

Варьируя параметры распылителя, можно менять количество испарившейся жидкости и дисперсность получаемого аэрозоля.

ных и теоретических исследований свидетельствуют о физической адекватности предлагаемой математической модели.

ВЫВОДЫ

1. Представлены результаты теоретического исследования взрывного способа генерации водяного аэрозоля, который можно рассматривать как предельный случай гидравлического метода распыления: резкий скачок давления в системе происходит в результате действия взрыва.

2. Показана роль кавитации в процессе формирования высокодисперсного аэрозоля. Установлен безразмерный критерий для учета кавитации. Предложена модель дальнейшей эволюции полученного аэрозоля с учетом процессов испарения; с помощью численных расчетов получено распределение частиц аэрозоля по размерам. Представленные результаты сравнения эксперименталь-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пажи Д.Г., Корягин А.А., Ламм Э.Л. Распыляющие устройства в химической промышленности. М.: – Химия, 1975. – 198 с.
2. Кедринский В.К. Газодинамика взрыва: эксперимент и модели. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2000. – 435 с.
3. Ворожцов Б.И., Кудряшова О.Б., Архипов В.А. // Известия вузов: Физика. 2008. Т. 51, № 8/2. – С. 107-114.
4. Стебновский С.В., Чернобаев Н.В. Энергетический порог импульсного разрушения жидкого объема. – ПМТФ, 1986. – №1. – С.57-61.
5. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. I. М: Наука, Гл. Ред. физ-мат лит., 1987. – 464 с.
6. Грин, Х., Лейн, В. Аэрозоли: пыли, дымы и туманы. – Л: Изд-во «Химия». – 428 с.

ЗАВИСИМОСТЬ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К МЕХАНИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ 1,4-ДИАЛКИЛ-3-НИТРО-5-R-1,2,4-ТРИАЗОЛИЕВЫХ СОЛЕЙ ОТ АНИОНОВ И АЛКИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ АТОМЕ УГЛЕРОДА C₅ И ПРИ АТОМАХ АЗОТА ГЕТЕРОЦИКЛА

А.Г. Суханова, Г.Т. Суханов, Ю.В. Филиппова

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН

В работе представлены результаты исследования зависимости чувствительности к механическим воздействиям 1,4-диалкил-3-нитро-5-R-1,2,4-триазолиевых солей от анионов и алкильных заместителей при циклическом атоме углерода C₅ и при атомах азота гетероцикла. Проведен сравнительный анализ чувствительности к механическим воздействиям нитротриазолиевых солей и ближайших известных аналогов.

Ключевые слова: нитротриазолиевые соли, чувствительность, динитрамид, перхлорат, алкилсульфат, перманганат.

ВВЕДЕНИЕ

Во всем мире существуют исследовательские программы по разработке высокоэнергетических высокоплотных материалов с пониженной чувствительностью к механическим, тепловым и электростатическим воздействиям. Недавно была изучена новая группа энергетически эффективных ионных солей, содержащих большое количество атомов азота [1 – 3]. Бурный интерес к ионным

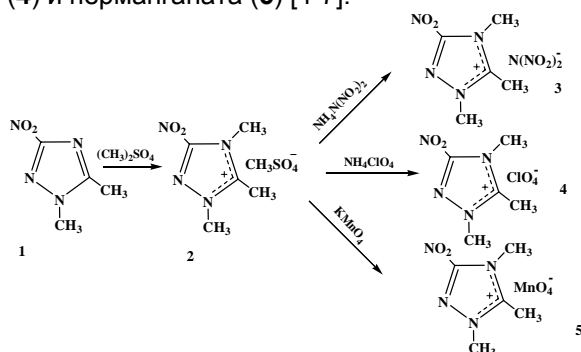
энергетическим материалам связан с успехами синтеза ионных материалов на основе производных 1,2,3- и 1,2,4-триазолов [1], амино-триазолов [2] и тетразолов [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из важнейших характеристик энергетических материалов является чувствительность к воздействиям различного рода. В связи с этим является актуальным поиск

методов регулирования чувствительности к механическим воздействиям и исследование зависимости чувствительности 1,4-диалкил-3-нитро-5-R-1,2,4-триазолиевых солей (НТС) кислородсодержащих кислот от типа аниона в структуре соли и алкильных заместителей при циклическом атоме углерода C₅ и при атомах азота.

