Федеральное агентство научных организаций ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН)

Администрация Алтайского края

Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ)

АО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»

Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

Администрация города Бийска – наукограда РФ

Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Материалы докладов VI Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых 15 – 16 сентября 2016 года (г. Бийск, Алтайский край)

Бийск РОАК ОООП «Общероссийское литературное сообщество» 2016



VI Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-33-10350.

П 26 Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов: материалы докладов VI Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых 15 – 16 сентября 2016 г. (г. Бийск, Алтайский край) – Бийск: РОАК ОООП «Общероссийское литературное сообщество», 2016. – 110 экз. – 261 с.

ISBN 978-5-9908164-7-3

Председатель оргкомитета конференции:

д.х.н., профессор Сысолятин С.В.

Программный комитет конференции:

академик РАН Сакович Г.В., чл.-корреспондент РАН Жарков А.С., чл.-корреспондент РАН Бухтияров В.И., чл.-корреспондент РАН Лихолобов В.А., чл.-корреспондент РАН Стороженко П.А., д.ф.-м.н. Потекаев А.И., д.т.н. Петров В.А., д.х.н. Синдицкий В.П., к.х.н. Ленский М.А., к.э.н. Жидких А.А.

В сборник включены тезисы, посвященные теоретическим и экспериментальным исследованиям по созданию новых перспективных высокоэнергетических компонентов и материалов на их основе, применяемых в различных гражданских и оборонных приложениях. Освещены вопросы синтеза и исследования свойств энергоемких материалов, разработки методов исследования их характеристик, создания оборудования на их основе, а также вопросы получения высокоэнергетических материалов с использованием биотехнологий.

УДК [662.23+66.02](063)

ISBN 978-5-9908164-7-3

© Институт проблем химикоэнергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук

ПОВЕРХНОСТИ СКОРОСТЕЙ (ЧАСТОТ) ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ ЗАДАЧ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

М.П. Анисимов

Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск Конструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН, г. Новосибирск e-mail: anisimovmp@mail.ru

Технологическая цепочка обычно предполагает сложную последовательность физико-химических трансформаций, сопровождаемых фазовыми переходами и химическими преобразованиями. Для теоретического описания этих явлений обычно применяют теорию зародышеобразования (нуклеации). В обзоре делается краткий обзор современного состояния теоретических и экспериментальных исследований по кинетике зародышеобразования в метастабильных системах. Обсуждается набор аксиоматических утверждений, позволяющий выполнять полуэмпирические построения поверхностей скорости зародышеобразования над классами диаграмм равновесий фаз. Приводятся экспериментальные результаты, подтверждающие топологию поверхностей скорости зародышеобразования, построенных над диаграммой с тройной точкой.

Ключевые слова: материаловедение; нуклеация; скорости зародышеобразования; методы исследований; построение поверхностей зародышеобразования

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ЗАМЕЩЕНИЯ НИТРОГРУППЫ 1-МЕТИЛ-5-НИТРО-3R-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ АРОМАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ

И.А. Крупнова, Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, Ю.В. Филиппова, К.К. Босов, В.А. Истошина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск e-mail: admin@ipcet.ru

N-функционализированные нитротриазолы в настоящее время рассматриваются как перспективная молекулярная платформа для создания лекарственных средств нового поколения [1-3]. Для успешного создания таких препаратов требуется развитие методов синтеза производных 3-нитро-1,2,4-триазола с различными функциональными группами.

В настоящей работе объектами исследования являются конъюгаты нитротриазола с одно- и двухатомными фенолами, которые в перспективе могут стать в перспективе новыми лекарственными средствами.

Новизна представленной работы заключается в использовании в реакции S_N^{ipso} замещения нитрогруппы 1-метил-5-нитро-3R-1,2,4-триазолов (R=H (1), R=CH₃ (2)) ароматических О-анионов, генерируемых в присутствии сильного основания из соответствующих ароматических спиртов: тирозола (3), фенилэтанола (4), резорцина (5) и гидрохинона (6).



1, 7, 9, 13 R = H; 2, 8, 10, 14 R = CH₃

Ранее показано [4], что процесс нуклеофильного замещения нитрогруппы нитротриазола (1) тирозолом (3), содержащим две различные по реакционной способности гидроксильные группы, протекает ступенчато с образованием сначала монозамещенного продукта, а затем и соответствующего дизамещенного производного (7). Следует отметить и тот факт, что при контроле прохождения реакции методом ЯМР ¹Н-спектроскопией до степени конверсии 48,0 % в продуктах реакции не было зафиксировано образование дизамещенного продукта. В настоящей работе при использовании спиртов (4-6) в аналогичных условиях ввиду высокой скорости реакции продукты монозамещения не были зафиксированы.

Особенностью реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы производных нитротриазолов является образование триазолонов [5], вследствие наличия в реакционной среде гидроксид-аниона, источником которого является гидроокись натрия, участвующая в процессе. Образовавшиеся высоко реакционноспособные 1-метил-3-R-1,2,4-триазол-5-оны вступают в реакцию с исходным субстратом (1, 2) с образованием независимо от используемого спирта одних и тех же соответствующих 2,2'-диметил-5R,5'R-2H,2'H-[3,4']би([1,2,4]триазолил)-3'-онов (13, 14) [4, 6].

Результат прогноза спектра биологической активности полученных конъюгатов (7-12) представлен в таблице 1 в виде упорядоченного списка названий активностей с оценками вероятностей.

Уровень активности	Свойство		
1-метил-5-(4-{2-[(1-метил-1Н-1,2,4-триазол-5-ил)окси]этил}фенокси)-1Н-1,2,4-триазол (7)			
0,540	Замедление образования холестерина		
0,485	Стимулятор агрегации тромбоцитов		
0,412	Противоишемическое средство		

Таблица 1. Биологическая активность конъюгатов нитротриазола с однои двухатомными фенолами (7-12) по программе PASS Online

Продолжение таблицы 1

5-(4-{2-[(1,3-диметил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)окси]этил}фенокси)-1,3-диметил-1H-1,2,4- триазол (8)					
0,516	Антигипертензивное средство				
0,485	Стимулятор агрегации тромбоцитов				
0,496	Замедление образования холестерина				
	1-метил-5-(2-фенилэтокси)-1H-1,2,4-триазол (9)				
0,595	Замедление образования холестерина				
0,534	Стимулятор агрегации тромбоцитов				
0,521	0,521 Ингибитор фосфолипидной транслокации АТФазы				
1,3-диметил-5-(2-фенилэтокси)-1H-1,2,4-триазол (10)					
0,597	Антигипертензивное средство				
0,535	Стимулятор агрегации тромбоцитов				
0,552	Замедление образования холестерина				
5,5'-[бензол-1,3-диилбис(окси)]бис(1-метил-1Н-1,2,4-триазол) (11)					
0,623	Стимулятор функции почек				
0,661	Замедление образования холестерина				
0,581	Ингибитор химосина				
5,5'-[бензол-1,4-диилбис(окси)]бис(1-метил-1H-1,2,4-триазол) (12)					
0,580	Антимитотическое средство				
0,598	Ингибитор фосфолипидной транслокации АТФазы				
0,510	Противоаритмийное средство				

Соединения (7-12) проявляют активность (противоишемическую, антигипертензивную, противоаритмийную), которая в настоящее время вызывает повышенный интерес для лечения и профилактики сердечно-сосудистых заболеваний [8].

Экспериментальный тест соединений (7-12) на антимикробную активность показал, что соединение (10) проявляет незначительную активность в отношении фитопатогенных грибов вида *Fusarium oxysporum*.

Литература:

1. Энциклопедия лекарств 2008, под ред. Г.Л. Вышковского, РЛС, Москва, 2007

2. Curtis A D M, Jennings N. 1,2,4-Triazoles. In: Katritzky A R, Ramsden C A, Scriven E F V, et al., editors. // Comprehensive Heterocyclic Chemistry III. – 2008. – Vol. 5. Amsterdam: Elsevier. – pp. 159–209.

3. Ostrovskii V. A., Koldobskii G. I., Trifonov R. E., "Tetrazoles," in Comprehensive Heterocyclic Chemistry III. – 2008. – Vol. 6. – Elsevier, Ox-ford, UK. – pp. 257–424.

4. Мерзликина И.А., Суханов Г.Т., Филиппова Ю.В. Синтез и свойства продуктов замещения нитрогруппы 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола 2-(4-гидроксифенил) этиловым спиртом // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 131-133.

5. Кофман Т.П. // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37. – Выпуск 8. – С. 1217-1227. 6. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В., Босов К.К., Мерзликина И.А. Влияние структуры первичных спиртов на нуклеофильное замещение нитрогруппы 1-метил-5нитро-1,2,4-триазола алкоксид-анионами // Ползуновский Вестник. – 2013. – № 3. – С. 68-71.

7. Алькаф, А. Дж. Ахм. Синтез и биологическая активность производных 4-оксопиримидина и хиназолинона-4 с фрагментами арилсульфамидов в нуклеозидном положении: дис. канд. фармац. наук: 15.00.02 / Али Джамал Ахмед Алькаф. – Пятигорск, 2006. – 104 с.

8. Волчкова Н.С., Субханкулова С.Ф. // Вестник современной клинической медицины. – 2009. – Выпуск № 4, Т. 2. – С. 25-30.

ЭТИЛИРОВАНИЕ 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-ОНА ДИЭТИЛСУЛЬФАТОМ

Ю.В. Филиппова, Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, И.А. Крупнова, К.К. Босов, В.А. Истошина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск e-mail: admin@ipcet.ru

Модификация 3-нитро-1,2,4-триазол-5-онов широко исследуется в связи с проявлением ими биологической активности [1-3]. Наиболее эффективным, а в некоторых случаях единственным способом модификации нитротриазолонов является реакция алкилирования [4-9]. Алкилирование нитротриазолонов может протекать по нескольким реакционным центрам: эндоциклическим атомам азота гетероцикла и экзоциклическому атому кислорода.

На процессы алкилирования азотистых гетероциклов существенное влияние оказывает нуклеофильность субстрата и активность электрофильного реагента. Так, при алкилировании достаточно сильного нуклеофила (3-нитро-1,2,4-триазола) жестким алкилирующим агентом (диметилсульфатом (ДМС)) реакция завершается быстро и с высоким выходом продуктов *N*-замещения [10]. Взаимодействие 3-нитро-1,2,4-триазола с более мягким алкилирующим агентом (диэтилсульфатом (ДЭС)) в условиях аналогичных взаимодействию с ДМС завершается неполной конверсией ДЭС (95-97 %) [11]. Метилирование более слабого нуклеофила (3-нитро-1,2,4-триазол-5-она (1)) сильным ДМС протекает в мягких условиях и с высоким выходом [12].

В настоящей работе изучено этилирование 3-нитро-1,2,4-триазол-5-она (1) ДЭС. С учетом использования менее нуклеофильного субстрата – нитротриазолона 1, и мягкого алкилирующего агента время реакции увеличено до 3 суток. В результате, даже несмотря на использование избытка триазолового субстрата и увеличение времени, по окончании реакции методом ГЖХ обнаружен непрореагировавший ДЭС.

Вследствие увеличения времени реакции и использования слабого нуклеофила при взаимодействии нитротриазолона 1 с ДЭС наряду с основным процессом *N*-замещения в среде воды протекает гидролиз алкилирующего реагента. Этим объясняется низкий выход продуктов реакции *N*-этилнитротриазолонов **2-4**, не превышающий 13,5%. Гидролиз ДЭС становится преобладающим и завершается обменной реакцией с исходной натриевой солью 3-нитро-1,2,4-триазол-5-она с образованием водорастворимого этилсульфата натрия и выпадением в кристаллическом виде исходного 3-нитро-1,2,4-триазол-5-она с выходом 41,5 %.

В продуктах реакции мононатриевой соли триазолона 1 фиксируются два продукта *N*-монозамещения: изомерные 1-этил-(2) и 4-этил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-оны (3). Соотношение продуктов алкилирования 2, 3, определенных по интегральным интенсивностям протонов метиленовой группы этильного заместителя, составляет 0,56 / 0,44. В смеси *N*-этилнитротриазолонов 2, 3 обнаружена незначительная доля (до 3 %) продукта диэтилирования – 1,4-диэтил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-она (4).



В спектре ЯМР¹Н смеси изомерных N-этил-3-нитро-1,2,4-триазолов **2-4** присутствуют протоны этильных заместителей в форме триплетов при 1,24 м.д. и 1,37 м.д. и квадруплетов при 3,91 м.д. и 4,46 м.д., а также характерные уширенные сигналы N-H протонов при 13,07 м.д. и 14,57 м.д. Протоны этильных заместителей продукта дизамещения **4** смещены в область слабых полей относительно N1-изомера.

Литература:

1. Monah K., Bharamaramba K., Venkataraman R.V. Chem. Ind. – 1978. – P. 125.

2. Henbach G., Emmel L., Waltersdorfer A. Ger. Offen 2725148; Chem. Abstr. - 1979. - V.90. - 186956.

3. Iwai S., Hatano M., Ischikawa I., Kawano T. Japan Kokai Tokkyo Koho 78135981; Chem. Abstr. – 1979. – V.90. – 152195.

4. Manchot W., Noll R. Ann. - 1905. - Bd 343. - P. 1.

5. Чипен Г.И., Бокалдере Р.П. // Химия гетероциклических соединений. – 1966. – № 1. – С. 110.

6. Kroger C.F., Mietchen K., Frank H., Siemer M., Pilz S. Chem. Ber. – 1969. – Bd 102. – P. 755.

7. Чипен Г.И., Бокалдере Р.П. // Химия гетероциклических соединений. – 1969. – № 2. – С. 159.

8. Кофман Т.П., Васильева И.В., Певзнер М.С. // Химия гетероциклических соединений. – 1977. – № 10. – С. 1407.

9. Кофман Т.П., Певзнер М.С., Жукова Л.Н., Кравченко Т.А., Фролова Г.М. // Журнал органической химии. – 1980. – Т. 16. – С. 420.

10. Суханов Г. Т., Лукин А. Ю. // Химия гетероциклических соединений. – 2005. – № 7. – С. 1020-1025.

11. Суханов Г.Т., Филиппова Ю.В., Суханова А.Г. // Химия гетероциклических соединений. – 2012. – № 9. – С. 1438–1444.

12. Кофман Т.П., Жукова Л.Н., Певзнер М.С. // Химия гетероциклических соединений. – 1981. – № 4. – С. 552-558.

ГЕТЕРИЛИРОВАНИЕ 1,3,5-ТРИНИТРОБЕНЗОЛА НИТРОТРИАЗОЛАТОМ НАТРИЯ

Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, В.А. Истошина, И.А. Крупнова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск e-mail: ipcet@mail.ru

Нуклеофильное ароматическое замещение до сих пор остается наиболее интенсивно развивающейся областью органической химии. Это обусловлено как многообразием механизмов этих реакций, так и их большим синтетическим потенциалом. Реакции нуклеофильного замещения, включая замещение водорода (S_N^{H}), ипсо-замещение (S_N^{ipso}) и родственные им процессы, являются преобладающими способами модификации структуры р-дефицитных ароматических систем.

Гетерилирование азолами изучено в меньшей степени [1 – 3], вместе с тем образование связи азот – углерод в ароматических гетероциклических соединениях открывает широкие возможности создания материалов с новыми полезными свойствами.

В последнее время актуальным являются исследования преобразования ароматических взрывчатых веществ [4, 5], в том числе изучение реакций замещения нитрогрупп в 1,3,5-тринитробензоле под действием с NH-азолов [1 – 3].

Нитрогруппу в тринитробензоле замещают только NH-азолы, не содержащие С-нитрогруппы, и у которых в азолат-анионе имеются, по крайней мере, два связанных друг с другом атома азота. Возможно повышенная нуклеофильность таких соединений в реакции замещения нитрогруппы в тринитробензоле связана с явлением, которое называют α -эффектом: наличием р- и(или) π -электронов на атоме, соседнем с реакционным центром [3].

