

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

д.х.н., профессора Людмилы Александровны Кругляковой
на диссертационную работу 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

Диссертационная работа Хоанг Чунг Хыу посвящена исследованию кинетики и механизма термического разложения новых, ранее не изученных полинитросоединений на базе азотистых гетероциклов разного строения, а также закономерностей их горения. Тема диссертации является актуальной, поскольку практическое использование энергоёмких веществ требует знания комплекса их свойств, среди которых одним из наиболее важных является термическая стойкость. Кроме того не снижается актуальность поиска компонентов ТРТ с разными скоростями горения.

Диссертационная работа Хоанг Ч.Х. изложена на 177 страницах печатного текста, включает 34 таблицы и 82 рисунка. Диссертация состоит из введения, четырех основных глав, выводов и списка литературы, включающего 144 ссылки на работы российских и зарубежных авторов.

В литературном обзоре автор рассмотрел свойства веществ, используемых в настоящее время в качестве окислителей в порохах, ракетных топливах и взрывчатых составах, отметив, что многие из них являются нестойкими, дорогостоящими и экологически опасными веществами. В этой связи привлекательными для исследования являются азотсодержащие гетероциклические соединения, имеющие в своем составе различные эксплозифорные группировки с активным кислородом. Поэтому во втором, третьем и четвертом разделах литературного обзора диссертантом обобщен литературный материал по методам синтеза, основным физико-химическим и энергетическим характеристикам алифатических соединений, пиразолов, триазолов с тринитрометильной и фтординитрометильной группами. Рассмотрены кинетические закономерности и механизм термораспада этик соединений в изотермических и неизотермических условиях. Приведены результаты немногочисленных исследований горения этик веществ.

В заключение литературного обзора диссертант обосновывает и формулирует цель и задачи диссертационной работы, основными из которых являются исследование термической стабильности и закономерностей горения новых полинитропроизводных азолов, а также установление механизма их горения и разложения.

В третьей главе Хоанг Ч.Х. приводит данные о приборах и методах изучения кинетики термического разложения в изотермических и неизотермических условиях, а также измерения скорости горения образцов в зависимости от давления и установления структуры волны горения с

помощью тонких термопар. Следует отметить, что микротермопарный метод, хотя и является очень трудоемким, но дает возможность детально установить профиль температуры горения и структуру пламени, теплофизические параметры и тепловой эффект реакции. Все использованные методы зарекомендовали себя как наиболее подходящие и надежные для решения этого класса задач.

В четвертой главе описаны физико-химические и специальные свойства изученных веществ и приведены основные результаты исследования. Применение современных физико-химических методов исследования кинетики термораспада, процесса горения, анализа продуктов разложения и горения, воспроизводимость полученных экспериментальных результатов позволяют считать их достоверными.

Пятая глава содержит результаты выполненной работы.

Автором впервые определены кинетические параметры термического разложения в изотермических и неизотермических условиях сложных гетероциклических полинитросоединений, в том числе, комбинирующих в молекуле разные гетероциклы: 1,2,4-триазол, фуразан, 3,4- и 3,5-пиразол, имидазол, 1,2,3,4-тетразол. Установлено влияние строения и агрегатного состояния вещества на характер и скорость разложения. Предложена причина самоускорения при распаде некоторых веществ. На основании кинетических параметров и анализа продуктов разложения автором предложен механизм термораспада изученных веществ, включающий в качестве лимитирующей стадии гомолитический разрыв связи C-NO₂ в ди(три)нитрометильной группе. Исключением являются соединения, содержащие в составе молекулы тетразольный фрагмент, термическая стойкость которого ниже, чем у других гетероциклов и ди(три)нитрометильной группы. В этом случае первичной стадией термораспада является раскрытие тетразольного цикла с образованием молекулярного азота и соответствующего имина.

Автор показал, что кинетические параметры, полученные в неизотермических условиях, являются формальными, не отражают лимитирующей стадии разложения, однако позволяют давать оценку стойкости энергоемких соединений.

Диссертантом справедливо показано, что использованные им два метода изучения кинетики термораспада (в изотермических и неизотермических условиях) дополняют друг друга, расширяют температурный интервал и повышают точность измерения кинетических параметров. Так, константы скорости распада, полученные разными методами, подчиняются общей Аррениусовской зависимости.

Известно, что фторсодержащие соединения могут использоваться в твердых ракетных топливах, содержащих алюминий. В этой связи диссертантом изучены производные азолов, в которых одна нитрогруппа тринитрометильной функции замещена фтором или дифтораминальной группой.

Исследование соединений III, VII, IX-XIII показало, что и для полинитрометильных соединений на базе гетероциклов сохраняется установленная ранее для алифатических соединений тенденция увеличения термической стойкости при замене одной нитрогруппы тринитрометильного фрагмента атомом фтора. Кроме этого такая замена приводит к снижению температуры плавления соединений, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных пластификаторов твердых ракетных топлив. Фтординитрометильные производные азолов разлагаются в расплаве по реакции первого порядка или со слабым ускорением.

