

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента**

**кандидата технических наук Н.В. Муравьева**

**на диссертацию Хоанг Чунг Хыу**

**«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»**

### **1. Актуальность темы диссертации**

Энергетические материалы находят широкое применение в различных областях техники – от горнодобывающей промышленности до космической техники. Для практического применения требуются высокоэнергетические соединения, обладающие уникальным комплексом свойств, в первую очередь высокой энергоэффективностью и высокой стабильностью. На кафедре ХТОСА в РХТУ им. Д.И. Менделеева успешно реализуются научные исследования, где в едином комплексе рассматривается термическое разложение и горение перспективных энергетических соединений. Данный подход позволяет выявить механизм и кинетические закономерности процессов, протекающих при хранении, переработке и использовании энергетических материалов, что обуславливает актуальность и важность решаемой в диссертации научной задачи.

### **2. Общая характеристика работы**

**Во введении** обоснована актуальность выполненных автором научных исследований. Сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показана научная значимость и практическая ценность работы. Представленное соискателем обоснование актуальности темы исследования и сформулированные цели диссертационного исследования выполнены корректно и замечаний не вызывают.

**Вторая глава** работы носит обзорный характер. В ней диссертант дает характеристику различным группам энергетических материалов, при этом переходя от анализа методов синтеза к кинетике распада и параметрам горения.

**Третья глава** посвящена описанию методов исследования процессов термораспада и горения образцов.

**В четвертой главе** автором приводятся полученные результаты.

**В пятой главе** проводится подробный анализ результатов выполнения работ. Кинетические закономерности термического распада в неизотермических,

изотермических и условиях горения анализируются совместно для выявления механизма процесса.

**В выводах** обобщены полученные в процессе диссертационного исследования научные и практические результаты.

Содержание автореферата соответствует диссертации, а оформление – Национальному стандарту РФ ГОСТ Р 7.0.11-2011 «Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления». М.: Стандартинформ, 2012, а также приказу Министерства образования и науки РФ от 9 декабря 2014 г. № 1560 «О внесении изменений в Положение о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, утвержденное приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 13 января 2014 г. №7». В целом представленные материалы диссертационной работы позволяют достаточно полно оценить объем, сложность и актуальность проведенного исследования.

### **3. Научная новизна**

Научная новизна полученных диссертантом результатов и их научная значимость заключаются в том, что:

- Впервые детально исследован термический распад новых полинитропроизводных азолов с тринитрометильными, фтординитрометильными, (дифторамино)динитрометильным и фтординитроэтильными заместителями в неизотермических и изотермических условиях.
- Показано, что термическое разложение всех исследованных соединений происходит в несколько стадий. На первой стадии происходит деструкция заместителей без разрушения нитроазольного цикла. Для соединений с тетразольным заместителем первой стадией термического распада является раскрытие тетразольного цикла с выделением одной молекулы азота.
- Термический распад фтординитроэтилпроизводных диазолов сопровождается необычной автокаталитической реакцией, в которой в качестве катализатора выступает фторангидрид.
- Проанализировано влияние структуры на термическую стабильность исследованных соединений. Предложен механизм их разложения.
- Впервые исследованы закономерности горения замещенных нитроазолов, проведены термопарные исследования и установлено, что ведущая реакция горения в большинстве случаев расположена в конденсированной фазе, причем этой реакцией является деструкция соответствующего полинитро заместителя. Исключением является горение N-фтординитрометил(нитрофуразанил)триазола и N-фтординитрометил-3,5-нитропиразола, повышенная стабильность которых по



сравнению с тринитрометильными аналогами переводит ведущую реакцию в газовую фазу. 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-(фтородинитрометил)-3-нитро-1H-пиразол-4-ил]-1-тетразола, распад которого начинается с разрушения тетразольного цикла, контролируется кинетикой второй более медленной, но зато более энергоемкой стадии разложения.

#### **4. Практическая значимость**

Практическая значимость полученных результатов диссертационного исследования заключается в том, что автором:

- получены кинетические данные по разложению ряда полинитропроизводных азолов с тринитрометильными, фтординитрометильными, (дифторамино)динитрометильным и фтординитроэтильными заместителями. На основании полученных данных предложены условия использования и хранения новых соединений.
- найдены соединения, скорости горения которых изменяются в широком диапазоне. Наряду с медленногорящими ВВ получены быстрогорящие соединения, скорости горения которых превышают скорости таких известных ВВ как НМХ и даже CL-20.
- получено, что ряд легкоплавких соединений могут найти применение в качестве пластификаторов.
- на основании термодинамических исследований определены температуропроводность и давление паров исследованных веществ.

#### **5. Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов подтверждается:

- использованием системного подхода при анализе кинетических закономерностей термораспада и горения в рядах соединений с последовательным изменением химической структуры
- использованием научно-обоснованных методик выполнения измерений при термическом анализе и горении
- широкой апробацией работы на ведущих отечественных и международных конференциях в области спецхимии и энергетических материалов.

#### **6. Публикация основных результатов и характеристика источников**

По теме диссертационного исследования опубликовано 9 научных трудов, в том числе 3 из них в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки РФ.

В диссертационной работе и автореферате содержатся необходимые обязательные ссылки на источник заимствования. Таким образом, работа в целом соответствует пункту 14 Положения о порядке присуждения ученых степеней.