В качестве NH-азола объектом исследований в работе выбран 3-нитро-1,2,4-триазол (1), имеющий два связанных друг с другом атома азота N(1) и N(2). Взаимодействие 1,3,5-тринитробензола с 3-нитро-1,2,4-триазолом проводили при эквимолярном мольном соотношении реагентов (1:1) в среде диметилформамида в присутствии в качестве депротонирующего агента гидроокиси натрия. В результате реакции зафиксирована атака исходным нитротриазолом 1 только одной нитрогруппы тринитробензола с образованием 1-(3,5-динитрофенил)-3-нитро-1H-1,2,4-триазола (2).



Рисунок 1 – Схема нуклеофильного замещения нитрогрупп тринитробензола 3-нитро-1,2,4-триазолом 1 в присутствии щелочи

Продукт замещения второй нитрогруппы в тринитробензоле – 1,1'-(5-нитро-1,3фенил) бис(3-нитро-1H-1,2,4-триазол) (**3**) – в реакционной массе не обнаружен в отличие от гетерилирования тринитробензола бензотриазолом, приводящим к последовательному замещению всех трех нитрогрупп [2, 3].

Наличие в образующемся N-C-бицикле **2** новой высокореакционноспособной функции для атаки нуклеофильным реагентом – нитрогруппы 3-нитро-1,2,4-триазолового гетероцикла приводит к образованию полициклического производного – 1'-(3,5-динитрофенил)-3-нитро-1,3'-би(1H-1,2,4-триазола) (**4**). Таким образом, при взаимодействии тринитробензола с нитротриазолом **1** наблюдаются тандемные нуклеофильные процессы: замещение нитрогруппы в тринитробензоле с образованием N-C-бицикла **2** – замещение нитрогруппы 3-нитро-1,2,4-триазолового гетероцикла образующего N-C-бицикла **2** присутствующим в реакционной массе нитротриазолатом натрия **1** с образованием полициклического производного **4**. Причем процессы нуклеофильного замещения нитрогруппы в тринитробензоле и гетерилирования N-C-бициклического производного **2** амбидентным нитротриазолат анионом селективны и протекают только с участием атома азота N(1) нитротриазолового гетероцикла.

Соотношение N-C-бициклического продукта 2 и полициклического производного 5 по данным ЯМР¹Н-спектроскопии составляет 93,5 : 6,5 %.

В ЯМР¹Н-спектре синглет кольцевого протона *С*5-Н нитротриазолового гетероцикла производного **2** в сравнении с характеристичными для N(1)-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов синглетами кольцевых протонов [6] существенно смещается в область слабых полей и регистрируется при 9,98 м.д. Равноинтенсивный сигнал протона ароматического кольца (*С*4-Н_{аром}) зафиксирован триплетом в области 8,95 м.д. Также в спектре присутствует дублет удвоенной интенсивности ароматических протонов (*С*2-Н_{аром}) в области 9,16 м.д.

Замещение нитрогруппы в 3-нитро-1,2,4-триазоловоого гетероцикла в N-Сбициклическом производном 2 приводит к смещению в ЯМР¹Н-спектре полициклического производного 4 кольцевого протона 1,2,4-триазолового гетероцикла в область слабых полей, данный протон регистрируется синглетом в области 9,96 м.д. (C5-H'), синглет C5-H 3-нитро-1,2,4-триазолового гетероцикла полициклического производного 4 регистрируется равноинтенсивным сигналом в области 9,88 м.д. Кроме того, в спектре полициклического производного 4 присутствуют триплет (C4-H_{аром}) и дублет (C2-H_{аром} и C6-H_{аром}) протонов ароматического кольца в области 8,91 м.д. и 9,13 м.д. соответственно.

Литература:

1. Sapozhnikov O.Yu., Dutov M.D., Korolev M.A., Kachala V.V., Shevelev S.A. Substitution for a nitro group in 1,3,5-trinitrobenzene under the action of NH-azoles // Mendeleev Communications. -2001. -11(6). -P. 232-233.

2. Sapozhnikov O.Yu., Dutov M.D., Kachala V.V., Shevelev S.A. Consecutive substitution for three nitro groups in 1,3,5-trinitrobenzene under the action of benzotriazole and other nucleophiles // Mendeleev Commun. -2002. -12(6). - P. 231-232.

3. Сапожников О.Ю., Дутов М.Д., Королев М.А., Качала В.В., Каденцев В.И., Шевелев С.А. Исследование замещения нитрогрупп в 1,3,5-тринитробензоле под действием NH-азолов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2004. – № 3. – С. 561-568.

4. Tartakovsky V.A., Shevelev S.A., Dutov M.D., Shakhnes A.Kh., Rusanov A.L., Komarova L.G. and Andrievsky A.M., in *Conversion Concepts for Commercial Applications and Disposal Technologies of Energetic Systems*, ed. H. Krause, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997, p. 137.

5. Serushkina O.V., Dutov M.D. and Shevelev S.A. // *Izv. Akad. Nauk, Ser.Khim.* – 2001. – P. 252 [*Russ. Chem. Bull.*, 2001, **50**, 261].

6. Суханов Г.Т., Лукин А.Ю. Реакции производных 3-нитро-1,2,4-триазолов с алкилирующими агентами. 1. Алкилирование в присутствии щелочи // Химия гетероциклических соединений. – 2005. – № 7. – С. 1020 – 1025.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА С ЭТИЛЕНХЛОРГИДРИНОМ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВАНИЯ

Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, В.А. Истошина, Ю.В. Филиппова, И.А. Крупнова, К.К. Босов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск e-mail: ipcet@mail.ru

Нитро-1,2,4-триазол имеет три гетероатома азота различной химической природы (пиррольный и пиридиновый), атом углерода *С*3, содержащий реакционноспособную в процессах S_N^{ipso}-замещения О- и N-нуклеофилами нитрогруппу, что позволяет проводить целенаправленные модификации гетероцикла по всем указанным направлениям.

Квантово-химическое и экспериментальное исследование нуклеофильного замещения нитрогруппы *N*-алкил-3-нитро-5R-1,2,4-триазолов О-нуклеофилами показали, что наибольшей подвижностью нитрогруппы обладают N₂-замещенные-3-нитро-1,2,4-триазолы [1-3].

В работе [4] ранее описано получение 1-(2-гидроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазола (2). Продукт 2 выделяли экстракцией из реакционной массы этилацетатом с промывкой экстракта водно-щелочным раствором.

В данной работе проведено дополнительное исследование продуктов взаимодействия нитротриазолята натрия с этиленхлоргидрином в экстрактах органическим растворителем и водно-щелочными экстракциями.

Показано, что при взаимодействии 3-нитро-1,2,4-триазолата натрия с этиленхлоргидрином (рисунок 1) наряду с 1-(2-гидроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазолом **2** образуется новое вещество – бициклический 2-[2-(3-нитро-[1,2,4]триазол-1-ил)-этил]-2,4-дигидро-[1,2,4]триазол-3-он (**3**).



Таким образом, избирательность алкилирования нитротриазолата натрия 1 этиленхлоргидрином, по сравнению с литературными данными [5], не подтверждается.

Вероятно, атака электрофильным реагентом проходит по двум атомам азота – N1 и N2. При этом продукта N2-замещения в реакционной смеси не зафиксировано вследствие его повышенной реакционной способности к действию N- и O-нуклеофилов, что подтверждается рядом источников [1-3, 6, 7].

Источником бициклического триазолона **3** выступает *N*2-замещенный 1-(2-гидроксиэтил)-5-нитро-1,2,4-триазол, который под действием нуклеофильных реагентов трансформируется в соответствующий триазолон **3**.

Следует отметить, что в зависимости от условий реакции (растворитель, температура) состав и соотношение продуктов **2** и **3**, определенных по интегральным интенсивностям протонов эндоциклических атомов углерода *C*5 в ЯМР ¹Н- спектре, существенно не изменяются и составляет **2** / **3** = 1,0 / 0,11? 0,14. С целью повышения доли бициклического триазолона **3** в смеси с **2** и **3** проведена его экстракция водно-щелочным раствором и последующая реэкстракция этилацетатом из подкисленных растворов. Выход смеси веществ **3**, **2** составил 10 %, соотношение **2** / **3** = 1,0 / 1,25.

Спектры ЯМР¹Н и ¹³С этилолнитротриазола 2 соответствует данным работ [4, 5].

Для соединения **3** в спектре ЯМР¹Н присутствуют все необходимые сигналы протонов метиленовых групп N-CH₂ при 4,60 м.д. и при 4,11 м.д., характерные для *N*-замещенных производных 1,2,4-триазол-5-онов и замещенных производных нитротриазолов [4, 8], синглет протона циклического атома углерода *C*5-Н при 7,79 м.д. и уширенный синглет *N*-Н протона при 11,54 м.д., принадлежащие триазолоновому циклу, а также равноинтенсивный им синглетный сигнал протона атома углерода *C*5-Н при 8,78 м.д. нитротриазолового цикла.

В масс-спектре продукта 3 регистрируется пик молекулярного иона [M]⁺ с m/z 225.

Для разделения смеси веществ **2** и **3**, которые хорошо растворимы в воде, проведено нитрование смеси этилолнитротриазола **2** и триазолона **3** (соотношение **2** / **3** = 1,0 / 1,25) серно-азотной смесью. В результате получены: 1-(2-нитроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазол **4** и новое соединение – 5-нитро-2-[2-(3-нитро-[1,2,4]триазол-1-ил)-этил]-2,4-дигидро-[1,2,4]триазол-3-он **5**.

Методика выделения продукта 4 заключалась в подщелачивании реакционной массы с последующими экстракциями этилацетатом. В результате выделен нитрат 4. Дальнейшее подкисление реакционной массы и экстракция этилацетатом привели к выделению смеси продуктов 4 и 5, содержащей преимущественно триазолон 5 (88 % по данным хромато-масс-спектроскопии). Обработкой выделенной смеси веществ горячим ацетоном получен индивидуальный.



На рисунке 1 приведены спектры продуктов нитрования 2, 5.

В спектре ЯМР¹Н смеси **4**, **5** присутствуют сигналы протонов нитрата **4**, соответствующие аналогичным сигналам спектра индивидуального соединения **4** [5, 8]. Спектр **4** содержит синглет протона циклического атома углерода *C*5-Н при 8,94 м.д. и триплеты протонов двух метиленовых групп, связанных с атомом азота нитротриазольного цикла и нитроксигруппы, при 4,77 м.д. и 4,94 м.д. соответственно. Сигналы протонов *C*5-Н и метиленовых групп нитрата **4** смещены в область более слабых полей по сравнению с таковыми для исходного спирта **2** на 0,12 м.д. и 0,59-0,99 м.д. соответственно (рисунок 1).

Для нитротриазолона 5 в спектре регистрируются синглет протона циклического атома углерода *С*5-Н при 8,78 м.д. и триплеты протонов метиленовых групп при 4,28 м.д. и 4,66 м.д.

ТРЕТ-БУТИЛИРОВАНИЕ 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОЛИЧЕСТВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, Ю.В. Филиппова, К.К. Босов, В.А. Истошина, И.А. Крупнова, Е.В. Пивоварова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск e-mail: ipcet@mail.ru

Ранее нами изучено алкилирование 3-нитро-5-R-1,2,4- [1] и 4-нитро-1,2,3триазолов спиртами [2] в средах с высокой кислотностью, а также алкилирование 4-нитро-1,2,3-триазола трет-бутиловым спиртом и трифенилметанолом в присутствии каталитических количеств серной кислоты [3].

В кислых средах алкилирование 3-нитро-5-R-1,2,4-триазола связано с использованием спиртов, способных генерировать в ходе синтеза относительно стабильные карбкатионы. Серная кислота обеспечивает полное протонирование нитротриазолового гетероцикла по наиболее основному атому азота N(4) с образованием катиона 1H,4H-3-нитро-5-R-1,2,4-триазолия. Таким образом, свободным для атаки образующимся карбкатионом остается положение N(2)-гетероцикла. Продуктами реакции в начальный ее период являются только 2-алкил-3-нитро-5-R-1,2,4-триазолы. Однако вследствие склонности к изомеризации некоторых N(2)-изомеров, зачастую в условиях реакции, происходит их частичная или полная трансформация в соответствующие N(1)-изомеры. Наиболее склонны к изомеризации 2-алкил-3-нитро-5-R-1,2,4-триазолы и 2-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолы, в которых алкильными заместителями являются вторичные (*i*-Bu, sBu, cyclo-C₆H₁₁) и третичные. Например, при алкилировании 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов или 4-нитро-1,2,3-триазола в концентрированной серной кислоте трет-бутиловым спиртом региоселективно образуются только 1-трет-бутил-3-нитро-5-R-1,2,4-триазолы [3], соответственно.

Алкилирование 3-нитро-5R-1,2,4-триазола спиртами в присутствии каталитических количеств серной кислоты ранее изучено не было. В связи с этим нами проведены исследования по установлению избирательности алкилирования 3-нитро-5R-1,2,4триазола трет-бутиловым спиртом в присутствии каталитических количеств серной кислоты.

Процесс проводили в среде хлороформа при температуре 60 °C. В результате показано, что в начальный период реакции наблюдается нарушение селективности процесса и происходит образование изомеров, замещенных как по атому азота N(1), так и по атому азота N(2) гетероцикла. Соотношение изомерных продуктов реакции зависит от времени проведения процесса. Так, например, через час соотношение изомерных продуктов реакции 1-трет-бутил-3-нитро- и 1-трет-бутил-5-нитро-1,2,4-триазолов по данным газожидкостной хроматографии составляет 69,5 / 30,5 (рисунок 1):



Рисунок 1 – Доли продуктов взаимодействия 3-нитро-1,2,4-триазола с трет-бутанолом от времени реакции

Такое кардинальное изменение в региоселективности алкилирования объясняется существенным понижением кислотности среды реакции. Поскольку в описанных условиях N-алкилтриазолы существуют в нейтральной форме и нет возможных взаимопревращений, соотношение изомеров определяется кинетическим контролем [4]. Образование смеси N(1)- и N(2)-изомеров в присутствии каталитических количеств серной кислоты в отличие селективного получения N(1)-изомера при проведении реакции с трет-бутанолом в концентрированной кислоте подтверждается данными по трет-бутилированию и тритилированию 4-нитро-1,2,3-триазола в присутствии каталитических количеств серной кислоты в бензоле, которое приводит к изомерным 1- и 2-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолам [3].

Показано, что увеличение времени выдержки приводит к постепенной миграции алкильного заместителя из положения N(2) в положение N(1) гетероцикла, в результате этого единственным продуктом реакции (7 часов), как и в случае алкилирования в среде концентрированной серной кислоты, является 1-трет-бутил-3-нитро-1,2,4-триазол (рисунок 1).

Литература:

1. Суханова А.Г., Сакович Г.В., Суханов Г.Т. Реакции производных 3-нитро-1,2,4триазола с алкилирующими агентами. 6. Алкилирование нейтрального гетероцикла спиртами в кислых средах // Химия гетероциклических соединений. – 2008. – № 11. – С. 1680 – 1687.

2. Сакович Г.В., Суханов Г.Т., Филиппова Ю.В., Суханова А.Г., Босов К.К. Алкилирование 4(5)-нитро-1,2,3-триазола спиртами в средах с высокой кислотностью // Известия академии наук. Серия химическая. – 2013. – №1. – С.111-118.