Абсолютно логичным является установленный Хоангом Ч.Х. факт увеличения термической стойкости соединений X-XIII, XV, в которых фтординитрометильная (дифтораминодинитрометильная) группа отделена от гетероцикла метиленовой группой, по сравнению с соединениями VII, IX, XIV, где она связана непосредственно с гетероциклом. При этом для соединений X-XIII предложен впервые интересный механизм автокаталитического термораспада, включающий атаку исходной молекулы промежуточно образующимся при распаде фторангидридом.

Введение дифтораминальной группы вместо нитрогруппы в тринитрометильную функцию существенно снижает стойкость соединений XIV-XV. Тем не менее их рассчитанные высокие энергетические характеристики позволили автору сделать заключение, что, замена нитроглицерина в порохах на соединение XIV приведёт к увеличению теплоты сгорания и удельного импульса.

Автором проанализировано влияние строения на термостабильность изученных полинитроазолов. Снижение стойкости при замене нитрогруппы на атом фтора в тринитрометильном заместителе диссертант связывает с изменением длины наименее прочной связи, которая разрывается в элементарном акте реакции. Однако количественной зависимости между длиной связи C-N и константой скорости распада выявить не удалось. Вероятно, на скорость реакции влияет сочетание электронных и стерических эффектов заместителей (нитрогруппа, фтор, дифтораминальная группа, разные гетероциклы) на реакционный центр – динитрометильную группу.

Необходимо отметить выполненное автором на высоком научном уровне исследование закономерностей горения всех представленных в работе полинитросоединений. К сожалению, из-за высокой скорости горения некоторых образцов в области высоких давлений или их взрыва, автору удалось изучить распределение температуры в волне горения не для всех соединений. Тем не менее, для большинства веществ термопарные исследования позволили Хоангу Ч.Х. определить такие важные физико-химические характеристики энергетических материалов как температуропроводность, давление паров и энтальпия испарения. Разработанная в РХТУ им. Д.И. Менделеева методика действительно является уникальной и позволяет 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.

Исследование показало, что скорости горения изученных соединений меняются широким диапазоном. Это позволяет при соответствующем выборе гетероциклического соединения получать как медленногорящие, так и быстрогорящие составы. Некоторые из исследованных веществ по скорости горения сопоставимы или даже превышают известный CL-20 в области высокого давления.

К значительному увеличению скорости горения привело введение в молекулу тетразольного цикла. При этом термораспада соединения IX первичной реакцией является распад тетразольного цикла, то при горении в условиях высокого давления и температур ведущей реакцией становится термическое разложение фтординитрометильного фрагмента, которое протекает в конденсированной фазе при температуре поверхности. Вероятно, более быстрая реакция разложения тетразольного гетероциклического фрагмента (первая стадия разложения) не способна контролировать скорость горения из-за недостаточного тепловыделения.

Было показано, что в зависимости от химической природы полинитроазола ведущая реакция горения расположена либо в конденсированной (соединения I, II, IV-VI, IX, X), либо в газовой фазе (соединения III, VII).

Интересным в работе является комплексный подход к оценке полученных результатов, когда данные по кинетике и механизму термораспада изученных соединений, дополняют представления о механизме горения и наоборот.

Несомненным достоинством работы является выполненный автором для изученных соединений расчет температуры самоускоряющегося разложения (T_{SADT}) в соответствии с требованиями международного стандарта и практические рекомендации по хранению и использованию энергетических материалов, содержащих такие вещества.

Научная новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации Хоанга Ч.Х., не вызывает сомнения. В работе впервые изучены кинетика и механизм термораспада новых недавно синтезированных полинитропроизводных различных гетероциклов с тринитрометильными, фтординитрометильными, (дифторамино)динитрометильными и фтординитроэтильными заместителями в неизотермических и изотермических условиях. Установлено влияние строения и агрегатного состояния на скорость и закон распада. Отмечена необычная автокаталитическая реакция термораспада фтординитро-

этилпроизводных диазолов, в которой в качестве катализатора выступает фторангидрид, образующийся в ходе распада.

Диссертантом установлена зависимость скорости горения изученных веществ от давления и показано, что для большинства из них ведущая реакция горения протекает в конденсированной фазе. Исключения составляют N-фтординитрометил(нитрофуразанил)триазол (соединение III) и N-фтординитрометил-3,5-нитропиразол (соединение VII), для которых ведущая реакция находится в газовой фазе из-за их повышенной стабильности по сравнению с тринитрометильным аналогом. Ведущей реакцией при горении является деструкция ди(три)нитрометильного заместителя. 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. В случае N-[1-(фтородинитрометил)-3-нитро-1H-пиразол-4-ил]-1-тетразола (соединение IX), распад которого начинается с разрушения тетразольного цикла, скорость горения определяется кинетикой второй более медленной, но более энергоемкой стадии разложения.

