


«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Казанский
национальный исследовательский
технологический университет
Сабирзянов А.Н.




«06» 05

2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Хоанг Чунг Хыу на тему «Термическое разложение и горение полинитропроизводных азолов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

В настоящее время в мире уделяется большое внимание синтезу новых полинитросоединений с высоким содержанием активного кислорода. Такие вещества могут найти применение как экологически приемлемые окислители, компоненты твердых ракетных топлив (ТРТ) и смесевых композиций. Однако, как известно, увеличение количества нитрогрупп приводит к снижению термической стабильности перспективных производных, а с другой стороны, побуждает искать структурные фрагменты, имеющие улучшенную стабильность. Таким фрагментом может оказаться эндотермический гетероцикл, такой как триазол или пиразол. Для установления области возможного использования новых соединений важно знать их физико-химические и специальные свойства. Исследование закономерностей горения новых соединений очень важно не только для возможных компонентов порохов и ТРТ, но и для энергетических материалов, использование которых не связано с горением, поскольку эти исследования дают информацию об опасности обращения с новыми материалами. В этой связи актуальность диссертационной работы Хоанг Ч.Х., посвященной исследованию термической стабильности и закономерностям горения новых полинитропроизводных азолов не вызывает сомнения.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части и 7 разделов обсуждения результатов. Список литературы включает 144 источника.

Во введении автор обосновывает актуальность темы своей работы, излагает задачи и цель исследования.

Вторая глава посвящена анализу литературы по синтезу и свойствам энергоемких соединений, содержащие тринитрометильные и α -фтординитрометильные группы. Диссертант основное внимание уделил закономерностям термораспада и горения соединений на основе пятичленных гетероциклов пиразола и триазола.

В третьей главе приведены используемые в работе методики: для исследования термической стабильности в неизотермических и изотермических условиях, определения зависимости скоростей горения от давления и установления структуры волны горения с помощью тонких термопар. Отметим, что микротермопарный метод исследования процессов горения является очень трудоемким и сложным, однако, позволяющим получать уникальную информацию о быстропротекающих процессах. В работе исследовался ряд новых богатых кислородом гетероциклических структур на основе фуразанов, триазолов, пиразолов, имидазолов и тетразолов, синтезированных в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

Все полученные экспериментальные результаты автор аккумулировал в четвертой главе.

Пятая глава посвящена обсуждению результатов. Первый и второй разделы этой главы включают исследования термической стабильности и закономерностей горения четырех гетероциклических структур, содержащих фуразановый и триазольный циклы. Эти соединения имеют высокие энергетические параметры, а два из них имеют низкие температуры плавления (60-61 и 62-63 °С), что позволяет рассматривать их как возможные пластификаторы твердых ракетных топлив.

Исследования термической стабильности тетрациклических соединений (I и IV) показали, что они разлагаются до плавления, а скорость выделения газа в изотермических условиях увеличивается во времени. Автор объясняет это ускорение эффектом подплавления и извлекает из этого эксперимента сразу две константы: одну константу характеризующую распад в твердом состоянии, а вторую – в жидком. Сравнение кинетических данных, полученных в неизотермических и изотермических условиях, позволяет автору сделать важный вывод о том, что для таких соединений кинетические данные, полученные с помощью популярного метода ДСК, являются усреднением констант автокаталитического процесса и их следует рассматривать как формальные. Разложение легкоплавких веществ (II и III) протекает по первому порядку и константы их скорости разложения, полученные как в изотермических, так и в неизотермических условиях, хорошо ложатся на одну прямую. Два метода дополняют друг друга, расширяют температурный интервал и повышают точность измерения кинетических параметров.

Еще больше расширяет температурный интервал данные, которые автор извлекает из волны горения. В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработан

уникальный метод, позволяющий на основании данных о зависимости скорости горения и температуры поверхности от давления, теплофизических параметров и теплового эффекта реакции получить данные о кинетике ведущей реакции горения, в случае если эта реакция расположена в расплавленном приповерхностном слое волны горения. Такое условие выполняется для соединений (I- II и IV), термодинамические исследования показывают, что ведущая реакция их горения расположена в конденсированной фазе. Интересно, что повышение стабильности при замене одной нитрогруппы на фтор в N-фтординитрометил (нитрофаразанил)триазоле III переводят ведущую реакцию горения в газовую фазу.