3. Filippova Yu.V., Sukhanova A.G., Voitekhovich S.V., Matulis V.E., Sukhanov G.T., Grigoriev Yu.V. and Ivashkevich O.A. New Route to 1-Alkyl-5-nitro-1,2,3-triazoles – Synthesis of 1-methyl-5-nitro-1,2,3-triazole via Selective N1-tret-Butilation of 4-nitro-1,2,3-triazole // Journal of Heterocyclic chemistry. –2012. – V.49. – P. 965.

4. Ivashkevich O.A.; Matulis V.E.; Gaponik P.N.; Sukhanov G.T.; Filippova J.V.; Sukhanova A.G. // Chem Heterocycl Compd . – 2008. – V. 44. – P. 1472.

АДАМАНТИЛИРОВАНИЕ 1-АЛКИЛ-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-ОНОВ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, К.К. Босов, Ю.В. Филиппова, В.А. Истошина, И.А. Крупнова, Е.В. Пивоварова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск e-mail: ipcet@mail.ru

Адамантилирование в настоящее время рассматривается как перспективная молекулярная платформа для создания полифункциональных лекарственных средств, проявляющих различную биологическую активность, для лечения заболеваний с комплексом патогенных механизмов, что нашло свое отражение в создании лекарственных препаратов широкого спектра действия (в настоящее время производится около 20-ти эффективных лекарственных препаратов на основе адамантана, включая препараты ремантадиновой группы). Введение ядра адамантана в состав ароматических и гетероароматических соединений может привести к потенциально биологически активным веществам.

Адамантилирование 1,2,4-триазол-5-онов и 3-нитро-1,2,4-триазол-5-она достаточно изучено в щелочной среде. Алкилирование проводят диметилсульфатом и в зависимости от мольного соотношения алкилирующий агент-щелочь процесс протекает с образованием N(1)-алкил- или N(4)-алкил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-онов, либо продукта О-метилирования - 5-метокси-3-нитро-1,2,4-триазола [1, 2]. Данные по алкилированию 1,2,4-триазол-5-онов и его производных в кислой среде весьма ограничены [3].

Объектами исследования в работе выбраны в качестве субстрата 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-оны с вторичным типом алкильных заместителей у атома азота N(1) гетероцикла, в качестве реагента выбран 1-адамантанол. Адамантол обладает специфической реакционной способностью, обусловленной уникальным строением этой каркасной структуры, которую определяет высокая реакционная способность третичного "узлового" атома углерода, особенно в ионных реакциях. Это связано с легкостью образования и относительно высокой стабильностью третичного адамантил-катиона. Он стабилизируется как электронно-донорным эффектом трех соседних метиленовых групп, так и "эффектом клетки", возникающим в результате перекрывания тыльных сторон орбиталей третичных атомов углерода внутри каркаса.

Исследование процесса адамантилирования 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-онов (алкил=изо-пропил (1) и втор-бутил (2) 1-адамантанолом проводили в среде концентрированной серной кислоты (94 %-ной), поскольку 1-адамантилкарбкатион из 1-адамантанола образуется в серной кислоте с концентрацией выше 70 % [4].



1, 3: R= iPr, 2, 4: R= sBu

Рисунок 1 – Адамантилирование 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-онов 1, 2 в серной кислоте

Показано, что взаимодействие 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-онов **1** и **2** с 1-адамантанолом в серной кислоте протекает в мягких условиях при температуре 20-22 ^оС и за два часа приводит, как и в случае адамантилирования 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-она [3], к селективной атаке карбкатионом атома азота N(4) нитротриазолового гетероцикла с образованием единственного продукта реакции – соответственно 4-(1-адамантил)-1-изо-пропил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-она (3) и 4-(1-адамантил)-1-втор-бутил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-она (4) (рисунок 1).

Шифр	Формула	Выход, %	ЯМР 1Н, ДМСО d6, м.д.	ИК-спектр, λ, см ⁻¹
3		93,0	2,03 (уш.с., 3H, 3C <u>H</u> -adamantyl), 1,57 (уш.с., 6H, 3C <u>H</u> ₂ -adamantyl), 1,54 (уш.с., 6H, 3C <u>H</u> ₂ -adamantyl) 1,32 (д., 6H, C <u>H</u> ₃) 4,44 (м., 1H, C <u>H</u>)	1698 (C=O), 1537, 1353 (NO ₂)
4		83,3	2,03 (уш.с., 3H, 3C <u>H</u> -adamantyl), 1,58 (уш.с., 6H, 3C <u>H</u> ₂ -adamantyl), 1,53 (уш.с., 6H, 3C <u>H</u> ₂ -adamantyl) 4,20 (м., 1H, C <u>H</u>) 1,68 (м., 2H, CH-C <u>H</u> ₂) 1,30 (д., 3H, C <u>H</u> ₃) 0,80 (т., 3H, C <u>H</u> ₃)	1695 (C=O), 1536, 1353 (NO ₂)

Таблица 1. Выход и спектральные характеристики	
4-(1-адамантил)-1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-онов 3 и	4

В ЯМР 1Н-спектре полученных соединений **3** и **4** в характеристичной области регистрируются протоны адамантильной группы уширенным синглетом в области 2,03 м.д., соответствующим трем протонам заместителя и двумя уширенными синглетами удвоенной интенсивности при 1,57÷1,58 м.д. и 1,53 ÷ 1,54 м.д., соответствующими шести протонам адамантильного заместителя (таблица 1). Мультиплет протонов изопропильного заместителя, связанного с эндоциклическими атомами азота гетероцикла С<u>H</u>(CH₃)₂ продукта **3**, находится в спектре ЯМР¹Н при 4.44 м.д. Сигналы протонов метильных групп изопропильного заместителя CH(C<u>H</u>₃)₂ **3** смещены в область более сильных полей 1,32 м.д. (таблица 1).

Химические сдвиги протонов втор-бутильного заместителя у атома азота N(1) производного **4** проявляются в спектре характеристичными полосами: мультиплет С<u>Н</u>-группы при 4,20 м.д. и мультиплет удвоенной интенсивности СН-С<u>Н</u>₂-группы при 1,68 м.д. Сигналы протонов СН₃-групп, связанных с СН- и СН₂-группами алкильного заместителя, регистрируются характерным дублетом и триплетом в области 1,30 м.д. и 0,80 м.д., соответственно.

В ИК-спектрах 4-(1-адамантил)-1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-онов **3** и **4** присутствуют наиболее характеристичные по частоте для производных 3-нитро-1,2,4-триазол-5-онов полосы поглощения нитрогруппы, локализованные в довольно узких спектральных интервалах: симметричные валентные антифазные колебания 1537 см⁻¹ и 1536 см⁻¹ и синфазные – 1353 см⁻¹ (таблица 1). Полосы поглощения карбонильной группы производных **3** и **4** регистрируются в характерной для 4-(1-адамантил)-1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-онов области 1695 ÷ 1698 см⁻¹ [3].

Литература:

1. Чипен Г.И., Бокалдер Р.П. // Химия гетероцикличеких соединений. – 1969. - № 1. – С.159.

2. Кофман Т.П., Певзнер М.С., Жукова Л.Н., Кравченко Т.А., Фролова Г.М. // Журнал органической химии. – 1980. – Т. 16, вып. 2. – С. 420.

3. Амандурдыева А.Д., Сараев В.В., Кузьмина Н.Е., Голод Е.Л. // Журнал общей химии. – 2004. – Т. 74, вып. 8. – С. 1377.

4. Сараев В.В., Канакина Т.П., Певзнер М.С., Голод Е.Л., Уграк Б.И., Качала В.В. // Химия гетероциклических соединений. – 1996. - № 8. – С.1078.

СИНТЕЗ N-НИТРОСОЕДИНЕНИЙ ИЗ S,S'-ДИМЕТИЛ-N-НИТРОИМИДО-ДИТИОКАРБОНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

А.М. Астахов, Д.В. Антишин, Э.С. Бука

Сибирский государственный технологический университет, г. Красноярск

Соединения, содержащие нитриминную группу (>C=NNO₂) представляют интерес в качестве энергоёмких [1] и биологически активных веществ [2]. Классические способы получения этих соединений заключаются в N-нитровании соответствующих иминопро-изводных [3].

Однако, число соединений, которые можно получить данным способом, ограничено по разным причинам. Другой путь синтеза целевых нитриминов заключается в использовании реакции замещения в соединениях уже содержащих нитриминную функцию и легкоуходящую под действием нуклеофильных агентов группу:



где: Y= -SR, -OR, -NHNO2. R - органический заместитель.

Одним из таких соединений, удобным для получения нитриминов различного строения, является S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбонат (I), он содержит две легко уходящие метилтиогруппы. В литературе описана реакция соединения I с гидразином, приводящая к новым энергоёмким соединениям [1], а также реакция с различными алифатическими диаминами, используемая для синтеза перспективных пестицидных препаратов класса неоникотиноидов [4].

В настоящей работе представлены результаты наших исследований реакции соединения I с другими нуклеофильными агентами.

Реакция с замещенными производными гидразина, семикарбазидом и аминогуанидином, приводит к продуктам замещения по одной метилтиогруппе. Соответствующие продукты монозамещения малорастворимы и выпадают в осадок из реакционной среды. Реакция соединения I с аминонитрогуанидином протекает, вопреки ожиданиям, не по метилтиогруппе, а по нитроиминной, с образованием нитрогуанилгидразона S,S'диметилдитиокарбоната.

Действие на соединение I щелочей в водной среде приводит к образованию S-метил-N-нитроимидотиокарбамата (II), также содержащего метилтиогруппу, что позволяет использовать его в качестве исходного вещества для синтеза других энергоёмких соединений. В частности, при реакции соединения II с гидразином нами были получены новым методом производные 4-нитросемикарбазида [5, 6].

Проведение реакции со щелочами в спиртовой среде приводит к соответствующим солям нитроуретана.

Интересно протекает реакция с азидом натрия. Получить ожидаемые моно- или диазидопроизводные не удалось, но из реакционной среды была неожиданно выделена натриевая соль нитроцианамида. Параллельно также протекает реакция щёлочного гидролиза, ведущая к соединению II.

Реакция с 5-аминотетразолом приводит, в зависимости от условий, к 1,3-ди(тетразол-5-ил)-2-нитрогуанидину или к 1-(тетразол-5-ил)-3-нитромочевине.



Строение полученных соединений доказано методами элементного анализа, ИК-, УФ-спектроскопии, а также (для некоторых соединений) методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

В настоящее время проводятся работы по изучению свойств полученных новых соединений, а также дальнейшее изучение реакционной способности соединения I в реакциях с другими нуклеофильными агентами.

Литература:

1. Fischer D., Klapotke T.M., Stierstorfer J. Energetic materials based on 3,5-diamino-1nitroguanidine // Proc. 15th Seminar – New Trends in Research of Energetic Materials–Pardubice. Czech Republic. – 2012. – P. 115-127.

2. Kojima S., Funabora M., Kawahara N., Iiyoshi Y. Nitroimino compound as intermediate for insecticides and pharmaceuticals // US Pat. № 5453529. Sep. 26, 1995.

3. Химия нитро- и нитрозосоединений. Фойер Г. (ред.) т. 1 // М.: Мир, 1972.

4. Ковганко Н.В., Кашкан Ж.Н. Достижения в синтезе неоникотиноидов // Журн. орг. химии. – 2004. – Т. 40, вып. 12. – С. 1759-1775.

5. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р. Взаимодействие N,N'-динитромочевины с основаниями // Журн. орг. химии. – 2002. – Т. 38, вып. 12. – С. 1793 - 1799.

6. Astachov A. M., Antishin D. V., Buka E. S. Reaction of S-methyl-N-nitrothiocarbamate and its salts with hydrazine// Proc. 19th Seminar – New Trends in Research of Energetic Materials–Pardubice. Czech Republic. – 2016. – P. 386-390.

СИНТЕЗ 2,3,5,6,9,10,12,13-ОКТААЗА-4,11-ДИОКСО-1,3,6,7,8,10,13,14-ОКТАГИДРОАНТРАЦЕНА

В.С. Глухачева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск e-mail: ipcet@mail.ru

В продолжение наших исследований [1,2] по синтезу и изучению биологически активных [3] и взрывчатых свойств [4] бис (нитросемикарбазон) глиоксаля (1) и его производных был изучен гидролиз соединения 1 в водной среде при повышенной температуре, приводящий к образованию трициклической структуры 2,3,5,6,9,10,12,13–октааза-4,11-диоксо-1,3,6,7,8,10,13,14-октагидроантрацена 2.



Данное соединение **2**, ранее не было известно, в мировой литературе есть только одно упоминание о диметильном аналоге данного трицикла получаемом в условиях кислотного катализа из нестабильного гидроксиаминотриазина генерируемом при высо-котемпературном гидролизе 5-гидрокси-6-метил-3-оксо-4-[(пиридин-3-улметилен) амино]-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазина [5].

Основываясь на описанном ранее механизме разложения солей гидразона [6] отли-

чающегося от общеизвестных можно предположить, что вероятнее всего гидролиз протекает ступенчато. На первой стадии происходит разрыв связи C-N с образованием интермедианта N-NO₂ и последующее образование оксида азота N₂O с одновременным декарбоксилированием и образованием углекислого газа. На второй стадии образующийся продукт разложения, а в частности гидразон(нитросемикарбазон)глиоксаля вступает в реакцию нуклеофильного замещения по нитрамидной группе с замыканием цикла.

Об успешности протекания реакции циклизации и, следовательно, образования трицикла **2** можно судить по УФ-спектрам. При протекании реакции наблюдается смещение и уменьшение интенсивности максимумов на 334 и 259 нм

Продолжительное нагревание отрицательно сказывается на выходе конечного продукта, приводя к полному гидролитическому разложению исходного соединения и смещению максимума поглощения до 282 нм.

В ИК- спектрах соединения **2** в области валентных колебаний карбонильных групп наблюдается смещение полосы максимума поглощения на 1688 см⁻¹ в область типичных валентных колебаний амидных карбонилов, в то время как в спектре исходного гидразона **1** присутствуют две интенсивные полосы поглощения при 1751 см⁻¹ характерные для гидразонов. Образование цикла подтверждается появлением валентных и деформационных колебаний СН-СН связи в цикле на 3065, 3027, 2954, 2895 см⁻¹ и дуплета на 1439 см⁻¹, а так же характерных полос поглощения гетероциклического кольца на 1531 см⁻¹.

В спектре ¹³С ЯМР полученного трицикла **2** появляется характерный сигнал СН при 69.55 *м.д.* и наблюдается небольшое смещение, но сохранение сигналов СО и C=N по сравнению с исходным бис(нитросемикарбазон)глиоксаля **1**. Достоверно структура трициклического соединения **2** доказана с помощью РСА рисунок 1.



Рисунок 1 – Общий вид молекулы соединения 2

Таким образом, представлен способ синтеза ранее неизвестного трициклического соединения, содержащего в своем составе восемь атомов азота, структура которого подтверждена физико-химическими методами анализа и однозначно доказана данными РСА.

Литература:

1. Глухачева, В.С. Синтез, свойство и применение 4-нитросемикарбазонов / В.С. Глухачева, С.Г. Ильясов, Г.В. Сакович, Т.Г. Толстикова, А.О. Брызгалов, Н.В. Плешкова // Изв. АН. Серия химическая. – 2016. – № 2. – С. 550-560.

2. Ильясов, С.Г. Химия нитросемикарбазида. Конденсация 4-нитросемикарбазида с глиоксалем / С.Г. Ильясов, В.С. Глухачева // Ползуновский вестник. – 2008. – №3. – С.51-54.

3. Глухачева, В.С. Синтез и антиаритмическая активность калиевой соли нитросемикарбазон камфанона / В.С. Глухачева, С.Г. Ильясов, А.О. Брызгалов, Т.Г. Толстикова // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 140-143. 4. Сакович, Г.В. Исследование процесса горения веществ на основе производных нитромочевины / Г.В. Сакович, С.Г. Ильясов, И.В. Казанцев, Д.С. Ильясов, В.С. Глухачева, А.А. Аверин // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4-1. – С. 52-56.