#### **7. Соответствие работы паспорту специальности**

Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.07 - «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» в пункте: «11. 11. Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов. Новые технологии производства специальных продуктов».

Представленная работа содержит широкий обзор актуальной литературы, автор использует современные приборы научного поиска, представлен достаточный объем экспериментальных исследований, результаты которых глубоко проанализированы автором.

#### **8. Замечания по диссертационной работе**

1. Некоторые разделы литературного обзора слабо согласованы, например переход от раздела 2.1 к разделу 2.2. На странице 14 отмечается «низкая чувствительность (удар = 4 Дж...)» соединений тринитрометильной группой, в то время как это уровень ГНИВ. Там же приводится очень общий и формальный вывод о том, что «Многие гетероциклические соединения с высоким содержанием азота демонстрируют высокую термическую стабильность в сочетании с низкой чувствительностью.». Раздел 2.2.2 начинается с неясного предложения «Нитрометильное производное превращают в динитрометильное производное и, наконец, нитруют в тринитрометильное соединение».
2. В разделе 3 диссертации согласно названиям разделов 3.1.1 и 3.1.2, приводится «методика исследования кинетики...», однако в тексте содержится описание аппаратного оформления, а не методики получения кинетических параметров. Кратко данные методы упоминаются в разделе 5 на страницах 74 (метод Киссинджера) и 79 (извлечение «кинетики» из теплового профиля волны горения).
3. Для термоаналитических опытов в неизотермических условиях автор использует относительно большие массы навески (1-3 мг (стр. 4 автореферата), 2-10 мг (стр. 61 диссертации)) и относительно высокие скорости нагрева (2-32 К/мин). Применение таких условий следует предварять оценкой вероятности саморазогрева или вспышки образца (пр., по методу D.Sánchez-Rodríguez et al. ,Thermochim.Acta 589 (2014)37–46). Рис. 5.1 в диссертации иллюстрирует данный эффект – наблюдается



вспышка, прибор не способен зарегистрировать выделяющееся тепло и авторы отмечают, что «тепловой эффект этой стадии мал».

4. Несколько важных экспериментальных факторов не нашли отражения в тексте диссертации. Так, для изотермических опытов не приведена величина времени выхода на изотермический режим. В работе встречаются кривые с продолжительностью менее 50 мин, в таком случае начальный участок может быть существенным. Горение изучалось на образцах малого диаметра (4 мм, стр. 4 автореферата), однако для таких малых образцов существенный вклад теплопотерь может привести к снижению скорости горения, и эффект неодинаков при различных давлениях.
5. Формально-кинетическое описание кривых, полученных в изотермических условиях, проведено с использованием простых моделей первого порядка и первого порядка с автокатализом. В случаях раствора и расплава подобное упрощение является оправданным, однако, для реакций с участием твердофазных компонентов рекомендуется использование более сложных моделей реакции. В качестве причины автокатализа, пр. для вещества I указывается подплавление вещества, однако никаких прямых подтверждений, каким могли бы быть микроскопические наблюдения, не приводится.
6. В работе «предложены условия хранения новых соединений». По всей видимости, имеются в виду величина температуры самоускоряющегося разложения (ТСУР в русскоязычной литературе), указанная в Таблице 1 автореферата. К сожалению, в тексте диссертации (стр. 156) не приводится метод расчета ТСУР. При этом, в подобном расчете необходимо учитывать кроме кинетических параметров, и теплофизические характеристики и геометрию образца. Кроме того, приведение данных величин с точностью до десятого знака не оправдано, так как даже в прямом эксперименте не удается достичь точности выше  $\pm 5$  К.
7. При представлении результатов, как скоростей горения, так и кинетических параметров распада, не приводятся погрешности величин. В то время как для таких величин, как масса навески и скорость горения, их можно оценить ввиду использования типового оборудования и разработанности методики, но для кинетических параметров величина может быть очень значительной в случае использования неадекватной модели.

Однако представленные замечания носят уточняющий характер и не влияют на общую высокую оценку оппонируемой диссертационной работы.

**9. Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней.**



Представленная диссертация является законченным научным трудом, выполненным на актуальную тему. В частности, на основании экспериментальных данных по разложению и горению полинитропроизводных азолов с тринитрометильными, фтординитрометильными, (дифторамино)динитрометильными и фтординитроэтильными заместителями, автором получены новые данные по кинетике и механизмам процессов. Понимание процесса термического разложения в рядах новых гетероциклических энергонасыщенных структур необходимо для направленного синтеза и более полного использования их энергии. Представленная работа вносит значительный вклад в развитие и повышение эффективности перспективных образцов вооружений, одновременно с повышением их безопасности.

Таким образом, считаю, что диссертационная работа Хоанг Чунг Хыу на тему «Термическое разложение и горение полинитропроизводных азолов» отвечает формуле и пунктам области исследования специальности 05.17.07 - «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», а также соответствует критериям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Хоанг Чунг Хыу является квалифицированным специалистом в области энергетических материалов и заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 - «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ».

Официальный оппонент,

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории энергетических материалов ФИЦ ХФ РАН

Муравьев Никита Вадимович

30 мая 2019 г.

Инициальную подпись  
Секретаря  
удостоверяю

Муравьев Н.В.  
Заместитель директора ФИЦ ХФ РАН по научной работе,

д.т.н. Пивкина Алевтина Николаевна