Для определения влияния аниона на чувствительность к механическим воздействиям НТС осуществлен синтез различных 1,4,5-триметил-3-нитро-1,2,4-триазолиевых солей. Кватернизацией 1,5-диметил-3-нитро-1,2,4-триазола (1) диметилсульфатом получена 1,4,5-триметил-3-нитро-1,2,4-триазолиевая соль метилсерной кислоты (2) из которой анионным обменом выделены соответствующие 1,4,5-триметил-3-нитро-1,2,4-триазолиевые соли динитрамида (3), перхлората (4) и перманганата (5) [4-7]:



Показано, что чувствительность нитротриазолиевых солей к механическим воздей-

ствиям зависит от типа аниона и изменяется в ряду $\text{CH}_3\text{SO}_4, \text{N}(\text{NO}_2)_2 - \text{ClO}_4 - \text{MnO}_4$ от нечувствительных динитрамитов и метилсульфатов (удар (груз 2 кг), нижний предел ≥ 500 мм, трение К-44-III, нижний предел ≥ 500 МПа) к малочувствительным солям хлорной кислоты (удар (груз 2 кг), нижний предел 250 ÷ 300 мм, трение К-44-III, нижний предел 220 ÷ 320 МПа) до чрезвычайно чувствительных перманганатов (удар (груз 2 кг), нижний предел 30 мм, трение К-44-III, нижний предел 50 МПа) (таблица 1).

Для исследования влияния на чувствительность к механическим воздействиям НТС различной структуры алкильного радикала как при циклическом атоме углерода C₅ (R), так и при атомах азота N₁ и N₄ нитротриазолиевого гетероцикла (R₁) синтезированы: соли хлорной кислоты A⁻ = ClO₄⁻, R = H, R₁ = R₂ = CH₃, (6); R = R₁ = R₂ = CH₃ (4); R = H, R₁ = R₂ = C₂H₅ (7) [7]; соли динитрамида A⁻ = N(NO₂)₂⁻, R = R₁ = R₂ = CH₃ (3); R = C₂H₅, R₁ = R₂ = CH₃ (8); R = H, R₁ = t-C₄H₉, R₂ = CH₃ (9) [4-6] с различными заместителями у атома углерода C₅ и атомов азота гетероцикла:

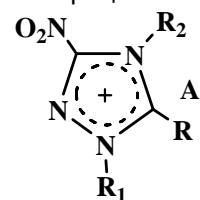


Таблица 1

Чувствительность к механическим воздействиям НТС

Шифр					Удар, нижний предел P=2 кг, мм	Трение, нижний предел, кгс/см ²
	R	R ₁	R ₂	A ⁻		
2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄	500	5000
3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N(NO ₂) ₂	500	5000
4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	ClO ₄	250	2200
5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	MnO ₄	30	300-500
6	H	CH ₃	CH ₃	ClO ₄	150	2000
7	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	ClO ₄	300	3200
8	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	N(NO ₂) ₂	480	5000
9	H	t-Bu	CH ₃	N(NO ₂) ₂	500	5800
HMX	-	-	-	-	150	1800
CL-20	-	-	-	-	120-150	1200-1500

Установлено, что чувствительность НТС к механическим воздействиям зависит как от типа аниона кислородсодержащих кислот в составе НТС, так и от структуры алкильного заместителя, как при циклическом атоме уг-

лерода C₅ (R), так и при атомах азота N₁ и N₄ нитротриазолиевого гетероцикла (R₁).