5. Butora, G. Electrochemical versus Anionic Oxygenation of Azathymine Derivatives / G. Butora, J.W. Reed, T. Hudlicky, L.E. Brammer, Jr.P.I. Higgs, D.P. Simmons, N.E. Heard // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – №119. – 7694-7701.

6. Поздняков, А.В. Термическая стойкость солей бис (нитросемикарбазон) глиоксаля / А.В. Поздняков, В.С. Глухачева, С.Г. Ильясов // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4-1. – С. 116-120.

РАЗРАБОТКА ТВЕРДОФАЗНЫХ ВОДОРОДГЕНЕРИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АММИНБОРАНА

Н.Л. Кайль^{а,б}, О.В. Комова^а, О.В. Нецкина^{а,б}, Г.В. Одегова^а, В.И. Симагина^а

^а Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск ⁶ Новосибирский Государственный Университет, г. Новосибирск

Как известно, водород является лидером по количеству энергии, приходящейся на единицу массы. Развитие водородной энергетики на современном этапе сопровождается постоянным расширением способов получения водорода с использованием солнечной и др. энергий. Однако повсеместный переход к водородной энергетике осложняется рядом проблем, одной из которых является отсутствие компактной автономной безопасной и эффективной системы хранения H₂. Использование баллонов высокого давления нецелесообразно по массогабаритным и эксплуатационным требованиям, получение и хранение сжиженного водорода требует высоких энергетических затрат. Наиболее перспективно хранить водород в виде гидридных соединений. А среди гидридов по массовому и объемному содержанию одним из лидеров является амминборан (рис.1), который и выбран нами как объект исследований в данной работе.



Сжатый H₂ Жидкий H₂ NH₃BH₃ 56 л 25°С 200 атм | 14 л -250°С 1 атм | 7 л 25°С 1 атм Рис. 1. Объемы 1 кг H₂ в различных формах хранения.

Амминборан – NH₃BH₃ (АБ) – твердый кристаллический гидрид, стабильный на воздухе, содержит три эквивалента H₂, что соответствует 19,5 мас. % водорода. Впервые он был синтезирован в 1955 г. [1], но интерес к химии этого гидрида возобновился лишь в 2006 году, что связано с поиском новых систем альтернативной энергии. В литературе рассматриваются различные способы получения водорода

из амминборана: метанолиз, гидролиз, термолиз и гидротермолиз.

Данная работа посвящена изучению основных закономерностей термического превращения АБ, как в исходном кристаллического состоянии, так и под воздействием различных факторов, посредством которых можно контролировать получение водорода из твердофазных материалов на его основе.

Как известно, кристаллическая структура NH_3BH_3 стабилизирована диводородными $NH^{\delta+} - {}^{\delta-}BH$ связями. Плавление гидрида и дестабилизация этих связей в районе 100°C приводит, на первом этапе, к изомеризации NH_3BH_3 в $[BH_2(NH_3)_2]BH_4$ (диаммиакат диборана, ДАДБ), который и инициирует процесс отщепления первого эквивалента водорода

с образованием полимерного продукта $[NH_2BH_2]_n - полиаминоборана (ПАБ). Отщепле$ $ние второго эквивалента водорода и образование <math>[NHBH]_n$ осуществляется при более высокой температуре – в районе 150°С, для выделения третьего эквивалента водорода требуются очень высокие температуры (> 500°С) [2]. Выше 120°С генерация водорода осложняется образованием побочных токсичных газовых продуктов (диборан, боразин и др.). Именно поэтому одной из важных задач водородной энергетики является снижение температуры дегидрирования АБ при обеспечении высоких показателей выхода водорода (не менее 5,5 мас.% относительно массы разрабатываемого водородгенерирующего материала).

На рис. 2а показана типичная зависимость выделения водорода из амминборана от времени реакции при разных температурах. Видно, что для АБ при 90-100° С наблюдается ярко выраженный индукционный период, связанный с образованием ДАДБ. В то время как при 80° С выделение водорода не началось и за 4 часа реакции. С увеличением температуры процесса индукционный период сокращается, и увеличивается скорость выделения водорода. Процесс при 90-95°С с высокой точностью описывается кинетикой Аврами-Ерофеева, которая типична для твердофазных процессов разложения с лимитирующей стадией зародышеобразования. Получены следующие кинетические параметры: $E_s=161\pm 7 \text{ кДж/моль}, A_0=3.54 \cdot 10^{21} \text{ мин}^{-1}.$



Было установлено, что смешение АБ с TiO_2 позволяет выделять водород уже при 80° С [3-5], в условиях при которых исходный гидрид не разлагается. При этом скорость выделения водорода и его выход растут с увеличением содержания диоксида титана в смеси, что подчеркивает зависимость реакционных свойств системы от площади контактирующих фаз NH₃BH₃-TiO₂ (рис.3). Можно предположить, что топохимический процесс термолиза АБ начинается на данной границе. Аналогичный результат был зарегистрирован для гидридсодержащих материалов на основе носителей различной природы: TiO₂, γ –Al₂O₃, SiO₂, MgO, HY (рис.4).

Методом ИК-НПВО спектроскопии было показано, что вне зависимости от кислотно-основных свойств поверхности оксидных носителей при приготовлении смесевых композиций наблюдается дестабилизация структуры АБ, сопровождаемая сдвигом основных полос поглощения (п.п.) в высокочастоную область (табл.1). Полагаем, что биполярность диводородных связей В-H⁸... ⁺⁸ HN в кристаллической структуре NH₃BH₃ позволяет дестабилизировать гидрид как при контакте с кислой, так и с щелочной поверхностями оксидного носителя (хорошо известно, что значение pH изоэлектрической точки и основность поверхности увеличивается в ряду: SiO₂<TiO₂<Al₂O₃<MgO). По-видимому, это в дальнейшем приводит к облегчению процесса изомеризации АБ в ДАДБ, который, как известно, и инициирует дегидрирование АБ с образованием ПАБ ([NH₂BH₂]_x) и выделением первого эквивалента водорода [6].

Материал	δ(1	B-H)	δ(N-H)	v _s (B-H)	v _s (N-H)	v _{as} (N-H)
АБ	1054	1153	1371	2275	3248	3306
«АБ+CaF ₂ »	1056	1157	1373	2275	3249	3307
«АБ+СаҒ ₂ » 15 мин МС*	1060	1158	1376	2277	3249	3311
«АБ+MgO»	1066	1168	1377	2280	3259	3315
«АБ+ТіО ₂ »	1067	1170	1378	2282	3257	3315

Таблица 1. Анализ положений выбранных п.п. колебаний АБ (см-1), свидетельствующий о взаимодействии компонентов в различных смесевых композициях (20 мас. % АБ).

*- композиция была дополнительно обработана в течение 15 мин в механической ступке.

По-видимому, изменение структурной стабильности АБ под действием кислородсодержащего носителя/модификатора является более важным фактором, чем дисперсность гидрида. Это хорошо демонстрируют данные по измельчению «АБ+СаF₂» в механической ступке (МС) типа СМБМ. При увеличении времени механической обработки этой композиции методом ИК-НПВО спектроскопии наблюдали рост интенсивности п.п. гидрида, свидетельствующий об увеличении степени гомогенности смеси и дисперсности гидрида при его растирании в контакте с поверхностью частиц CaF₂.



содержащих 20 мас.% АБ. Температура - 80°С. Масса АБ - 46 мг.

При этом высокочастотный сдвиг п.п. АБ составил значительно меньшие величины (табл.1), чем в случае материалов на основе оксидных носителей, что свидетельствует о более низком дестабилизирующем влиянии фторида кальция на структуру АБ. Стабильность композиции «АБ+СаF₂» подтверждают данные о кинетике выделения водорода (рис.4).

Дальнейшее исследование показало, что, действительно, перспективным способом увеличения подвижности водорода и снижения температуры разложе-

ния АБ является воздействие на его структуру различных химических модификаторов. Из рис.5 видно, что модифицирование АБ этилендиамином (образец NH₃BH₃-ЭДА, приготовлен из раствора) позволило сдвинуть температуры плавления и начала газогенерации в область низких температур. При этом методами ИК и ¹¹B,¹³C ЯМР спектроскопии было подтверждено изменение структуры, как АБ, так и ЭДА при их объединении в составе одного соединения. Аналогичная закономерность получена при использовании в качестве модификаторов хлоридов металлов и аммония.



Рис.5. Кривые ДТГ и ДТА для исходного NH_3BH_3 и NH_3BH_3 -ЭДА (а) при β =1° С/мин и (б) при β = 10°С /мин. Не, 5 мг.

Анализ продуктов разложения АБ в составе материалов на основе кислородсодержащих носителей методом ИК-НПВО спектроскопии выявил образование, помимо [NH₂BH₂]_n, соединений, содержащих бор и кислород, что связано с взаимодействием



Рис.6. Выделение водорода из физических смесей АБ с различными модификаторами при температуре внешнего нагрева 90°С.



Рис.7. Влияние диаметра трубчатого реактора (d) и соотношения поверхности образца, нагреваемой в реакторе, к его объему (S/V) на разложение композиции «AБ-Al» при температуре внешнего нагрева 90°С.

части амминборана с поверхностныфункциональными ΜИ группами носителя. Был проведен отдельный цикл работ по изучению влияния кислородсодержащих соединений бора на термолиз АБ. Установлено, что модифицирование NH₃BH₃ борной кислотой позволило уже при 90°С получить систему генерации водорода с гравиметрической плотностью по водороду - 8,4 мас.%, в то время как для исходного АБ эта величина составляет 5,2 мас.%. Также, показано, что с увеличением чистоты исходного АБ, которая достигается его перекристаллизацией для удаления примесей гидролиза NH₃BH₃ и NaBH₄ (реагент синтеза АБ), разложение АБ сдвигается в высокотемпературную область, увеличивается длительность инкубационного периода.

Другим важным фактором, влияющим на реакционные свойства АБ в составе различных материалов, является теплоемкость среды, в которой происходит разложение АБ.

Получен интересный результат (рис.6) - контакт АБ с частицами полиэтилена увеличивает показатели скорости выделения и выхода водорода, в отличие от проводящих материалов (Cu, Al, кварц). Полагаем, что выравнивание тепла по реакционному слою, достигаемое добавлением проводящих матриц, приводит к устранению локальных перегревов в условиях экзотермичного процесса дегидрирования АБ ($\Delta H = -21 \kappa Д ж/моль для$ первой стадии [7]). Это, по-видимому, снижает скорость образования и роста зародышей при топохимическом превращении АБ.

Помимо влияния состава водородгенерирующего материала, было установлена значительная роль геометрии реакционного слоя на кинетику выделения водорода. Получен важный с позиции тепло- и массопереноса результат по дегидрированию АБ в трубчатом реакторе: геометрия реакционного слоя является ключевым фактором, влияющим на скорость разложения АБ. Так, увеличение радиуса трубки реактора, ведущее, соответственно, к уменьшению соотношения поверхности образца, нагреваемой в реакторе, к его общему реакционного периода и снижению скорости выделения водорода (рис.7).

Для объяснения этого результата разрабатывается математическая модель с учётом зависимость скорости реакции от удельной поверхности раздела реагент-продукт.

Таким образом, в ходе выполненной работы выявлен ряд важных факторов, влияющих на низкотемпературную генерацию водорода из твердофазных материалов на основе NH₃BH₃: дестабилизация структуры АБ под действием химических модификаторов, а также строение и теплоемкость реакционного гидридсодержащего слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-08-04257).

Литература:

1. S.G. Shore, R.W. Parry. *The crystalline compound ammonia-borane*, *NH*₃*BH*₃. J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 6084-6085.

2. C. Frueh, R. Kellett, C. Mallery, T. Molter, W.S. Willis, C. King'ondu, S.L. Suib. *Pyrolytic decomposition of ammonia borane to boron nitride*. Inorg. Chem. 50 (2011) 783-792.

3. O.V. Komova, V.I. Simagina, N.L. Kayl, G.V. Odegova, O.V. Netskina, Y.A. Chesalov, A.M. Ozerova. *Improved low-temperature hydrogen generation from NH*₃BH₃ and TiO₂ composites pretreated with water. Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 6442-6449.

4. Н.Л. Кайль, О.В. Комова, О.В. Нецкина, Г.В. Одегова, А.М. Озерова, В.И. Симагина. Влияние *TiO*₂ на эффективность низкотемпературной генерации H₂ из твердофазных композиций на основе *NH*₃*BH*₃. Химия в интересах устойчивого развития 22 (2014) 603-611.

5. О.В. Комова, В.И. Симагина, Г.В. Одегова, Ю.А. Чесалов, О.В. Нецкина, А.М. Озерова. *Низкотемпературное разложение амминборана в присутствии диоксида титана*. Неорг. матер. 47 (2011) 1211-1216.

6. P.Wang, X.Kang. *Hydrogen-rich boron-containing materials for hydrogen storage*. Dalton Trans. 40 (2008) 5400-5413.

7. G. Wolf, J. Baumann, F.Baitalow, F.P. Hoffmann. *Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of B-N-H compounds*. Thermochim. Acta 343 (2000). 19-25.

РЕАКЦИЯ ПЕРЕИМИНИРОВАНИЯ N,N'-ДИТРЕТ-БУТИЛ-1,2-ЭТАНДИИМИНА ПРОИЗВОДНЫМИ МОЧЕВИНЫ

М.В. Чикина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

При проведении конденсации N,N'-ди*трет*-бутил-1,2-этандиимина с производными мочевины в условиях переиминирования N,N'-ди*трет*-бутил-1,2-этандииминааминами [1], взаимодействия не происходило, выделяли практически количественно исходные производные мочевины. Замена катализатора, а именно муравьиной кислоты на серную, и повышение температуры реакции привело к взаимодействию производных мочевины с ди*трет*-бутилдиимином глиоксаля. Так, например, N-октилмочевина в зависимости от условий синтеза взаимодействует с ДТБЭД с образованием двух продуктов реакции. В среде водного этанола при температуре 80 °C с мольным соотношением 1:2 образуется диоктилгликольурил с выходом 69%:



Проведение реакции в воде при температуре 60 °С приводит к образованию другой структуры – 4,5-диоктилуреидо-1-октилимидазолидин-2-он с выходом 95 %:



В случае конденсации ди*трет*-бутилдиимина глиоксаля с бензилмочевиной в различных условиях получили три продукта реакции: дибензилгликольурил, 4,5-бис(бензилуреидо)-1-бензилимидазолидин-2-он и 5-гидрокси-4-бензилуреидо-1-бензилимидазолидин-2-он.

Основными параметрами реакции, которые влияют на то, какое соединение будет

образовываться при переиминировании N,N'-ди*трет*-бутил-1,2-этандиимина бензилмочевиной, являются температура реакции и вид растворителя.

Дибензилгликольурил образуется в среде водного этанола или воде при температуре 80 °С с мольным соотношением ДТБЭД : БМ = 1 : 2÷4:



Взаимодействие N-бензилмочевины с ди*трет*-бутилдиимином глиоксаля в водной среде при температуре 60 °С протекает преимущественно с образованием 4,5-бис(бензилуреидо)-1-бензилимидазолидин-2-она:



При проведении переиминирования N,N'-ди*трет*-бутил-1,2-этандиимина бензилмочевиной в водной среде, но при температуре реакции 50 °C был получен 5-гидрокси-4-бензилуреидо-1-бензилимидазолидин-2-он с выходом 52÷55 %:



Следует отметить, что последние два продукта реакции получаются в схожих условиях. При этом очень важным моментом в образовании того или иного продукта является температура дозировки ди*трет*-бутилдиимина глиоксаля к раствору бензилмочевины. При добавлении ДТБЭД в реакционную массу сразу после остальных реагентов образуется преимущественно 4,5-дибензилуреидо-1-бензилимидазолидин-2-он, но если сначала нагреть до 40 °C, а только потом добавить ДТБЭД, то основным продуктом реакции является 5-гидрокси-4-бензилуреидо-1-бензилимидазолидин-2-он.