В следующем разделе автором исследованы термические свойства и горение двух изомерных динитропиразолов, N-тринитрометил-3,4-нитропиразола (V) и N-тринитро-метил-3,5-нитропиразола (VI), а также N-фтординитрометил-3,5-нитропиразола (VII). Соединения представляют собой легкоплавкие взрывчатые вещества, что позволяет рассматривать их как компоненты жидких ВВ или возможных пластификаторов твердых ракетных топлив. Расчеты показывают, что замена нитроглицерина в пороховых композициях на эти соединения приводят к увеличению удельного импульса. Изомерные соединения V и VI имеют практически одинаковую термостабильность, а вот замена одной нитрогруппы в тринитрометильном фрагменте фтором, (VII) приводит к заметному увеличению термостабильности.

Все исследованные производные динитропиразола обладают довольно высоким уровнем скорости горения – сопоставимым или даже выше скорости горения CL-20 в области высокого давления.

Одним из способов увеличения скорости горения энергетических соединений является включение в состав молекулы гетероцикла тетразола с высокой энтальпией образования. Изучению термических свойств и горению соединений, содержащих тетразольный фрагмент: N-[(3-нитро-1-тринитрометил)-1H-пирозол-4-ил]-1H-тетразола (VIII) и N-[1-(фтординитрометил)-3-нитро-1H-пирозол-4-ил]-1-тетразола (IX) посвящен 4 раздел и 5 главы.

Введение тетразольного цикла, как и ожидалось, привело к значительному увеличению скорости горения. Исследование разложения показало, что тринитрометильная группа и тетразольный цикл разлагаются одновременно, а в случае фтординитрометильного производного на первой стадии происходит разложение только тетразольного цикла. Термодинамические исследования вскрыли очень необычное явление. Оказалось, что более быстрая реакция разложения тетразола (1 стадия разложения) не способна контролировать скорость горения IX из-за недостаточного тепловыделения. В результате скорость горения определяется кинетической более медленной, но более энергоемкой второй стадией – реакцией термического разложения фтординитрометильного фрагмента.

Замена нитрогруппы тринитрометильного фрагмента атомом фтора приводит к увеличению термостабильности. Чтобы оценить влияние азольного цикла в диссертационной работе Хоанг Ч.Х. было проведено исследование термической стабильности и закономерностей горения близких по структуре соединений, в которых фтор-2,2-динитрометильная группировка отделена от азола (нитропиразола, нитроимидазола и тетразолилпиразола) группой CH_2 (5 раздел). Сравнение кинетических параметров разложения близких по структуре пиразолов показало, что фтординитроэтильная группировка более стабильная, чем фтординитрометильная группа.

Распад фтординитроэтильных производных протекает после плавления и идет с небольшим ускорением. Как и для других веществ распад протекает в несколько стадий: на первой стадии происходит деструкция полинитрозаместителя без разрушения нитроазольного цикла. В отличие от предыдущих случаев скорость распада в неизотермических условиях (ДСК) при более высоких температурах полностью согласуется со скоростью автокатализа. Хроматомасс анализ продуктов разложения позволил предположить химизм автокатализа, который оказался крайне необычным. Дело в том, что в качестве катализатора выступает промежуточно образующийся при распаде фторангидрид.

Необычным оказались и результаты термопарных исследований волны горения фтординитроэтильных производных. Несмотря на низкий градиент температуры над поверхностью горения и, следовательно, очевидный механизм горения с ведущей реакцией в конденсированной фазе, константы скорости ведущей реакции горения k_{br1} , рассчитанные при температуре поверхности, не согласуются ни со скоростью автокатализа, ни с начальной скоростью разложения. Более того, расчет показывает, что глубина разложения вещества в приповерхностном слое не достигает 1%. Термопарные данные показывают, что высокотемпературное пламя загорается на некотором расстоянии от поверхности. Расчет констант скоростей ведущей реакции горения при температуре появления пламени k_{br2} дает неплохое согласие с кинетикой разложения. Поскольку эта температура лежит над поверхностью, автор делает предположение, что в волне горения после протекания первой стадии разложения, образуются менее летучие продукты – нитроазолы. Именно при температуре их испарения и протекает реакция, контролирующая скорость горения. Таким образом, автор утверждает, что при горении фтординитроэтильных производных реализуется необычный механизм горения: температура поверхности определяется испарением исходного вещества, а ведущая реакция горения лежит в аэрозольной зоне над поверхностью горения.