Чувствительность к механическим воздействиям НТС с различными алкильными заместителями при циклическом атоме угле-

ЗАВИСИМОСТЬ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К МЕХАНИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ 1,4-ДИАЛКИЛ-3-НИТРО-5-R-1,2,4-ТРИАЗОЛИЕВЫХ СОЛЕЙ ОТ АНИОНОВ И АЛКИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ АТОМЕ УГЛЕРОДА C₅ И ПРИ АТОМАХ АЗОТА ГЕТЕРОЦИКЛА

рода C₅ (R) определена на примере НТС хлорной кислоты. Показано, что чувствительность соли **6** (R=H) находится на уровне вещества НМХ (таблица 1). Введение метильного заместителя в положение C₅ гетероцикла (соль **4**, R = CH₃) привело к заметному снижению чувствительности триметильного производного нитротриазола к удару со 150 мм до 250 мм (нижний предел, груз 2 кг) и практически не повлияло на чувствительность НТС к трению – 1800 ÷ 2000 кгс/см² (соль **6**) и 2200 кгс/см² (соль **4**).

Таблица 2

Параметры чувствительности нитротриазолиевых солей и механических смесей горючих с окислителями

Шифр	Удар, P=10 кг, 250мм, частота взрывов, %	Удар, нижний предел P=2 кг, мм	Трение, нижний предел, кгс/см ²
6	~ 60÷80	150	2000
7	-	300	3200
3	0÷8	500	5000
8	-	480	5000
11 + 10*	92	200	1200
11 + триа-нит*	92	100	1500
11 + 1Эт-3Н*	48	120	1800
11 + октил-3Н*	92	120	1500
12 + 1*	-	200	3000

* смесь в соотношении 1:1

Эффективным в снижении чувствительности к механическим воздействиям оказалось изменение заместителей R₁ и R₂ при атомах азота нитротриазолиевого гетероцикла. При переходе от диметилнитротриазолиевой соли **6** (R = H, R₁ = R₂ = CH₃) к диэтилнитротриазолиевой соли **7** (R = H, R₁ = R₂ = C₂H₅) чувствительность к удару снижается вдвое со 150 мм до 300 мм (нижний предел, груз 2 кг), а чувствительность к трению снижается в 1,6 ÷ 1,8 раза с 1800 ÷ 2000 кгс/см² до 3200 кгс/см², соответственно.

Кроме того, нитротриазолиевые соли гораздо менее чувствительны, чем механические смеси эквивалентных горючих с соответствующими окислителями (таблица 2). Так, например, чувствительность соли **6** (исходным сырьем для которой выступают 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазол (**10**) и аммониевая соль хлорной кислоты (**11**) в 1,3 раза менее чувствительна к удару и в 1,6 раза к тре-

нию, чем механическая смесь соли **11** и нитротриазола **10** в соотношении 1:1. Чувствительность молекулярно-связанной соли **3** (исходным сырьем для которой выступают нитротриазол **1** и аммониевая соль динитрамида (**12**) к удару в 2,5 и трению в 1,7 раза меньше, чем у смеси нитротриазол **1** + соль **12** в соотношении 1 : 1.

В литературе имеются немногочисленные сведения по чувствительности к механическим воздействиям ионных энергетических азолиевых солей [1, 8]. Определение чувствительности к механическим воздействиям проводилось по методикам, отличным от применяемых в России, что приводит к трудностям сравнительной оценки параметров безопасности этих соединений. Согласно рекомендациям ООН по транспортировке опасных грузов, инструкциям по тестам и критериям оценки опасности соединения делятся на группы, представленные в таблице 3 [8]. Проведена оценка чувствительности к механическим воздействиям некоторых известных ближайших аналогов синтезированных нами нитротриазолиевых солей. В работе [1] описаны энергетически эффективные соли триазолиев: перхлорат (**13**) и динитрамид 4-амино-1,2,4-триазолия (**14**), перхлорат (**15**) и динитрамид (**16**) 1,2,4-триазолия и динитрамид 1,2,3-триазолия (**17**).

В работе [8] описаны энергетически эффективные соли диаминотетразолиев: нитрат (**18**) и перхлорат (**19**) 1,5-диаминотетразолия и азид (**20**) и динитрамид (**21**) 1,5-диамино-4-метилтетразолия.