На селективность реакции переиминирования N,N'-ди*трет*-бутил-1,2-этандиимина бензилмочевиной значительное влияние оказывает также модуль растворителя, в котором протекает реакция.

При нитровании полученного 5-гидрокси-4-бензилуреидо-1-бензилимидазолидин-

2-она при температуре 20÷22 °C в серно-азотной смеси состава 42/58 в течение 3 ч продуктами реакции являются нитробензилпроизводные 5-гидрокси-4-бензилуреидо-1-бензилимидазолидин-2-она, при повышении температуры нитрования до 112÷124 °C и времени реакции до 11 ч исходная структура разрушается, выход нитропродуктов составляет ~ 10 %. Методом ВЭЖХ удалось установить, что образец содержит 16 % п-нитробензойной кислоты и 0,1 % CL-20.

Присутствие в продуктах нитрования 5-гидрокси-4-бензилуреидо-1бензилимидазолидин-2-она CL-20 можно объяснить тем, что при переиминировании бензилмочевиной в качестве побочного продукта образовался гексаазаизовюрцитановый каркас реакцией циклотримеризацией соответствующего диимина.

Интересно отметить, что N,N'-ди*трет*-бутил-1,2-этандиимин не взаимодействует с мочевиной с образованием структур, аналогичным алкилмочевинам. Во всех случаях выделяли смесь исходной мочевины и ди*трет*-бутилдиимина глиоксаля.

Таким образом, изучена реакция переиминирования N,N'-ди*трет*-бутил-1,2этандиимина различными аминами с образованием производных гексаазаизовюрцитана, а также показана возможность получения изовюрцитанового каркаса путем взаимодействия N,N'-ди*трет*-бутил-1,2-этандиимина с производными мочевины на примере бензилмочевины, и его нитролиз до ГАВ.

Литература:

1. Il'yasov, S.G. A novel approach to synthesis of hexaazaisowurtzitane derivatives / S.G. Il'yasov, M.V. Chikina // Tetrahedron Letters. – 2013. – V. 54. – № 15. – P. 1931–1932.

РЕАКЦИЯ КОНДЕНСАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА С 2,6,8,12-ТЕТРАЦЕТИЛ-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНОМ

Д.А. Кулагина, А.В. Шевченко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

Номенклатура производных гексаазаизовюрцитанов преимущественно представлена 2,4,6,8,10,12-производными – прекурсорами высокоэнергетических соединений. Однако в литературе встречается упоминание пентациклического соединения на основе 2,6,8,12-тетрацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана [1]. Литературных данных об условиях прохождения реакции не было опубликовано.



Рисунок 1 – Схема получения пентациклического соединения

В результате исследований нами были установлены условия прохождения реакции. Наиболее подходящим растворителем при комнатной температуре является ацетонитрил, при это допустимо его обводнение до 50%, а кислотность среды колеблется от 2 до 4. В этих условия чистота продукта достигает 96% при 100%-ном выходе.

При введении в реакцию бензиламина циклизации не наблюдается, так как преимущественно образуется продукт **A** (выход 99%). При детальном изучении реакционной массы удалось выделить продукт **Б** (менее 1%) и небольшое количество непрореагировавшего 2,6,8,12-тетрацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана, другие продукты реакции идентифицировать не удалось. Работы в этом направлении будут продолжены.



Рисунок 2 – Конденсация 2,6,8,12-тетрацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана с формальдегидом и бензиламином

Таким образом, можно предположить, что при проведении дальнейших исследований в этой области можно добиться расширения номенклатуры производных гексаазаизовюрцитанов, как в виде получения производных с линейными заместителями, так и в виде пентациклических соединений.

Литература:

1. Sun C., Zhao X. Synthesis and crystal structure of 3,5,9,11-tetraacetyl-14-oxo-1,3,5,7,9,11-hexaazapentacyclo[$5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}$]pentadecane // Journal of Chemical Crystallography. $-2006. - N_{2} 4. - P. 255-258.$

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 4-ГИДРОКСИТРИАЗОЛАМА

А.Э. Паромов, И.А. Щурова, С.В. Сысолятин, Д.А. Кулагина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

Как известно, бензодиазепины – класс психоактивных веществ со снотворным, седативным, анксиолитическим (уменьшение тревожности), миорелаксирующим и противосудорожным эффектами. Действие бензодиазепинов связано с воздействием на рецепторы ГАМК (гамма-аминомасляной кислоты). [1] Большинство их являются транквилизаторами, некоторые используются как снотворные средства. Одним из представителей класса бензодиазепинов является триазолам (8-хлор-6-(2-хлорфенил)-1-метил-4H-[1,2,4]триазоло[4,3-а][1,4]бензодиазепин) (1). По строению триазолам близок к алпразоламу, однако обладает выраженным снотворным эффектом и в этом отношении

близок к нитразепаму, в то время как алпразолам по спектру действия более близок к транквилизаторам. Дневная сонливость и другие побочные явления менее выражены, чем при приёме нитразепама.

Триазолам достаточно быстро метаболизируется печенью и выводится из организма человека (время полувыведения $T_{1/2}$ составляет около 2-3 часов). Основным метаболитом является α -гидрокситриазолам (8-хлор-6-(2-хлорфенил)-4H-[1,2,4]триазоло[4,3-а] [1,4]бензодиазепин-1-метанол) (2) (70% в моче в виде глюкуронида, $T_{1/2} = 3,9$ ч, Tmax = 1,3 ч), также образуется незначительное количество 4-гидрокситриазолама (8-хлор-6-(2-хлорфенил)-1-метил-4H-[1,2,4]триазоло[4,3-а][1,4]бензодиазепин-4-ол) (3) (10,3 % в моче в виде глюкуронида, $T_{1/2} = 3,8$ ч., Tmax = 2,5 ч). [2] Действует триазолам менее продолжительно, чем нитразепам.

На рисунке 1 представлена упрощенная схема метаболизма триазолама.



Рисунок 1 – Превращение триазолама в организме

Для обнаружения триазолама в организме человека по его метаболитам требуется получение соответствующих образцов. Данная работа посвящена химическому способу получения 4-гидрокситриазолама.

В литературе имеется мало сведений относительно синтеза 4-гидрокситриазолама. Так, искомое соединение может быть получено при окислении триазолама молекулярным кислородом (O_2) в смеси третбутанола (ТБ), тетрагидрофурана (ТГФ), диметоксиэтана (ДМЭ) и диметилформамида (ДМФА) в присутствие триэтилфосфита (ТЭФ). Реакцию проводят в атмосфере азота при пониженной температуре (выход 74 %) [3].



Однако, этот метод трудоемок. Нами предложена иная схема синтеза 4-гидрокситриазолама. Несмотря на наличие трех стадий, этот способ характеризуется простотой исполнения и протекает с приемлемыми выходами:



На первом этапе происходит окисление триазолама метахлорпербензойной кислотой (МХПБК). Нами показано, что выход целевого оксида (4) в большой степени зависит от используемого растворителя.

Так, окисление в этаноле при комнатной температуре по аналогии с окислением алпразолама, как описано в литературе [4], приводит к образованию желаемого 8-хлор-6-(2-хлорфенил)-1-метил-4H-бензо[1,2,4]триазоло[4,3-а][1,4]диазепин-5-оксида (4) в минорных количествах.

Установлено, что окисление триазолама в хлористом метилене даёт целевой 8-хлор-6-(2-хлорфенил)-1-метил-4Н-бензо[1,2,4]триазоло[4,3-а][1,4]диазепин-5-оксид (4) в качестве основного продукта. При этом оптимальным временем синтеза является 4,5 часа, а оптимальной температурой 25 °C (выход 53 %).

Экстракцию продукта лучше всего проводить из упаренной досуха реакционной массы 4М соляной кислотой. Кислота низкой концентрации плохо удерживает данный оксид. Полученный кислый экстракт далее нейтрализовали и экстрагировали продукт хлористым метиленом.

Следующая стадия заключается в получении 4-ацетокси-8-хлор-1-метил-6фенил-s-триазоло[4,3-а][1,4]бензодиазепина (5). Для этого провели оптимизацию процесса взаимодействия 8-хлор-6-(2-хлорфенил)-1-метил-4H-бензо[1,2,4]триазоло[4,3а][1,4]диазепин-5-оксида с уксусным ангидридом (УА). Было исследовано влияние температуры и продолжительности процесса на выход целевого соединения. Установлено, что оптимальной температурой синтеза является 110 °С, а оптимальным временем синтеза - 3,5 часа (выход 98 %). Процесс контролировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

На рисунке 2 приведена хроматограмма реакционной смеси ацилирования.



Рисунок 2 – Ацилирование 8-хлор-6-(2-хлорфенил)-1-метил-4H-бензо[1,2,4] триазоло[4,3-а][1,4]диазепин-5-оксида

Завершающей стадией синтеза является гидролиз 4-ацетокси-8-хлор-1-метил-6-фенил-s-триазоло[4,3-а][1,4]бензодиазепина (5) до 4-гидрокситриазолама. Нами показано, что гидролиз в кислой среде сопровождается разложением исходного ацетоксипроизводного. Поэтому ацильное производное обрабатывали раствором гидроксида натрия (NaOH) в водном этаноле при пониженной температуре (0 – 5 °C). Определено, что процесс завершается за 30 минут. Перед началом процесса массу необходимо обработать карбонатом калия для удаления остатков уксусного ангидрида (выход 92 %). Указанный способ позволяет получать 4-гидрокситриазолам с содержанием основного вещества выше 98%.

Таким образом, разработан способ получения 4-гидрокситриазолама на основе триазолама с суммарным выходом 50%, позволяющий получать продукт высокого качества.

Литература:

1. McKernan RM; Rosahl TW, Reynolds DS et al. (Jun). Sedative but not anxiolytic properties of benzodiazepines are mediated by the GABA(A) receptor alpha1 subtype / Nature Neuroscience. $-2000. - N_{2} 3$ (6). -P. 587-92.

2. Fraser A.D. Urinary Screening for Alprazolam, Triazolam and their Metabolites with the EMIT d.a.u. Benzodiazepine Metabolite Assay / Journal of Analytical Toxicology. -1987. - Vol. 11. - P. 263-266.

3. Martin Gall, B. V. Kamdar, and R. J. Collins Pharmacology of Some Metabolites of Triazolam, Alprazolam, and Diazepam Prepared by a Simple, One-Step Oxidation of Benzodiazepines / Journal of Medicinal Chemistry.– 1978.– Vol. 21.– №. 12. P. 1290-4.

4. Патент – Германия. – DE 2221790 A1.– Boling Hester Jun Jackson. Neue 6-Phenyl-s-triazolobenzodiazepinderivate und Verfahren zur Herstellung derselben. – 1972.

5. Z.J. Vejdelek, J. Metys, M. Protiva Benzocycloheptenes and heterocyclic analogs as potential drugs. XVII. S-Substituted derivatives of 8-chloro-6-(2-chlorophenyl)-1-mercaptomethyl-4H-s-triazolo[4,3-a]-1,4-benzodiazepine; Synthesis and pharmacology / Collect. Czech. Chem. Com-mun. – 1983. – Vol. 48. – N_{2} . 1. – P. 123 – 136.

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРАТА ТРЕТ-БУТИЛМОЧЕВИНЫ

В.А. Ермошина, Д.С. Ильясов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск e-mail: ipcet@mail.ru

Данное исследование посвящено реакциям взаимодействия алкилмочевин с азотной кислотой с целью дальнейшего получения нитро- и динитроалкилмочевин. Исследование проводили на примере трет-бутилмочевины (ТБМ).

ТБМ была получена из трет-бутилмочевинной соли нитромочевины по методике описанной ранее [1]. Далее соль растворяли в воде и выдерживали один час на магнитной мешалке при температуре 60 °C, затем при охлаждении до 5 °C наблюдалось выпадение осадка ТБМ, который в дальнейшем отделяли от воды методом фильтрации.

Выход целевого продукта составил 51%, температура плавления 181°С (лит. 184°С).

В дальнейшем предполагается исследование реакции нитрования трет-бутилмочевины до нитро- и динитротретбутилмочевины. Исследования нитрования планируем вести по методике нитрования мочевины [2].

На первой стадии получали нитрат трет-бутилмочевины, синтез которого протекает по следующей схеме:



Рисунок 1 – Схема синтеза получения нитрата трет-бутилмочевины

Сведения по синтезу этого соединения в литературе отсутствуют.

Для получения нитрата трет-бутилмочевины, к водному раствору ТБМ приливали азотную кислоту (АК). Реакционную массу нагревали до 60 °С, после полного растворения продукта раствор охлаждали до 5 °С. Происходило выпадение осадка в течение 20-30 мин. Осадок отделяли от растворителя методом фильтрации.

Выход целевого продукта составил 60 %, температура плавления 127 °С. Синтезируемое вещество получилось в виде порошка. Соль устойчива к действию атмосферной влаги и длительное время остается сыпучим порошком.

ИК-спектр нитрата трет-бутилмочевины представлен на рисунке 2.

В таблице 1 приведены характеристические полосы колебаний ИК-спектра нитрата трет-бутилмочевины.

Наименование	Нитрат ТБМ
Характеристический дублет –С(СН ₃) ₃	1387,1361
-C–N	1289,1216
-O=C-	1694
Валентные колебания – NH2	3300,3223
Колебания нитратной группы –NO ₃ -	1448

Таблица 1. ИК-спектр нитрата ТБМ



Рисунок 2 - ИК-спектр нитрата трет-бутилмочевины

На ИК-спектре образца нитрата ТБМ присутствуют пики на 1289 см⁻¹ и 1216 см⁻¹, характеризующие наличие группы –С–N. Полосы поглощения на 3300 см⁻¹ и 3223 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям аминогруппы, а так же деформационные колебания на 1614 см⁻¹. Полоса поглощения 1694 см⁻¹ относится к колебаниям двойной связи –O=C. На наличие нитратной группы указывает полоса поглощения находящаяся на 1448 см⁻¹. Также присутствует характеристический дублет для трет-бутильной группы 1387 см⁻¹, 1361 см⁻¹.

Таким образом, представлен способ синтеза нитрата трет-бутилмочевины, структура которого подтверждена ИК-спектроскопией.

Литература:

1. Ильясов Д.С. Разработка метода получения производных алкилмочевины / Д.С. Ильясов, С.Г. Ильясов // Ползуновский вестник – 2015. – №4. – С. 126-130.

2. Лобанова А.А. Химия нитропроизводных мочевины Ī Синтез N,N' – динитромочевины / А.А. Лобанова, Р.Р. Сатаев, Н.И. Попов, С.Г. Ильясов // Журнал органической химии – 2000. – №2. – С.188-198.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ N,N-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-1,2-ЭТАНДИИМИНА В РЕАКЦИИ ПЕРЕИМИНИРОВАНИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ АМИНАМИ

А.В. Рыбалева, С.Г. Ильясов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

Реакция переиминирования производных дииминглиоксаля с различными аминами, является перспективным направлением исследования. Однако это направление не достаточно изучено.

Было решено исследовать реакцию взаимодействия N,N-ди-трет-бутил-1,2этандиимина с бензиламином, а также посмотреть взаимодействие с неиспользуемыми ранее аминами, а именно гексадециламин и изобутиламин.