В 6 разделе обсуждения результатов автор описывает термическую стабильность и механизм горения (дифторамино)динитрометильных соединений (XIV и XV). Фторсоединения представляют интерес как компоненты ракетных топлив, содержащих алюминий. Реагируя с алюминием в волне горения с образованием относительно летучего фторида алюминия, фторсодержащие

вещества способствуют снижению двухфазных потерь при горении алюминий содержащих топлив.

Оказалось, что замена одной нитрогруппы в тринитрометильном заместителе на дифторамино группу, приводит к ухудшению термостабильности. Дифортаминодинитроэтильное производное оказалось более стабильным, чем дифтораминдинитрометильный аналог. Скорость горения соединений XIV и XV выше, чем у типичных нитраминных взрывчатых веществ НМХ и гексанитрогексаазаизовюртцитана при аналогичном давлении. Кинетика, полученная из волны горения, находится в хорошем согласии с экспериментальными константами скорости разложения XIV и XV, определенными при более низких температурах.

Во всех 6 разделах автор на основании термодатных данных определил такие важные физико-химические параметры исследованных энергетических материалов как температуропроводность, давление паров и энтальпия образования.

В заключительном разделе обсуждения результатов автор проанализировал влияние строения исследованных соединений на их стабильность. Замена нитрогруппы дифтораминаминой группой в тринитрометильном заместителе, приводит к резкому увеличению длины связи C-NO₂ и снижению термостабильности. Напротив, замена нитрогруппы на фтор приводит к уменьшению длины связи C-NO₂ и соответственно, заметному увеличению термостабильности. Однако линейной корреляции между константами скорости и длиной связи C-NO₂ автор не нашел, и считает, что на стабильность тринитрометильных и замещенных динитрометильных производных наряду с длиной связи, влияют другие факторы, например, резонансный эффект заместителя. В качестве примера автор сравнивает стабильность фтординитроэтильной группировки и фтординитрометильной группы. Замена атома азота триазольного цикла, обладающего отрицательным индуктивным эффектом и положительным мезомерным эффектом, на CH₂ – группу, обладающую положительным индукционным эффектом, приводит к увеличению стабильности.

На основании полученных кинетических данных автор рассчитал температуру самоускоряющегося разложения (T_{SADT}), то есть температуру среды, при которой температура в центре образца при хранении в течение 7 суток начинает превышать внешнюю на 5 градусов. Стабильность тринитрометильных и (дифторамино)динитрометильных соединений относительно невысока. T_{SADT} для этих соединений меняется от 46 до 77 °С, следовательно, хранение этих веществ требует специальных условий. Наибольшей T_{SADT} из тринитрометильных соединений обладает высокоплавкое азосоединение IV. Все фтординитропроизводные обладают значительно большей стабильностью, чем нитроглицерин.

Научная новизна исследования и полученных результатов. Хоанг Ч.Х. не вызывает сомнения. Впервые детально исследован термический распад новых полинитропроизводных азолов с тринитрометильными, фторнитрометильными, (дифторамино)динитрометильным и фтординитроэтильными заместителями в неизотермических и изотермических условиях. В работе предложен механизм их разложения и проанализировано влияние структуры на термическую стабильность исследованных соединений. Показано, что термический распад фтординитроэтилпроизводных диазолов, сопровождается необычной автокаталитической реакцией, в которой в качестве катализатора выступает фторангидрид.