В целом соли тетразолиев менее чувствительны к ударному воздействию, чем неионные базовые ВВ [8] – RDX (5J), тетрил (4J) или наиболее чувствительный пентаэритриттетранитрат PETN (3J). Интересно, что по чувствительности к трению представленные соли тетразолиев намного выше, чем ожидаемые. Например, по чувствительности к трению [8] нитрат диаминотетразола **18** (120N) и, неожиданно, азид диаминометилтетразола **20** (192N) находятся в диапазоне чувствительности общих вторичных ВВ типа RDX (сухой, 120N) или нитроцеллюлоза (сухая, 240N). Однако, высокоэнергетические соли перхлората **19** (60N) и динитрамида **14** (< 5 кг см) необходимо обрабатывать с максимальной осторожностью, поскольку их чувствительность достигает значений, сопоставимых со значениями очень высокочувствительного PETN (трение 60N, удар 3J). Особое внимание обращает на себя тот факт, что динитрамид диаминометилтетразолиевой соли **21** показывает самую высокую чувстви-

тельность с величиной 24N, которая все же ниже, чем у инициирующего вещества – азида свинца (10N).

Для сравнительной оценки разных методик определения критериев чувствительности нами осуществлен синтез некоторых известных ионных азолиевых солей с разным уровнем чувствительности к механическим воздействиям [1, 8] от высокочувствительных перхлоратов **19** (удар, 70 кг см или 7 J) и **13** (удар, 30 кг см) до малочувствительного перхлората **15** (удар, 144 кг см). Проведена

сравнительная оценка чувствительности к механическим воздействиям данных соединений по российской методике (таблица 4): перхлорат 1,2,4-триазола **15** – чувствительность к удару (груз 2 кг), нижний предел ≤ 150 мм (14,4 J по классификации (таблица 3) относится к чувствительным), к трению 180 МПа; перхлорат 4-амино-1,2,4-триазола **13** – чувствительность к трению ≥ 120 МПа; перхлорат диаминотетразола **19** – чувствительность к трению ≥ 100 МПа.

Таблица 3

Отнесение к группам чувствительности

	Нечувствительные	Менее чувствительные	Чувствительные	Очень чувствительные	Экстремально чувствительные
Удар, J	> 40	≥ 35	≥ 4	≤ 3	-
Трение, N	> 360	= 360	< 360, но не > 80	≤ 80	≤ 10

Таблица 4

Результаты определения чувствительности к механическим воздействиям известных перхлоратов и вещества НМХ по различным методикам

Шифр	Российские данные		Зарубежные данные [1, 8]		
	Удар, груз 2кг, нижний предел, мм	Трение, нижний предел, МПа	Удар, кг см (J)	Трение, N	Группа опасности
15	≤ 150	180	144	-	^a Чувствительное
13	≥ 120	≥ 120	30	-	^a Очень чувствительное
19	-	≥ 100	70 (7)	60	^a Чувствительное ^b Очень чувствительное
НМХ [9]	120÷150	150÷180	(7,4)	120	^{a, b} Чувствительное

^a – удар, ^b – трение.

Полученные результаты определения чувствительности к механическим воздействиям нитротриазолиевых солей по российской методике сравнили с результатами параллельно проведенных испытаний чувствительности к механическим воздействиям ряда известных соединений (таблица 4) по Российским и зарубежным методикам. В соответствии с этим проведена оценка чувствительности к механическим воздействиям нитротриазолиевых солей и отнесение их к группам опасности согласно зарубежной методике (рекомендации ООН по транспортировке опасных грузов, инструкции по тестам и критериям) и таблиц 1 – 3. Несмотря на то, что по чувствительности к механическим воздействиям перхлораты и динитрамиды диаминотетразолиев по чувствительности к удару относятся к группе чувствительных (7 J), а к трению – очень чувствительных соединений (24-60 N), полученные нитротриазолиевые соли хлорной кислоты по данному показателю находятся на уровне динитрамида **14** и перхлоратов **13**, **15** 4-амино-1,2,4-, 1,2,4-

триазолиев (5-20 J, 144 кг см), нитрата **18** и азида **20** (удар 9-15 J, трение 192 N) и базовых вторичных ВВ типа НМХ (удар 7,4 J, трение 120N [9], по отечественной методике удар 120 ÷ 150 мм, трение 150 ÷ 180 МПа) и относятся к чувствительным соединениям. Перманганат **5** можно отнести к группе очень чувствительных соединений, поэтому работа с данным веществом требует особой осторожности, а его получение следует проводить в минимальных количествах. Неожиданным оказалась низкая чувствительность к механическим воздействиям нитро-триазолиевых солей динитрамида. В отличие от высокочувствительных динитрамидов 4-амино-1,2,4- (< 5 J), 1,2,4-триазолов (98 кг см) и диаминометилтетразола **21** (удар 7 J, трение 24 N) динитрамиды нитротриазолиевых солей можно отнести к нечувствительным соединениям.