Исходный диимин был получен из трет-бутиламина, с помощью водного глиоксаля, реакция образования представлена на схеме [1]:



Дальнейшим этапом было получение гексабензилгексаазаизовюрцитана. Для получения которого растворяли N,N-ди-трет-бутил-1,2-этандиимин в водном ацетонитриле, с добавлением катализатора и бензиламина:



Далее было проведено исследование, влияние катализатора, на выход. Результаты полученные в ходе анализа представлены в таблице 1.

Nº	Кол-во муравьиной к-ты (85%), г	Выход, %
1	0,0153	0,7
2	0,0459	12,9
3	0,0765	19,2
4	0,6063	29,6
5	1,2126	42,8
6	1,3338	50,3
7	1,3945	38,7
8	1,4551	32,7
9	1,5764	28,3
10	1,8189	7,5

Таблица 1. Влияние катализатора на выход продукта, при мольном соотношении ди*трет*-бутил-1,2-этандиимина к бензиламину – 1:2

Также производился опыт без катализатора, реакция не пошла. График влияние катализатора на выход представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Влияние катализатора на выход продукта, при мольном соотношении дитрет-бутил-1,2-этандиимина к бензиламину – 1:2.

Данные в таблицы 1 свидетельствуют, что наилучшие показатели наблюдаются в опыте № 6. Образование изовюрцитана подтверждено ик-спектором.

В результате взаимодействия N,N-ди-трет-бутил-1,2-этандиимина, с гексадециламином (в водно-спиртовом растворе с добавлением катализатора), привело к образованию ди-гексадецил-1,2-этандиимина:



В литературе сведение о синтезе данного диимина отсутствуют.

При исследовании взаимодействия гексадециламина с глиоксалем, диимин не обнаружен, при соотношении 1:1, 2:1, 4:1 был получен, предположительно, тетра-гексадециламин этана, а при соотношении 1:1,6 2,3,5,6-тетрагидроксиморфалин-4-гексадециламин.

Взаимодействие N,N-ди-трет-бутил-этандиимина с изобутиламином, привело к образованию диимина:



Данные о получении данного диимина в литературе отсутствуют.

В результате проведенных исследований была найдена оптимальная концентрация катализатора, в реакции переиминирования N,N-ди-трет-бутил-1,2-этандиимин и бензиламин. А также получен ди-гексадецил-1,2-этандиимин и ди-изобутил-1,2-этандиимин

Литература:

1. Чикина М.В. Способы получения 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло-[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана с многократным зацикловыванием маточного раствора / М.В. Чикина, С.Г. Ильясов // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 36–39.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ [1,2,5]-ОКСОДИАЗОЛО-[3,4-Е][1,2,3,4] ТЕТРАЗИН-4,6-ДИ-N-ОКСИДА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Н.И Люкшенко, Д.И. Колено В.С., Кормачева, А.П. Вандель

AO «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», г. Бийск e-mail: post@frpc.secna.ru, Internet: http://www.frpc.risp.ru

Развитие энергоемких композиций (твердых ракетных топлив и взрывчатых составов) требует постоянного поиска новых энергетических конденсированных систем, расширения и обновления сырьевой базы, создания производств веществ, более мощных, чем штатные.

Из ряда циклических тетразин-ди-N-оксидов – наиболее эффективных компонентов для высокоэнергетических композиций – одним из первых был синтезирован [1,2,5] оксадиазоло[3,4-е]-[1,2,3,4]тетразин-4,6-ди-N-оксида (ФТДО) – мощное BB с высокой детонационной способностью и высокой чувствительностью к внешним механическим воздействиям, что ставит его в один ряд с такими инициирующими взрывчатыми веществами, как азид свинца. Структурная формула [1,2,5]-оксодиазоло-[3,4-е][1,2,3,4] тетразин-4,6-ди-N-оксид (продукт ФТДО):



Молекула соединения – уникальная, безводородная система с двумя конденсированными между собой энергоемкими гетероциклами – обеспечивает ФТДО высокую энтальпию образования. Следовательно, ракетные твердые топлива на его основе будут обладать экологической чистотой продуктов сгорания (отсутствие AI₂O₃, HCI, HF), оптической прозрачностью факела заряда и высокой скоростью горения.

Однако высокая чувствительность к механическим воздействиям, низкая термическая стойкость, неустойчивость горения (переход во взрыв и детонацию), высокая химическая активность в смесях, вплоть до несовместимости, склонность к образованию молекулярных комплексов с соединениями различных классов ограничивают широкое применение ФТДО и требуют приемлемого решения.

Несмотря на высокий интерес к свойствам ФТДО его термостойкость остается мало изученной, и на сегодняшней день этот вопрос является наиболее актуальным. В настоящее время технология получения ФТДО, внедренная на базе АО «ФНПЦ «Алтай», имеет ряд недостатков, что ведет к большим потерям продукта на стадии его выделения из реакционной массы, а полученный продукт не соответствует требованиям нормативной документации.

Метод выделения ФТДО из реакционной массы основан на образовании бензольного комплекса.

Известно [1], что π-электронная система ароматического кольца за счет обедненной электронной плотности тетразиндиоксидного цикла ФТДО образует комплексы с переносом заряда молярного состава 1:1.

Система	Температура плавления (запаянный капиляр), °С	Температура начала интенсивного разложения, °С
ФТДО	112113	146
ФТДО-бензол	8486	142
ФТДО-толуол	4850	140
ФТДО-о-ксилол	6163	132
ФТДО-нитробензол	2728	142

Таблица 1. Растворимость ФТДО при 20 °С

Однако бензольные растворы, выделенные по внедренной на данный момент технологии, нестабильны после экстракции в результате взаимодействия ФТДО с примесями, а перевод из органической фазы в водный раствор и наоборот приводит к большим потерям целевого продукта.

Правильный выбор органических растворителей для выделения (экстракции) целевого продукта из реакционной массы при получении ФТДО невозможен без знаний о поведении ФТДО в органических растворителях различной природы.

Из литературы известно, что растворимость ФТДО при 20 °С варьируется от 0,01...0,1% в неполярных растворителях (гексан, тетрахлорметан) до 50...70 % в полярных соединениях (ДМСО, спирт, вода и т.д.) (таблица 2). За счет характерной окраски соединения
его растворы имеют желтый или оранжевый цвет, и его изменения часто указывают на взаимодействие со средой, в которой растворен продукт.

Растворитель	Растворимость, % масс.
Дихлорэтан	18
Метиленхлорид	25
Тетрахлорметан	17
Хлороформ	23
Бензол	15
Толуол	13

Таблица 2. Растворимость ФТДО при 20 °С

Чтобы разработать метод выделения (экстракции) ФТДО мы изучили стабильность продукта в различных растворителях, в первую очередь, в апротонных. Это химические соединения нейтрального характера, практически не способные ни отдавать, ни присоединять протоны вследствие того, что молекула апротонного растворителя не ионизирована.

Экспериментальная часть

Анализ УФ-спектров ФТДО в неполярных растворителях (метиленхлориде, хлороформе и дихлорэтане) показал, что УФ-спектр соединения имеет сигналы при длине волны λ =310 нм (связь C=N) и λ = 388 нм (C-O координационная). Для растворов ФТДО установлено, что при λ =388 нм поглощение света подчиняется закону Ламберта-Бугера-Бэра, перекрывание с поглощением возможных примесей и исходных веществ его синтеза отсутствует. Поэтому изменения, происходящие в растворах ФТДО, удобно наблюдать с помощью УФ-спектрофотометрии.

В термостатирующую ячейку помещали 100 мл исследуемого растворителя, вносили навеску массой 0,156 г (1 моль) при интенсивном перемешивании. Сразу же после растворения отбирали 1 мл жидкости, разбавляли в мерной колбе на 100 мл.

Оптическую плотность раствора, измеренную при λ 388 нм, принимали за D0. Через определенные промежутки времени отбирали аликвоту 1 мл, разбавляли до 100 мл в мерной колбе и получали значение Dτ. Одновременно записывали весь УФ-спектр для оценки изменения его в целом на приборе Thermo Scientific Evolution 600 при $\lambda = 250...450$ нм. В экспериментах использовали цеховые партии [1,2,5]-оксодиазоло-[3,4-е][1,2,3,4]тетразин-4,6-ди-N-оксида без дополнительной очистки.

Учитывая растворимость ФТДО в метиленхлориде, хлороформе и дихлорэтане (таблица 3), наблюдали поведение продукта при разных температурах.

Deembonymeany	Усл	Изменения УФ-	
Гастворители	Температура,°С	Время, ч	спектра раствора
Дихлорэтан	60	8	Есть
Мотилонулорил	60	96	Не обнаружены,
метиленхлорид	80	48	малозаметны
Хлороформ	60,80	96, 48	Не обнаружены
Бензол	60	3	Есть
Толуол	60	3	Есть

Таблица 3. Результаты УФ-спектрофотометрического наблюдения за растворами ФТДО в органических растворителях при $\lambda = 388$ нм

В хлороформе признаки разложения отсутствуют даже при повышенных температурах, в метиленхлориде при 60 °C разложение не наблюдалось при термостатировании в течение 4 сут, при 80 °C после 2 сут изменения малозаметны и при дальнейшей выдержке в течение 4 сут ярко выраженных изменений в спектре нет. В дихлорэтане признаки разложения ФТДО появляются уже после 8 ч выдержки.

У соединений, содержащих ароматическое кольцо, при 20 °С не отмечено изменений спектра в течение нескольких часов, убыль вещества становится заметной уже через 3–4 сут. С повышением температуры распад исходного соединения увеличивается.

Учитывая полученные нами результаты, рассмотрено поведение ФТДО (с содержанием основного вещества менее 97%) в смеси растворителей метиленхлорид -хлороформ (таблица 4).

Время, нед.	λ, нм	Оптическая плотность	Концентрация, г/л
1		0,299	21,48
2		0,295	21,19
3		0,300	21,55
4		0,289	21,10
5		0,288	20,69
6	250 450	0,300	21,55
7	230430	0,300	21,55
8		0,291	20,9
9		0,301	21,6
10		0,305	21,9
11		0,284	20,4
12		0,301	21,6

Таблица 4. Результаты УФ-спектрофотометрического наблюдения за растворами ФТДО в смеси хлористый метилен-хлороформ при λ = 388 нм

Выводы:

1. Исследование ФТДО цеховых партий без дополнительной очистки в различных растворителях показало, что продукт стабилен в смеси растворителей метиленхлорид: хлороформ.

2. Выявлена нестабильность бензольных растворов в результате взаимодействия ФТДО с примесями.

3. Предложен способ выделения (экстракции) продукта из реакционной массы из смеси метиленхлорид-хлороформ.

Литература:

1. Зеленов В. П., Лобанова А.А., Гудкова Н.И. и др.// Тезисы Всероссийской конференции. – Черноголовка. – 2002. – С.91

2. Фрумкин А.Е., Чураков А.М., Стреленко Ю.А.// Изв. Акад. наук. Сер. хим. – 2000. – № 3. – С. 480.

3. Островский В.А., Г.И. Колдобский// Российский химический журнал. – 1997. – **2**(1). – С. 84.

Целый ряд причин (от обычной графомании до стремления улучшить своё общественное положение) побуждает человека писать и публиковать свои научные работы. Л. Солимар [1]*

ПРОСТАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ НАКОПЛЕНИЯ ДИНИТРАМИДА ПРИ ЕГО ПОЛУЧЕНИИ СУЛЬФАМАТНЫМ СПОСОБОМ В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

А.П. Вандель, К.Н. Карпеченко, Е.А. Комарова, В.С. Кормачева, С.В. Лайлов, А.В. Сологубов

АО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», г. Бийск e-mail: wap211@yandex.ru

1. Кинетическая модель периодического процесса

Проведение химических процессов, осложненных фазовым переносом реагентов

(например, растворением) или, вообще, ограниченной скоростью доставки их в зону реакции – достаточно распространенное явление. Если интересующий нас продукт является конечным в последовательности реакций, увеличение времени поступления реагента приведет лишь к увеличению продолжительности техпроцесса, тогда как, если в доступных условиях продукт не только образуется, но и разрушается, то, оно, очевидно, вызовет и потерю в выходе.

Для упрощения дальнейших рассуждений будем считать растворимость реагента бесконечной (некоторые особенности процесса, когда концентрация реагента лимитируется его растворимостью и скоростью растворения, рассмотрены в [2]).

Попробуем построить примитивную кинетическую модель системы с ограниченной скоростью подачи исходного реагента и проанализируем ее применимость на примере синтеза динитрамида (ДНА) нитрованием сульфаматов серно-азотной нитрующей смесью [3] в периодическом процессе. Высокая скорость и большой тепловой эффект реакции нитрования требуют проводить загрузку сульфамата, ориентируясь на температуру в системе (обычно не выше -30 °C), что ограничивает скорость его дозировки.

Будем считать, что все химические реакции, протекающие в системе, необратимы и первого порядка по «ключевым» компонентам (т.е., в нашем примере – сульфамату, ДНА и полупродуктам на пути получения последнего), стехиометрические коэффициенты которых во всех уравнениях реакций равны единице, и изменениями объема системы можно пренебречь.

$$H_2NSO_3^- + HNO_3/H_2SO_4 \xrightarrow{k_1} \to \dots \xrightarrow{k_i} \to \dots \xrightarrow{k_{n-1}} \to N(NO_2)_2^- \xrightarrow{k_n} \to \dots$$

Обозначим:

 τ_0 – время загрузки реагента, $k_1, k_2, ..., k_n$ – кажущиеся кинетические константы (коэффициенты) скоростей соответствующих реакций (последняя из них – реакция распада продукта), A_0 – максимально-достижимая концентрация исходного реагента (каковая образовалась бы, если бы не происходило химических превращений), A_i – текущая концентрация *i*-того реагента, причем индекс 1 относится к исходному.

Понятно, что $k_1, k_2, ..., k_n$ не являются истинными константами, т.к. зависят от концентраций «фоновых» (например, нитрующего) реагентов. Как правило, эти реагенты берутся в большом избытке, поэтому их концентрации считаются практически неизменными. Ниже (п.3) мы покажем, что для процесса получения ДНА такое предположение не выполняется.

Введя переменные $\theta = \tau/\tau_0$, $\kappa_i = k_i \tau_0$, $\alpha_i = A_i/A_0$ (т.е., α_i – текущий выход *i*-того продукта), получим уравнения для скоростей реакций в безразмерном виде:

$$\frac{d\alpha_1}{d\theta} = \begin{cases} 1 - \kappa_1 \alpha_1, \, \theta \le 1 \\ -\kappa_1 \alpha_1, \, \theta \ge 1 \end{cases}$$
(1-1)

$$\frac{d\alpha_2}{d\theta} = \kappa_1 \alpha_1 - \kappa_2 \alpha_2 \tag{1-2}$$

...

•••

...

$$\frac{d\alpha_n}{d\theta} = \kappa_{n-1} \alpha_{n-1} - \kappa_n \alpha_n \tag{1-n}$$

Решение этой цепочки уравнений, удовлетворяющее начальному условию $\alpha_i = 0$ при $\theta = 0$ для всех i – цепочка функций (2) [4]:

$$\alpha_{1} = \begin{cases} \frac{(1-e^{-\kappa_{1}\theta})}{\kappa_{1}}, \theta \leq 1 \\ \frac{(e^{\kappa_{1}}-1)e^{-\kappa_{1}\theta}}{\kappa_{1}}, \theta \geq 1 \end{cases}$$
(2-1)

$$\alpha_2 = \exp(-\kappa_2 \theta) \int_{0}^{\theta} \kappa_1 \alpha_1 e^{\kappa_2 t} dt$$
(2-2)

...

$$\alpha_{n} = \exp(-\kappa_{n}\theta) \int_{0}^{\theta} \kappa_{n-1} \alpha_{n-1} e^{\kappa_{n} t} dt$$
(2-n)

Выбор числа учитываемых стадий должен определяться разумным компромиссом между стремлением к точности описания и доступным количеством экспериментальной информации.

