



АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ
ЦЕНТР



659322, г. Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая, 1,
факс (3854)311309, 317283, телетайп-телекс 233413 КЛЕН,
тел. (3854) 301067, 301807,
e-mail: post@frpc.secna.ru, Internet: http://www.frpc.secna.ru

№ 10-2770 от 04 ИЮН 2019

На № _____ от _____

ОКПО
07508902

Ученому секретарю
диссертационного совета ДМ 212.204.08
д.х.н. С.В. Вержичинской

125047, г. Москва,
Миусская пл., 9
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Отзыв
на автореферат

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора по науке, к.т.н.

Р.Г. Никитин

03 » 06 2019 г.



ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Хоанг Чунг Хыу

«Термическое разложение и горение полинитропроизводных азолов»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ.

Одна из основных задач при разработке новых и модернизации существующих композиций конденсированных энергетических материалов (ЭМ) состоит в повышении их энергетических и эксплуатационных характеристик. Возможность практического использования перспективного ЭМ зависит от его термической стойкости и закономерностей горения в различных типах специальных изделий и ракетных двигателей. В настоящее время эта задача решается путем использования высокоэнтальпийных гетероциклических окислителей, энергоемких полимеров и пластификаторов, содержащих эксплозифорные группы $-\text{NO}_2$, $-\text{ONO}_2$, $-\text{N}-\text{NO}_2$, $(-\text{NO}_2)_2\text{F}$, $-\text{NF}_2$, обогащенные азотом, кислородом или фтором.

Полициклические энергетические молекулярные структуры, которые по природе являются плотными и содержат множество энергетических функциональных групп, могут представлять потенциальный интерес, как наполнители или перспективные ВВ, а их низкоплавкие аналоги – как дополнительные пластификаторы в композициях ракетных топлив или плавких ВВ. Прогресс в этой области ярко демонстрируется в синтезе новых гетероциклических энергонасыщенных соединений с повышенной энтальпией образования, содержащие тринитрометильные и дифтораминальные группировки, представляющие интерес, как экологически чистые окислители. Однако, как известно, такие соединения характеризуются относительно низкой термической стойкостью и требуют детального исследования термостабильности и закономерностей горения для оценки возможности их практического применения. Кроме того, фторсодержащие гетероциклические соединения образуют в волне горения алюминизированных ракетных топлив относительно летучий фторид алюминия, способствующий снижению конденсированных продуктов сгорания и снижению двухфазных потерь удельного параметра.

В этой связи, представленная работа представляется несомненно актуальной.

Диссертационная работа Хоанг Чунг Хыу «Термическое разложение и горение полинитропроизводных азолов» посвящена исследованию процесса термического разложения производных различных азолов с тринитрометильными, фтординитрометильными, (дифторамино)динитрометильным и фтординитроэтильными заместителями в политермических и изотермических условиях и закономерностей горения замещенных нитропроизводных азолов.

Основной целью диссертации являлось исследование термической стабильности и закономерностей горения новых полинитропроизводных азолов.

Несмотря на высокую интенсивность изучения проблем термического разложения нитросоединений, в том числе, полинитроазолов, в ходе выполнения работы автором получены безусловно новые и интересные результаты: так, впервые исследован термораспад нитроазолов с тринитрометильными, фтординитрометильными и фтординитроэтильными заместителями.

В работе использовались современные физико-химические методы исследований:

– термической стабильности в неизотермических условиях с помощью термического анализатора DSC 822e Mettler Toledo или микрокалориметра DTAS-1300 при различных скоростях нагрева;

– кинетики термического разложения в изотермических условиях манометрическим методом с использованием стеклянного компенсационного манометра «Бурдон»;

– зависимости скорости горения от давления прессованных образцов зарядов в трубках из оргстекла с внутренним диаметром 4 мм в бомбе постоянного давления БПД-400, объёмом 1,5 л в атмосфере азота;

– термопарных измерений процесса горения с использованием тонких ленточных вольфрам-рениевых термопар толщиной 7 мкм и регистрацией температурного профиля с помощью цифрового осциллографа PICO ADC-216;

– спектрофотометрического, хроматографического и масс-спектрометрического анализа состава продуктов горения и разложения

