3-Динитробензол, $C_6H_4O_4N_2$	168	54,8	45
49	1,3-диметил-4-амино-5-нитрозоурацил, $C_6H_8N_4O_3$	184	56,5	125
50	Фурадонин, $C_8H_6O_5N_4$	238	57,1	75
51	3,5-динитро-о-толуамид, $C_7H_7O_5N_3$	213	57,3	50

Продолжение приложения 8				
1	2	3	4	5
52	3,5-Динитробензамид, $C_7H_5O_5N_3$	211	57,8	50
53	2,4-Динитроанилин, $C_6H_5O_4N_3$	183	57,9	20
54	2,4-Динитробензойная кислота, $C_7H_4O_6N_2$	212	58,5	26
55	Фурацилин, $C_6H_6O_4N_4$	198	60,6	75
56	Тротил, $C_7H_5O_6N_3$	227	60,8	70
57	5-Нитрофурфуролдиацетат, $C_6H_9NO_7$	207	60,9	52
58	3,5-Динитросалициловая кислота, $C_7H_4O_7N_2$	228	61,4	26
59	2-Метил-4,6-диокси-5- нитропиримидин, $C_5H_5N_3O_4$	171	62	65
Вещества без нитрогруппы				
60	4-метокси-4-цианодифенил, $C_{14}H_{11}NO$	209	14,4	150
61	4-окси-3-аминодифенил, $C_{12}H_{11}NO$	185	16,2	170
62	1,8-нафтоилен-1,2-бензимидазол, $C_{18}H_{10}ON_2$	270	16,3	90
63	Аниlid 2,3-оксинафтойной кислоты, $C_{17}H_{13}NO_2$	263	17,5	26
64	Дифенилуретан, $C_{15}H_{15}NO_2$	241	19,1	30
65	1-Метиламиноантрахинон, $C_{15}H_{11}O_2N$	237	19,4	37
66	N-Метил-N',N'-дифенилмочевина, $C_{14}H_{14}ON_2$	226	19,5	30
67	Люминор желтый "3" 535 РТ, $C_{19}H_{12}O_2N_2$	300	20	40
68	8-Гидроксихинолин, $C_9H_7NO$	145	20,7	52
69	4-метокси-4-дифенилкарбамид, $C_{14}H_{14}N_2O_2$	242	24,8	145
70	Фенацетин, $C_{10}H_{13}NO_2$	179	25,7	18
71	Ацетилкрезидин, $C_{10}H_{13}NO_2$	179	25,7	103
72	N,N'-м-фенилендималеимид, $C_{14}H_8N_2O_2$	232	25,9	64
73	2-Аминофенол, $C_6H_7NO$	109	27,5	41
74	3-Аминофенол, $C_6H_7NO$	109	27,5	109
75	Азафена основание, $C_{16}H_{19}ON_5$	297	28,9	42
76	1-аминоантрахинон-2-карбоновая кислота, $C_{15}H_9O_4N$	267	29,2	Нет до 180
77	Диимид перилена-3,4,9,10- тетракарбоновой кислоты, $C_{24}H_{12}N_2O_6$	424	29,2	200



Продолжение приложения 8				
1	2	3	4	5
78	$\alpha$ -аминофенилуксусная кислота, $C_8H_9NO_2$	151	30,5	47
79	Ацето-п-аминофенол, $C_8H_9NO_2$	151	30,5	90
80	3-Метил-5-изопропил-п-хинондиоксим, $C_{10}H_{14}O_2N_2$	194	30,9	54
81	Изатин, $C_8H_5NO_2$	147	31,3	10
82	Фталимид, $C_8H_5NO_2$	147	31,3	30
83	Люминал, $C_{12}H_{12}N_2O_3$	232	32,8	23
84	2-Аминобензойная кислота, $C_7H_7NO_2$	137	33,6	30
85	2-Метил-4-метоксиметил-5-циано-6-пиридон, $C_9H_{10}O_2N_2$	178	33,7	27
86	2-Метил-4-амино-5-этоксиметилпиримидин, $C_8H_{13}ON_3$	167	34,7	120
87	Краситель дисперсный оранжевый Ж, $C_{12}H_{10}O_2N_4$	242	36,4	Нет до 206
88	Ацетоксим, $C_3H_7NO$	73	41,1	18
89	Метилловый эфир цианопропеновой кислоты, $C_5H_5O_2N$	111	41,4	30
90	Ангинин, $C_{11}H_{15}O_4N_3$	253	41,9	45
91	Мебикар, $C_8H_{14}O_2N_4$	198	44,4	47
92	$N^\alpha$ -трет-Бутоксикарбонил- $\beta$ -фенил-L- $\alpha$ -аланин, $C_{14}H_{19}O_9N$	345	45,8	47
93	Краситель желтый для меха Н, $C_6H_7O_2N_3$	153	48,4	Нет до 205
94	3,7-Диметилксантин, $C_7H_8O_2N_4$	180	48,9	200
95	Итаконовая кислота, $C_6H_6O_4$	130	49,2	119
96	$N,N'$ -диметилмочевина, $C_3H_8N_2O$	88	50	300
97	Азо-бис (изобутирамидоксим), $C_8H_{18}O_2N_6$	230	50,4	42
98	Инозин, $C_{10}H_{12}O_5N_4$	268	50,7	112
99	Диэтилен триаминопентауксусная кислота, $C_{14}H_{23}O_{10}N_3$	393	51,4	88
100	Диметилглиоксим, $C_4H_8O_2N_2$	116	51,7	83
101	$N,N'$ -диметиллоксамид, $C_4H_8O_2N_2$	116	51,7	125
102	L-Глутамин, $C_5H_{10}O_3N_2$	146	52,1	Нет до 550
103	Глуталиеновая кислота, $C_5H_9O_4N$	147	53	62
104	2,3-Дигидрокси-1,4-диаминобутантетрауксусная кислота, $C_{12}H_{20}O_{10}N_2$	352	53,4	Нет до 250

Продолжение приложения 8				
1	2	3	4	5
105	Диметилловый эфир щавелевой кислоты, $C_4H_6O_4$	118	54,2	117
106	Витамин С, $C_6H_8O_6$	176	54,5	60
107	Фумаровая кислота, $C_4H_4O_4$	116	55,2	85
108	Малеиновая кислота, $C_4H_4O_4$	116	55,2	240
109	$\gamma$ -глутамингидразид, $C_5H_{11}O_3N_3$	161	55,9	72
110	Ацетогуанамин, $C_4H_7N_5$	125	56	98
111	Диамид $\alpha$ -метоксипропандиовой кислоты, $C_4H_8O_3N_2$	132	57,6	175
112	Гексаметилолмеламин, $C_9H_{18}O_6N_6$	306	58,8	60
113	Барбитуровая кислота, $C_4H_4O_3N_2$	128	59,4	Нет до 500
114	Дицианоамид, $C_2H_4N_4$	84	66,7	176
115	Меламин пероксид, $C_3H_6O_2N_6$	158	73,4	250
116	Гидразодикарбонамид, $C_2H_6O_2N_4$	118	74,6	403
117	Азодикарбонамид, $C_2H_4O_2N_4$	116	75,9	Нет до 525

**Акты внедрения результатов диссертационной работы  
Гаджиева Г. Г.**