Будем для простоты считать одностадийным (хотя, в случае синтеза ДНА стадий, как минимум, две) процесс образования интересующего нас полупродукта (в дальнейшем, «продукта»). Т. о., k_1 – константа образования, а k_2 – константа распада (разложения).

Тогда, после подстановки в (2-2) выражения α_1 из (2-1), имеем

$$\alpha_{2}^{=} \begin{cases} \frac{1-e^{-\kappa_{2}\theta}}{\kappa_{2}} - \frac{e^{-\kappa_{1}\theta}-e^{-\kappa_{2}\theta}}{\kappa_{2}-\kappa_{1}}, \ \theta \leq 1 \\ \frac{e^{-\kappa_{2}\theta}}{\kappa_{1}-\kappa_{2}} \left(\frac{\kappa_{1}(e^{\kappa_{2}}-1)}{\kappa_{2}} - (e^{\kappa_{1}}-1)e^{-(\kappa_{1}-\kappa_{2}})\theta} \right), \ \theta \geq 1 \end{cases}$$
(3)

Параллельно протекающие реакции, в которых участвует исходный реактив, можно учесть заменой в (3) κ_1 на κ' (сумму констант его расходования) и введением множителя κ_1/κ' :

$$\alpha_{2} = \begin{cases} -\frac{\kappa_{1}}{\kappa'} \left(\frac{1 - e^{-\kappa_{2}\theta}}{\kappa_{2}} - \frac{e^{-\kappa'\theta} - e^{-\kappa_{2}\theta}}{\kappa_{2} - \kappa'} \right), \theta \leq 1 \\ -\frac{e^{-\kappa_{2}\theta}}{\kappa' - \kappa_{2}} \frac{\kappa_{1}}{\kappa'} \left(\frac{\kappa'(e^{\kappa_{2}} - 1)}{\kappa_{2}} - (e^{\kappa'} - 1)e^{-(\kappa' - \kappa_{2})\theta} \right), \theta \geq 1. \end{cases}$$

Интересно, что в случае $\kappa_1 > \kappa_2$ функция α_2 при $\theta \to \infty$ асимптотически пропорциональна $\exp(-\kappa_2\theta)$, и наоборот, $\exp(-\kappa_1\theta)$, когда $\kappa_2 > \kappa_1$.

Как нетрудно убедиться, при

$$\theta(\max) = \frac{\ln[(e^{\kappa_1} - 1)/(e^{\kappa_2} - 1)]}{\kappa_1 - \kappa_2}$$
(4)

α, достигает максимума, равного

$$\alpha_{2\max} = \frac{1}{\kappa_{2}} \left(\frac{\frac{\kappa_{1}}{\kappa_{2}}}{\frac{(e^{\kappa_{2}} - 1)^{\kappa_{1} - \kappa_{2}}}{\frac{\kappa_{2}}{(e^{\kappa_{1}} - 1)^{\kappa_{1} - \kappa_{2}}}}} \right)$$
(5)

При
 $\kappa_{_1},\kappa_{_2}$ ${\rightarrow}0$ максимальный выход зависит только от отношения констант

$$\alpha_{2\max} = \left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1}\right)^{-\kappa_2} = \left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1}\right)^{-1} = \left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1}\right)^{-1}$$
(6)

а реальное время его достижения с уменьшением длительности дозировки стремится к пределу, обратно пропорциональному константам [5]:

$$\tau(\max) = \frac{\ln k_1 / k_2}{k_1 - k_2} = \frac{\ln k_1 / k_2}{k_2 (k_1 / k_2 - 1)} = \frac{\ln k_1 / k_2}{k_1 (1 - k_2 / k_1)}$$
(7)

2. Кривые накопления продукта в периодическом процессе

Качественно очевидный вывод об уменьшении выхода с ростом времени загрузки иллюстрируется рис. 1а, при этом момент достижения максимального выхода становится все ближе к окончанию ее. При $\kappa_1 < 1$ уменьшение констант образования и разложения (при постоянном отношении κ_1/κ_2) смещает положение максимума выхода в сторону больших θ , незначительно изменяя его величину и реальное время достижения (рис.16, 2).



а Рис. 1. Кривые выхода продукта при разной продолжительности загрузки (пропорциональной значениям кинетических коэффициентов) и к1/к2=4. Масштаб временной оси на рис. 1а растянут пропорционально значению τ0. Цифры у кривых – значения к1.

Рис. 2 иллюстрирует зависимость максимального выхода от κ_1 , κ_2 и их отношения, определяемую выражениями (5), (6) и (6'). Как видно, при $\kappa_1 < 1$ с хорошей точностью α_{2max} определяется исключительно значением κ_1 / κ_2 .



Рис. 2. Зависимость максимального выхода продукта от безразмерных констант образования (а) и разложения (б). Цифры у кривых – значения к_//к₂.

Зависимость кинетики именно от произведения $k_i \tau_0$ вызывает любопытный, но почти очевидный вывод: компенсировать негативное действие на выход большой длительности загрузки можно, уменьшив константы скорости образования и разложения, например, путем понижения температуры. Обратно, если загрузить исходные очень быстро (чтобы выполнялось условие κ_1 ,<1, а лучше – κ_1 , <<1) можно проводить процесс с максимальной скоростью, ограничиваемой лишь соображениями достаточности теплообмена.

3. Сравнение с экспериментом

Эффективные значения констант скоростей можно оценить, подгоняя теоретический график периодического процесса (рис. 1) к экспериментальному. Задачу можно упростить, определив одну из них независимым методом (удобнее – константу разложения из данных по распаду АДНА в нитромассе).

Однако, если взять значения k_2 , полученные таким образом, и реальные времена загрузки, можно воспроизвести только восходящую ветвь кривой выхода продукта. Добиться совпадения расчетных и экспериментальных α_2 в ниспадающей части удается, лишь приняв, что k_1 и k_2 за время реакции уменьшаются на порядок (рис. 3).



Рис. 3. а – Экспериментальная (1) и расчетные для значений безразмерных констант к1/к2= 3,2/0,8 (2), 0,85/0,22 (3), 0,4/0,12 (4), и 0,23/0,09 (5) кривые накопления ДНА при нитро- вании. Условия опыта: температура –30 ОС, время дозировки 6 мин; б – зависимость от времени значений к1 и к2, описывающих экспериментальную кри- вую накопления ДНА.

Интересно, что отношение констант с течением времени (увеличением конверсии) падает.

Попытаемся связать величины коэффициентов с составом реакционной массы. Для анализа (методология его предложена А.А. Лобановой и А.Л. Лекомцевым) классифи-

цируем кислоты как «сильные» – серная по первой ступени, азотная и динитрамид – и «слабые» – серная по второй ступени. Расчет аналитических концентраций компонентов (табл. 1) показывает, что, хотя общая концентрация свободных кислот растет, концентрация сильных кислот в ходе нитрования уменьшается на 11 % (приблизительно на 1г-э/кг).

70/30	г-э/кг		
компонент	начало	конец*	
NO ₃	7,515971	5,385186	
SO ₄ ^{2–} (I ступень)	2,525051	2,525051	
SO ₄ ²⁻ (II ступень)	2,525051	2,525051	
H ₂ O (моль)	2,063134	2,063134	
NH4 ⁺	0,908636	0,908636	
ДНА	-	1,065389	
H^+	11,65744	12,72929	
Н ⁺ (-слабые)	9,132386	8,06699	

Таблица 1. Кислотный состав реакционной массы в начале и конце нитрования (расчет на 1 кг реакционной массы)

*при 100 % конверсии реагента без учета разложения ДНА

Падение кажущейся константы разложения на порядок трудно объяснить, если считать ее пропорциональной концентрации ионов лиония, поскольку последняя едва ли уменьшается столь резко при незначительном понижении концентраций кислот. Поэтому достаточно правдоподобным выглядит тезис о ведущей роли в обоих процессах иона нитрония (и/или других нитрующих агентов и, вообще, кислот Льюиса) как определяющего нитрующую активность системы и участвующего в реакции разложения динитрамида через образование малоустойчивого продукта «избыточного нитрования» – О-изомера тринитроазота (или соответствующих аналогов, образующихся при атаке мощным электрофилом одного из атомов кислорода нитрогрупп). По результатам квантовомеханических расчетов, это вещество быстро распадается на закись азота и элементы азотного ангидрида – ионы нитрония и нитрата [6]:



или, в общем виде



В дальнейших исследованиях мы постараемся подтвердить предположение о резком падении активности нитрующей смеси с помощью т.н. индикаторов нитрующей активности.

Заключение

Анализ процесса получения нестойкого в реакционной массе продукта на основе упрощенной кинетической модели, учитывающей ограниченность скорости подачи реагента, показывает, что объяснить зависимость выхода от времени можно, лишь в предположении о резком уменьшении при протекании реакции кажущихся значений кинетических коэффициентов образования и разложения.

Литература:

1. Solymar L., – The Motivation and Technique of Writing Scientific Contributions, Proceedings of the IEEE, 1963, 51, (5), 628–9 (*перевод: Конобеев Ю. и др. – Физики шутят, М.: Мир, 1966г.)

2. Вандель А.П., – Простая модель динамики накопления аминонитрозофуразана при окислении диаминофуразана, Ползуновский вестник, 2014, № 4, том 2, 75-79

3. Langlet A., Oestmark H., Wingborg N., – Method of Preparing Dinitramidic Acid and Salts Thereof, PCT Int. Appl., WO 97/06099 (1997), ICl⁶ C01B 21/082, C06B 25/00, 25/10, 41/00

4. *Камке* Э., – Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям, М.: Наука, 1976, – 576 с.

5. *Никольский Б.П. и др.* (ред), Справочник химика, т. **3**, Л.: Химия, 1965, – 1008 с.

6. Стреленко Ю.А., Иоффе С.Л. – Частное сообщение, февраль 2010г.;

Лобанова А.А. и др., – К вопросу о возможности получения тринитроазота (тринитрамида), докл. Всероссийск. конф. «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем», посвященная 100-летию со дня рождения С.С. Новикова («Нитро-100»), М., 2009 г.;

Rahm M., Dvinskikh S.V., Furo I., Brink T. – Experimental Detection of Trinitramide, N(NO₂)₂, Angew. Chem. Int. Ed., 2011, **50**, 1145–1148, DOI: 10.1002/anie.201007047

ТЕСТИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕБЕНЗИЛИРОВАНИЯ

А.А. Арбагозова, В.В. Малыхин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск e-mail: admin@ipcet.ru

В области химии высокоэнергетических материалов в последнее десятилетие большое внимание уделяется изучению свойств и поиску эффективных методов синтеза 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (HNIW, CL-20, ГАВ) – мощного взрывчатого соединения [1].

Широкое применение ГАВ сдерживается из-за высокой стоимости и сложности промышленного метода синтеза. Один из известных методов синтеза ГАВ представлен на следующей схеме [2,3]:



В настоящий момент методы синтеза полициклического каркаса, равно как и методы нитрования ДФТА [3,4] изучены достаточно хорошо, и их применение не представляет затруднений. В то же время, значительно меньше изучены две каталитические стадии процесса (ГБ—ДБТА—ДФТА), которые являются наиболее сложными и ценоопределяющими во всем методе синтеза ГАВ. В качестве катализатора применяют 6%-й палладий на сибуните.

Ранее было показано, что различный характер дезактивации на стадиях дебензилирования не позволяет многократно использовать катализатор последовательно в двухстадийном процессе (ГБ-ДБТА-ДФТА). Ключевым решением многократного использования катализатора на стадиях дебензилирования ГБ является раздельное применение: в первом процессе (ГБ-ДБТА) используется один образец катализатора, во втором процессе (ДБТА-ДФТА) – другой (свежий, либо отработавший на первой стадии) [5,6].

На основании проведенных исследований была разработана технология двухстадийного каталитического дебензилирования ГБ с многократным повторным использованием катализатора, позволяющая значительно сократить расход катализатора.

Снижение содержания палладия в применяемом катализаторе могло бы позволить снизить себестоимость процесса.

В условиях реакции дебензилирования были протестированы катализаторы с содержанием палладия от 1 до 4 %. Исследования показали, что при использовании катализаторов со сниженным содержанием палладия оборот катализатора составляет 3 - 4 цикла. При увеличении загрузки катализатора скорость поглощения водорода в первом цикле увеличивается, но в последующих циклах замедляется и снижается выход продукта.

Исследование образцов катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что частицы палладия локализованы в микропорах носителя. По-видимому это и является причиной низкой активности катализаторов с содержанием палладия 1 - 4 %.



Рис. 1. Зависимость скорости дебензилирования от загрузки катализатора

Литература:

1. Patent 5693794.

2. Nielsen A. T., Chafin A. P, Christian S. L., et al., Tetrahedron 1998, 54, No. 39, 11793.

3. С.В. Сысолятин, А.А. Лобанова, Ю.Т. Черникова, Г.В. Сакович, *Успехи химии* 2005, 74 (8), 830.

4. Nielsen A.T., Nissan R.A., Vanderah D.J., et al., J.Org. Chem. 1990, 55, 1459.

5. S. V. Sysolyatin, A. I. Kalashnikov, V. V. Malykhin, I. A. Surmacheva, G. V. Sakovich,

International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion 2010, 9 (4), 365.

6. В.П. Анаников, Л.Л. Хемчян, Ю.В. Иванова и др., Успехи химии 2014, 83 (10), 885.

РАЗРАБОТКА ОРГАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ СОСТАВОВ ПОДУШЕК БЕЗОПАСНОСТИ

А.В. Дербилина, О.В. Комова, Г.В. Одегова, Н.Л. Кайль, О.В. Нецкина, В.И. Симагина

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Основной областью применения пиротехнических составов на основе азида натрия, генерирующих азот, является их использование в газовых генераторах для автомобильных подушек безопасности. К сожалению, их горение сопровождается высокой температурой с образованием высокотоксичных летучих компонентов (натрия и его оксида). Соображения безопасности в данном случае требуют от производителей разработки надежной системы фильтрации газа. Трудность решения этой задачи обращает внимание исследователей на создание альтернативных газогенерирующих составов. Одним из направлений является исследование систем на основе энергоемкого топлива органической (С, H, O, N) природы и неорганического окислителя [1,2]. В рамках этого направления интересным подходом является разработка твердых газогенерирующих энергоемких комплексных соединений, содержащих в своем составе катион металла (Cu, Fe, Zn, Sr и др.), координированный энергоемкий лиганд (5-аминотетразол, семикарбазид, гуанидин нитрат и др.) и окислитель (нитраты, перхлораты). Эффективность использования таких систем как газогенерирующих компонентов для подушек безопасности представлены в [3-6]. Горение таких комплексных соединений в зависимости от кислородного баланса ведет к формированию непосредственно в зоне горения высокодисперсного металла либо его оксида [7], которые могут выступать в роли катализаторов,

увеличивая скорость процесса и количество низкомолекулярных газовых продуктов. С другой стороны, известно, что в условиях высоких температур сложные оксиды структуры перовскитов (например, LaCoO₃, LaFeO₃, LaMnO₃ и др.) являются более стабильными и активными катализаторами окисления [8]. Показано, что их использование перспективно при горении основных компонентов твердых топлив [9-11].

Таким образом, обзор литературы обозначил две современные тенденции. Во-первых, перспективен поиск новых энергоемких комплексных соединений, поскольку их использование позволяет с выделением тепла сформировать в зоне горения каталитически активную фазу. Однако на сегодняшний день исследуются в основном монометаллические соединения. Во-вторых, показано, что катализаторы горения на основе перовскитов являются новыми и перспективными объектами исследования. Важно отметить, что в опубликованных работах [9-11] перовскиты готовили заранее *(ex situ)*, а затем вводились в модельный состав топлива.