Автором детально исследован термический распад новых полинитропроизводных азолов с тринитрометильными, фтординитрометильными, (дифторамино)динитрометильным и фтординитроэтильными заместителями в неизотермических и изотермических условиях. Проведен анализ влияния структуры на термолиз исследованных соединений. Предложены принципиальные схемы их разложения. Показано, что термическое разложение всех исследованных соединений происходит в несколько стадий. Первая стадия термолиза полинитропроизводных азолов, содержащих фуразановый и триазольный циклы сопровождается деструкцией заместителей без разрушения нитроазольного цикла. Первой стадией термического распада соединений гетероциклических азолов с тетразольным заместителем является раскрытие тетразольного цикла с выделением одной молекулы азота. Термолиз фтординитроэтилпроизводных диазолов сопровождается автокаталитической реакцией, в которой в качестве катализатора выступает фторангидрид. Варьирование структурой как азольного цикла, так и заместителей в структуре полинитропроизводных азолов позволяет регулировать кинетические параметры термораспада и скорость горения изученных соединений в широком диапазоне от медленногорящих до быстрогорящих..

Важным научным результатом также является исследование закономерностей горения замещенных нитроазолов, подтвержденные термопарными исследованиями, с установлением ведущей реакции горения в

большинстве случаев в конденсированной фазе, которая определяется деструкцией соответствующего полинитро заместителя. Автором обнаружены исключения из общей закономерности горения замещенных нитроазолов для N-фтординитрометил(нитрофуразанил)триазола и N-фтординитрометил-3,5-нитропиразола, повышенная стабильность которых по сравнению с тринитрометильными аналогами переводит ведущую реакцию в газовую фазу.

Практически значимым результатом диссертации Хоанг Чунг Хью является получение кинетических данных по разложению ряда полинитропроизводных азолов с тринитрометильными, фтординитрометильными, (дифторамино)динитрометильным и фтординитроэтильными заместителями. Предложены условия использования и хранения новых соединений, скорости горения которых меняются в широком диапазоне и превышают скорости горения таких известных ВВ, как НМХ и CL-20.

Наряду с достоинствами и практическими результатами по диссертационной работе имеются следующие недостатки:

1. К сожалению, автором в автореферате слишком кратко отображен литературный обзор по синтезу и свойствам полинитропроизводных азолов. Судя по количеству ссылок (144), приведенных в работе, этот обзор может представлять самостоятельный интерес.

2. На стр. 11 автореферата при описании термических свойств соединений, содержащих тетразольный фрагмент: N-[3-нитро-1-(тринитрометил)-1H-пиразол-4-ил]-1H-тетразол (VIII) и N-[1-(фтординитрометил)-3-нитро-1H-пиразол-4-ил]-1-тетразол (IX) не представлены механизмы термического разложения замещенных тетразолов с разложением тринитрометильной группы и раскрытием тетразольного цикла. В обсуждении экспериментальных данных по их термораспаду объем выделившихся газов $80 \text{ см}^3/\text{г}$ (1 моль N_2) соответствует 20°C , а температура приведения не указана.

3. Нам кажется довольно спорной предложенная автором (схема на с. 14) локализация заряда иона пиразолия на ацилзамещенном атоме азота, как правило, преимущественно подвергается кватернизации атом с алкильным заместителем.

Приведенные замечания не снижают общего уровня научной и практической ценности диссертационной работы, производящей в целом положительное впечатление, и носят рекомендательный характер и могут быть учтены автором в дальнейших публикациях по теме исследования.

Диссертация Хоанг Чунг Хыу является законченным научным исследованием, выполненным по актуальной тематике и на высоком уровне. Сделанные на основании результатов работы выводы корректны, достаточно обоснованы и полностью соответствуют основному содержанию работы.

Материалы работы докладывались на нескольких Российских и международных конференциях. Основные ее результаты изложены в 9 публикациях, в том числе 3 статьи – в журналах из списка WOS, рекомендованном ВАК РФ, 3 статьи в сборниках докладов, представленных на международной конференции.

В целом диссертационная работа Хоанг Чунг Хыу «Термическое разложение и горение полинитропроизводных азолов» удовлетворяет требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Начальник лаборатории
Акционерного общества

«Федеральный научно-производственный центр «Алтай»,

к.т.н. по специальности 05.17.07

(год присуждения 2005)

Доцент по специальности 05.17.07

Калмыков Петр Иванович

Калмыков Петр Иванович

Почтовый адрес: 659322, Алтайский край, г. Бийск,

Социалистическая улица, 1

Тел. (3854) 305819, +7 (963) 572–1006

e-mail: post@frpc.secna.ru

Подпись Калмыкова Петра Ивановича

Ученый секретарь, к.т.н. _____

заверю
Л. Г. Егорова



« 4 » 06 2019 г.