ЗАВИСИМОСТЬ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К МЕХАНИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ 1,4-ДИАЛКИЛ-3-НИТРО-5-R-1,2,4-ТРИАЗОЛИЕВЫХ СОЛЕЙ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработано два метода регулирования чувствительности к механическим воздействиям 1,4-диалкил-3-нитро-5-R-1,2,4-триазолиевых солей. Первым из способов снижения чувствительности является внутримолекулярная флегматизация путем изменения структуры алкильного радикала как при атоме углерода C₅, так и при атомах азота N₁ и N₄ гетероцикла. Вторым путем снижения чувствительности к механическим воздействиям заключается в подборе аниона. Введение аниона динитрамида взамен аниона хлорной кислоты позволяет существенно снизить чувствительность солей к удару и трению.

Показано, что существенное влияние на чувствительность к механическим воздействиям 1,4-диалкил-3-нитро-5-R-1,2,4-триазолиевых солей кислородсодержащих кислот оказывает анион в структуре соли. В зависимости от аниона чувствительность к механическим воздействиям 1,4-диалкил-3-нитро-5-R-1,2,4-триазолиевых солей изменяется от чрезвычайно чувствительных перманганатов к малочувствительным перхлоратам до нечувствительных динитрамидов и алкилсульфатов. С удлинением углеводородной цепочки заместителя, как при атоме углерода C₅, так и при атомах азота N₁ и N₄ чувствительность НТС к механическим воздействиям снижается. Сравнительный анализ чувствительности к механическим воздействиям нитротриазолиевых солей и их ближайших известных аналогов показал, что в отличие от высокочувствительных известных динитра-

мидов 4-амино-1,2,4-, 1,2,4-триазолиев и диаминометилтетразолиев динитрамиды нитротриазолиевых солей по чувствительности к механическим воздействиям относятся к группе нечувствительных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. Drake W., Hawkins T., Brand A., Hall L., McKay M., Vij A., Ismail I. *Energetic, // Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2003. – Vol. 28, Issue 4. – P. 174 – 180.
2. Xue H., Arritt S.W., Twamley B., Shreeve J.M. // *Inorg. Chem.* – 2004. – Vol. 43 (25) – P. 7972 – 7977.
3. Xue H., Gao Y., Twamley B., Shreeve J.M. // *Chem. Mater.* – 2005. Vol. 17(1). – P. 191 – 198.
4. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В. // Тез. докл. VIII молодежной школы – конференции по органической химии 22-26 июня 2005 г. – Казань, 2005. – С.255.
5. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В., Босов К.К., Олещенко Ю.Ю. // *Успехи в специальной химии и химической технологии: мат. докл. Всероссийской научно-технической конференции 10-11 июня 2010 г.* – Москва, 2010. – С. 157 – 161.
6. Сакович Г.В., Жарков А.С., Суханов Г.Т., Лобанова А.А., Михайлов Ю.М., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В. Заявка №2008142573/04 МКИ C07D249/14 (2006.01), C06B 25/34 (2006.01) решение о выдаче патента от 04.08.2010
7. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Шейков Ю.В. // *Химия гетероциклических соединений*. – 2007. – № 6. – С. 927 – 934.
8. Gálvez-Ruiz J.C., Holl G., Karaghiosoff K., Klapötke T.M., Löhnwitz K., Mayer P., Nöth H., Polborn K., Rohbogner C. J., Suter M., Weigand J.J. // *Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 44 (12) – P. 4237 – 4253.
9. Köhler J., Meyer R. *Explosives*. – Wiley-VCH, 2002. – 421 p.