Практическая значимость работы Хоанга Ч.Х. заключается в получении новых данных по кинетическим параметрам термораспада, скоростям горения, температуропроводности, давлению паров полинитропроизводных гетероциклов, которые могут быть использованы при проектировании безопасной технологии производства, организации хранения, переработки и эксплуатации таких веществ. Полученные данные могут быть включены в справочники по энергоемким материалам.

Несмотря на большую практическую значимость полученных в диссертационной работе Хоанг Ч.Х. результатов, они представляют и теоретический интерес, внося существенный вклад в решение фундаментальной проблемы физической органической химии – реакционной способности полифункциональных энергонасыщенных соединений в реакции термораспада.

Материалы диссертационной работы достаточно полно опубликованы в высокорейтинговых журналах и апробированы на всероссийской и международных конференциях.

Выводы по работе отражают её основные результаты.

Принципиальных замечаний по диссертации и автореферату нет. Вместе с тем возникли следующие вопросы и замечания.

1. В работе не приведены погрешности определения энергии активации, предэкспоненциального множителя, констант скорости термораспада, так же как и скорости горения, температуры поверхности, теплоты испарения изученных веществ.

2. В таблицах 4.6 (с. 53), 4.11 (с. 57), 4.16 (с. 64), 4.20 (с. 68), 4.24 (с. 72) приведен объем газообразных продуктов распада ($V_{г}$, см³/г) при разных

температурах. Непонятно, какой степени превращения (времени выдержки) соответствует это газовыделение. Почему для соединения X эта величина уменьшается с ростом температуры опыта?

3. Чем объясняется отсутствие для соединений V-VI, X-XIII эндотермических пиков, соответствующих плавлению образца, при скоростях нагревания 8 °/мин и выше при исследовании в неизотермических условиях?

4. Ускорение распада соединений (I) и (IV) в твердом агрегатном состоянии автор объясняет эффектом подплавления. Однако S-образность кинетических кривых, как правило, наблюдается при твердофазном распаде и объясняется топохимическими особенностями распада. Другой причиной ускорения может являться автокатализ продуктом разложения – диоксидом азота.

5. При оценке влияния строения на скорость термораспада изученных полинитроазолов рассматривается только индуктивное и мезомерное (резонансное) влияние заместителей на реакционный центр. В то же время не учитывается стерическое влияние гетероцикла, которое, вероятно, в первую очередь и проявляется в увеличении термостабильности при удалении тринитрометильного (фтординитрометильного) фрагмента на одну метиленовую группу от гетероцикла.

6. Автор делает вывод о том, что скорость горения N-[1-(фтординитрометил)-3-нитро-1H-пиразол-4-ил]-1-тетразола (соединение IX), контролируется кинетикой второй более медленной, но зато более энергоемкой стадией разложения. Не совсем понятно, что при этом происходит с первой стадией, ведь она не может никуда исчезнуть. Как в волне горения протекает первая более быстрая стадия (разрушения тетразольного цикла)?

Приведенные замечания не затрагивают основных выводов и положений диссертационной работы и не умаляют впечатления от рассматриваемой диссертации, как о законченной работе, выполненной на современном научно-техническом уровне.

В целом, диссертация Хоанг Чунг Хыу представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную самостоятельно на высоком научном уровне, на актуальную тему, в которой получены новые и важные сведения о кинетике и механизме термического разложения и горения энергоемких полинитросоединений на базе азолов. По тематике исследования, методам, предложенным новым научным положениям она соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ в пункте 11: «Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов. Новые технологии производства специальных продуктов».

Рукопись диссертации и автореферат хорошо оформлены. Выводы диссертации убедительно обоснованы разносторонним и обширным экспериментальным материалом и не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы соответствуют критериям «научная новизна» и «практическая значимость». Диссертантом решена важная научно-техническая задача, имеющая существенное значение для области химической технологии энергонасыщенных материалов: исследованы кинетические закономерности термораспада и определены скорости и закон горения новых полинитропроизводных азолов, предложены условия их использования и хранения.

Автореферат диссертации и список опубликованных работ в полной мере отражают основные положения диссертационной работы. Диссертация Хоанг Ч.Х. «Термическое разложение и горение полинитропроизводных азолов» полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Хоанг Чунг Хыу, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Д.х.н., профессор,
заведующий кафедрой физической и
аналитической химии Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «Сибирский
государственный университет науки
и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

Л.А. Круглякова

Подпись д.х.н., профессора Л.А. Кругляковой
удостоверяю
Зам. Ученого секретаря ФГБОУ ВО
«СибГУ им. М.Ф. Решетнева», к.т.н.



А.И. Криворотова

28 МАЙ 2019

660037, г. Красноярск, Россия, проспект им. газеты Красноярский рабочий, 31, СибГУ им. М.Ф. Решетнева.

Телефон: +7(391)264-00-14 факс: +7(391)264-47-09,
e-mail: info@sibsau.ru , http://www.sibsau.ru

660049, г. Красноярск, Россия, ул. Марковского, 57, корпус Ал, каб. 401, тел. +7(391)227-53-33, +7(391)227-68-59, e-mail lakruglyakova@sibsau.ru