В области горения автор установил, что ведущая реакция горения в большинстве случаев протекает в конденсированной фазе, причем этой реакцией является деструкция соответствующего полинитрозаместителя. Для фтординитроэтильных производных обнаружен необычный режим к-фазного горения, когда ведущая реакция расположена не в расплаве испаряющегося исходного вещества, а в каплях менее летучего продукта реакции разложения. Скорость горения N-[1-(фтординитрометил)-3-нитро-1H-пиразол-4-ил]-1-тетразола, распад которого начинается с разрушения тетразольного цикла, контролируется кинетикой второй более медленной, но зато более энергоемкой стадией разложения.

Практическая значимость работы заключается в полученных кинетических данных по разложению полинитропроизводных азолов, на основании которых предложены условия использования, переработки и хранения новых соединений. Найдены соединения, скорости горения которых меняются в широком диапазоне. На основании термодинамических исследований определены температуропроводность и давление паров исследованных веществ.

Надежность полученных результатов сомнений не вызывает. Все исследования проводились с использованием современных физико-химических методов исследований и высокоточных приборов.

По работе следует сделать ряд замечаний.

1. В работе получено много различных экспериментальных данных, однако в методической части отсутствует информация о точности измерений.

2. Диссертант показал, что для веществ, разлагающихся в твердом состоянии со скоростью, увеличивающейся во времени, можно извлечь из одного эксперимента сразу две константы: одну константу, характеризующую распад в твердом состоянии, а вторую – в жидком. На основании каких данных сделан такой вывод?

3. Не проведен расчет гарантийного срока хранения наиболее перспективных образцов в ряду фтординитрометильных соединений.

4. В работе встречаются неудачные выражения и опечатки.

Сделанные выше замечания не снижают ценности диссертационной работы Хоанг Ч.Х., которая выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Ее результаты могут быть использованы в научно-исследовательских учреждениях, проводящих исследования в области энергонасыщенных композиций, в частности в ИХФ, НИИПМ, ФЦДТ "Союз", АО «ГосНИИ «Кристалл», а также в учебных курсах по химической физике энергонасыщенных материалов в КНИТУ, СПбГУ, РХТУ им. Д.И. Менделеева и других университетах и ВУЗах.

Основные результаты диссертации опубликованы в открытой печати и доступны широкому кругу специалистов. По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 3 статьи в высокорейтинговых журналах из списка WOS, 3 статьи в сборниках докладов, представленных на международной конференции. в журналах, рекомендованных ВАК РФ, опубликованы 4 работы.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание диссертации и соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Заключение

Диссертация Хоанг Чунг Хыу на тему "Термическое разложение и горение полинитропроизводных азолов", представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную самостоятельно на высоком уровне, на актуальную тему, в которой содержится решение научной задачи по исследованию термического разложения и горения полинитропроизводных азолов, имеющей значение для развития отрасли знаний по энергонасыщенным материалам.

Соискатель продемонстрировал умение проводить качественное исследование, а также знание и умение использовать расчетные методы.

Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях.

Диссертация Хоанг Чунг Хыу на тему "Термическое разложение и горение полинитропроизводных азолов", соответствует требованиям "Положения

о присуждении ученых степеней" (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Хоанг Чунг Хыу заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Отзыв обсужден на заседании кафедры химии и технологии органических соединений азота ФГБОУ ВО "КНИТУ" Протокол № 66 от 03.05.2019 г.

Председатель
заведующий кафедрой
химии и технологии
органических соединений азота
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
д.х.н., профессор по специальности
05.17.07 – Химическая технология
топлива и высокоэнергетических
веществ

Тел: +7 962-549-58-45 (сот.)
Тел: + 7 (843)-231-40-78 (раб.)
E-mail: r-z-gilmanov@rambler.ru

к.х.н., доцент кафедры
химии и технологии
органических соединений азота
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
Тел: +7 904-664-06-68 (сот.)


Адрес организации:
Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»
г. Казань, ул. Карла Маркса, д.68, 420015

Подписи заверяю
доктора химических наук,
профессора Гильманова Р.З. и
кандидата химических наук
доцента Мусина А.Л.
ученый секретарь ФГБОУ ВО «КНИТУ»

Гильманов Руслан Замильевич



Мусин Адлер Лутфуллович



Коновалова З.В.