Целью этой работы является разработка метода синтеза энергоемких твердофазных биметаллических соединений для получения активных высокодисперсных частиц перовскитов непосредственно в зоне горения модельного газогенерирующего состава на основе нитрогуанидина и нитрата стронция. Этот новый подход, который практически не представлен в литературе.

В ходе проведенной экспериментальной работы было установлено, что введение оснований (NaOH - I серия; NH₃ - II серия) в водный раствор глицина и нитратов соответствующих металлов (схема) способствует координации глицина металлами, обеспечивает формирование нейтральных твердых соединений, содержащих в структуре окислитель (I-NaNO₃, II-NH₄NO₃), а также сокращает время их высушивания.

$$nLa(NO_3)_3 + M(NO_3)_m + (3n+m) \longrightarrow NH_2 \xrightarrow{(3n+m)XOH} La_nM(CO_2CH_2NH_2)_{3n+m}(XNO_3)_{3n+m}$$

М – ионы переходного металла (Fe³⁺, Mn²⁺, Cr³⁺ и др.). Х=Na⁺ или NH₄⁺.

Схема. Получение органометаллических катализаторов горения.



Рис. 1. ИК спектры глицина (Gly), NH₄NO₃, соединения GlyNH₄NO₃, полученного из совместного эквимолярного водного раствора, а также высушенных образцов II серии.

Согласно данным рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии, формирующийся окислитель представлен не отдельной фазой, а химически связан с глицином. Об этом свидетельствуют изменения, наблюдаемые в поглощении карбоксильных групп глицина (рис.1). Кроме того, проведенный элементный анализ доказал, что вводимый в реакционную смесь аммиак полностью не удаляется в условиях сушки образцов II серии. Помимо взаимодействия «глицин-окислитель», по данным ИК спектроскопии, в зависимости от природы переходного металла, установлено связывание глицина с катионами металлов с образованием связей М-О и М-N. Таким образом, можно заключить, что при синтезе заявленных соединений I и II серии формируется единая структура, содержащая катионы металлов, топливо (глицин) и окислитель (нитраты), что обуславливает их способность к экзотермическому разложению не только на воздухе, но и в атмосфере инертного газа.

Согласно данным термического анализа, разложение глицина в составе исследуемых комплексных соединений начинается при более низкой температуре (рис. 2а,б), что обусловлено окислительно-восстановительными превращениями глицина под действием окислителей, входящих в структуру синтезируемых соединений, а также возможным каталитическим действием образующихся фаз соединений металлов.



Рис. 2. Данные термического анализа для глицина (Gly) и биядерных LaFe-катализаторов, синтезируемых при варьировании природы основания, добавляемого в реакционную среду. Не, 10°С/мин. (а) – кривые ТГ, (б) – кривые ДТА.

При этом образцы, синтезируемые при добавлении в реакционную смесь аммиака, имеют более низкую температуру разложения и высокую степень газификации, чем соединения, полученные в присутствии NaOH. По-видимому, данное различие в температуре разложения образцов связано со взаимодействием глицина с формирующимся *in situ* окислителем. Отдельными экспериментами было доказано, что разложение глицина в соединении GlyNaNO₃ по сравнению с исходным глицином, сдвинуто в более высокотемпературную область (рис. 3а,б), что согласуется с данными ИК спектроскопии о сильном взаимодействии компонентов в составе данного соединения [12].



Рис. 3. Данные термического анализа для разложения глицина (Gly) и комплексных соединений GlyNH₄NO₃ и GlyNaNO₃, полученных из совместных растворов Gly и, соответственно, NH₄NO₃ и NaNO₂. Не либо воздух, 10°С/мин. (a) – кривые TГ, (б) – кривые ДТА.

Термохимические свойства синтезируемых соединений определяет также и природа металлов, входящих в их состав (рис. 4). Существует корреляция между температурой разложения исходных нитратов металлов и температурой разложения синтезируемых соединений.



(a) (б) Рис. 4. Влияние состава биядерных ГНП на их термические свойства. Не, 10 мг, 10°С/мин. (a) – кривые ТГ, (б) – кривые ДТА.

Дальнейшее исследование показало бесперспективность использования NaOH на стадии синтеза органометаллических катализаторов. Эта серия образцов подвергалась разложению только в режиме объемного горения, при этом не наблюдалось образование фаз перовскитов. По данным ИК спектроскопии, продукт горения состоял из термодинамически устойчивых фаз карбонатов и цианатов металлов. С другой стороны, горение катализаторов, синтезированных с использованием NH,, эффективно осуществлялось как в режиме объемного, так и послойного горения с высокой степенью газификации и требовало более низких температур инициации. Изучен фазовый состав продуктов, полученных при горении органометаллических соединений серии II (ИК, РФА, ПЭМ ВР, термический и элементный анализы). Установлено, что использование послойного горения позволяет получить перовскиты с фазовой чистотой > 90% без использования дополнительной стадии прокаливания. Было показано, что данный результат достигается за счет более высокой температуры в реакционном слое при послойном горении запрессованного в таблетку вещества. Данная закономерность является общей [13,14], и разрабатываемая методика апробирована при синтезе оксидных фаз: LaFeO₃, LaCrO₃, LaMnO₂ (в т.ч. допированные Sr), LaCoO₂, La₂CuO₄, La₂NiO₄.

Нитрогуанидин является одним из базовых компонентов при разработке неазидных газогенерирующих составов для подушек безопасности. Известно, что поджиг нитрогуанидина, даже в смеси с окислителем не осуществим при атмосферном давлении. Было показано, что введение измельченных порошков органометаллических катализаторов серии II в модельную газогенерирующую композицию на основе нитрогуанидина и нитрата стронция позволяет осуществить поджиг композиции уже при 1 атм. и поддерживать ее устойчивое послойное горение со степенью газификации более 70%. Полученные данные свидетельствуют о том, что скорость горения зависит от степени контакта компонентов в модельной смесевой композиции, что в свою очередь определяется дисперсностью используемых компонентов и плотностью прессуемой газогенерирующей композиции.

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект V.49.1.6).

Литература:

1. K. Engelen, M.H. Lefebvre. *Properties of gas-generating mixtures related to different fuel and oxidizer compositions*. Propellants, Explos., Pyrotech. 28 (2003) 201-209.

2. Gas generating compositions. US005780768A or 14.07.1998.

3. M. Akiyoshi, N. Yamaguchiya, H. Nakamura. *Thermal behavior of various metal complex nitrates (V)-Co complex nitrates.* Sci. Technol. Energ. Mater. 64 (2003) 61-67.

4. Semicarbazide-metal complexes and gas generating agent for air bags. EP0968986A1 or 05.01.2000.

5. Burn rate-enhanced basic copper nitrate-containing gas generant compositions and methods. US006143102A or 7.11.2000.

6. Methods of forming a multi-composition pyrotechnic grain. US008057612B2 or 15.11.2011.

7. В.В. Болдырев, Р.К. Тухтаев, А.И. Гаврилов, С.В. Ларионов, З.А. Савельева, Л.Г. Лавренова. Горение комплексных соединений нитратов никеля и меди с замещенными гидразина как метод получения мелкодисперсных и пористых металлов. Журн. неорг. хим. 43 (№. 3) (1998) 362-366.

8. J. Zhu, H. Li, L. Zhong, P. Xiao, X. Xu, X. Yang, Z. Zhao, J. Li. *Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis.* ACS Catal. 4 (2014) 2917-2940.

9. Z.-X. Wei, L. Wei, L. Gong, Y. Wang, C.-W. Hu. Combustion synthesis and effect of LaM nO_3 and $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ on RDX thermal decomposition. J. Hazard. Mater. 177 (2010) 554-559.

10. Z.-X. Wei, Y.-N. Chi, C.-W. Hu, H.-Y. Liu. Combustion Synthesis and Catalytic Activity of LaCoO₃ for HMX Thermal Decomposition. Propellants, Explos., Pyrotech. 34 (2009) 394-399.

11. Y. Wang, X. Yang, L. Lu, X. Wang. Experimental study on preparation of $LaMO_3$ (M = Fe, Co, Ni) nanocrystals and their catalytic activity. Thermochim. Acta 443 (2006) 225-230.

12. R.R. Choudhury, L. Panicker, R. Chitra, T. Sakuntala. *Structural phase transition in ferroelectric glycine silver nitrate*. Solid State Commun. 145 (2008) 407-412.

13. O.V. Komova, S.A. Mukha, O.V. Netskina, G.V. Odegova, A.A. Pochtar', A.V. Ishchenko, V.I. Simagina. A solid glycine-based precursor for the preparation of La_2CuO_4 by combustion method. Ceram. Int. 41 (2015) 1869-1878.

14. O.V. Komova, V.I. Simagina, S.A. Mukha, O.V. Netskina, G.V. Odegova, O.A. Bulavchenko, A.V. Ishchenko, A.A. Pochtar'. *A modified glycine-nitrate combustion method for one-step synthesis of LaFeO*₃. Adv. Powder Technol. 27 (2016) 496-503.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТА ОСЕЛЬТАМИВИРА

Е.Г. Сонина, А.И. Калашников

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

Фосфат осельтамивира **1** (Тамифлю) – универсальное лекарство против вируса гриппа. Основным источником его получения является природная (-)-шикимовая кислота, использование которой позволяет сравнительно легко получать нужный стереоизомер [1]. Для предотвращения возможной пандемии вируса гриппа H₅N₁ необходима разработка эффективной отечественной технологии и создание производства этого препарата. Наиболее короткий и удобный путь получения фосфата осельтамивира приведен на схеме [2]:



На первой стадии производится этерификация (-)-шикимовой кислоты (2) этанолом. Наилучшие результаты обеспечивает использование в качестве кислотного катализатора катионита КУ-2-8, при непрерывном удалении выделяющейся в ходе реакции воды с помощью цеолита NaA. При этом конверсия шикимовой кислоты достигает 99,5 %.

На следующей стадии этил (3R,4S,5R)-3,4,5-о-триметилсульфонил-циклогекс-1-ен карбоксилат (4) образуется достаточно гладко при обработке этлшикимата **3** MsCl в присутствии триэтиламина. Содержание примесей в полученном продукте не превышает 5 %. Не смотря на это, продукт требует дополнительной очистки, так как использование неочищенного продукта на следующих стадиях синтеза приводит к накоплению примесей и, как следствие, снижению выхода.

Этил (3*S*,4*R*,5*R*)-3-азидо-4,5-диметилсульфонилокса-циклогекс-1-ен-1-карбоксилат (5) образуется при обработке 4 азидом натрия. При этом происходит региоселективное замещение одной из метилсульфонильных групп (в положении 3) и обращение конфигурации углерода в положении 3 с R на S. Для успешного протекания следующих стадий синтеза важно обеспечить минимальное содержание примесей в 5. Снизить содержание примесей до уровня 3-5 % удалось при использовании азида аммония (из NaN₃ и NH₄Cl in situ) и проведении реакции в MeOH.

На следующей стадии азид 5 обрабатывали алкилфосфитом (реакция Штаудингера) [3]. Уже при смешении компонентов происходит выделение азота и образование промежуточного иминофосфита **12а-с**, который при нагреве переходит в азиридин **6а-с**. Наибольшая скорость образования **12** отмечена при использовании триметилфосфита, медленнее всего реакция проходит с триизопропилфосфитом. Полученные азиридины **6а-с** также представляют собой жидкости и могут быть выделены в чистом виде только с помощью препаративной хроматографии. Поэтому продукты **6а-с** используются на следующей стадии, без какой-либо очистки.



Для получения этил(3R,4S,5R)-4-(диалкоксифосфориламино)-3-(пент-3-илокси)-5метансульфонилокси-циклогекс-1-ен-1-карбоксилатов (**7а-с**) раствор **ба-с** в пентаноле-3 обрабатывали эфиратом BF₃. Анализ реакционной массы методом ВЭЖХ показывает, что реакция проходит достаточно полно. Однако выделение в чистом виде полученных продуктов с хорошим выходом оказалось достаточно сложной задачей. В ходе исследований удалось найти условия, при которых основная часть **7а** (56 % от теоретического выхода в пересчете на **5**) выделяется в кристаллическом виде из реакционной массы, что удобно для последующей реализации в производстве.

На следующей стадии **7a** подвергают гидролизу для удаления диэтоксифосфорильной группы. Гидролиз проводят в смеси этанола с серной кислотой при температуре кипения растворителя. Полученный кислый раствор амина **8** нейтрализовали раствором соды и ацетилировали уксусным ангидридом в гетерогенных условиях. Реакция проходит достаточно легко. Для её завершения достаточно использования 1,5 молей уксусного ангидрида и тридцатиминутной выдержки. Применение неочищенных продуктов **7b**, **7c** с содержанием примесей около 25 % сильно осложняет выделение чистого ацетамида **9**. Так при использовании **7c** выход ацетамида **9** в пересчете на исходный **5** составил 37,4 %.

Завершающие стадии синтеза предусматривают замену Мs-группы на азидную и восстановление её до амина. Обмен мезильной группы на азидную в положении 5 сопровождается инверсией атома C-5 с **R**-конфигурации на **S**-конфигурацию и проходит в среде этанола со значительной скоростью только при высокой температуре. Для полного протекания реакции требуется большой избыток азида натрия.

Исследование различных восстановителей (NaBH₄; H₂, Pd/C; Ph₃P) показывает, что наибольшую селективность восстановления **10** обеспечивает применение трифенилфосфина. Описанный в литературе [4] механизм процесса включает три стадии: образование азидофосфорана, с быстрым отщеплением азота и переходом в иминофосфоран, затем гидролиз полученного иминофосфорана под действием воды. Обработка **11** фосфорной кислотой в смеси EtOH-AcOEt приводит к получению фосфата осельтамивира **1**.

Применение каталитического гидрирования требует тщательного контроля реакции. Так при использовании палладиевого катализатора (5 % Pd/C) скорость восстановления азидной группы в шесть раз превышает скорость восстановления двойной связи, а выход фосфата осельтамивира (после очистки) составил 63 %.

При гидрировании 5 %-ного раствора **10** в этаноле смешанным катализатором, содержащим палладий и золото, нанесенных на оксид алюминия (содержание золота – 2,1 %, содержание палладия – 0,1 %, средний размер частиц 3,1 нм) при нагреве до 50°С и атмосферном давлении был получен целевой продукт с выходом 97 % (ВЭЖХ) за 15 ч. Содержание исходного азида 0,6 %. Образования продукта гидрирования двойной связи не наблюдалось.

Рассмотренная схема синтеза 1 не требует применения нестандартного оборудования, использует минимальные количества дорогостоящих реагентов и может быть легко и быстро реализована на любом химическом производстве. Суммарный выход фосфата осельтамивира в пересчете на шикимовую кислоту по приведенному десятистадийному синтезу составляет 31 %.

Литература:

1. L. D. Nie, X. X. Shi Tetrahedron Asymmetry 2009, 20, 124-129

2. Калашников А.И., Сысолятин С.В., Сонина Е.Г., Сурмачева И.А. Ползуновский вестник 2010, 4, 151-157

3. M. Karpf, R. Trussardi Angew. Chem. Int. Ed. Engl 2009, 48, 5760-5762.

4. Ma, Jimei; Ng, Simon Chemistry-A European Journal 2010, 16, 4533 - 4540

ПРОТИВОПУХОЛЕВЫЕ ПРЕПАРАТЫ: НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ

А.В. Шевченко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

В настоящий момент в связи с высокими цифрами заболеваемости различными видами рака одним из наиболее востребованных направлений в фармакологии является разработка и синтез противоопухолевых препаратов [1].

Противоопухолевые средства – препараты, применяемые для лечения злокачественных опухолей. Лекарственная терапия не заменяет оперативные и лучевые методы лечения, а дополняет их и лишь при некоторых опухолевых заболеваниях может быть использована в качестве единственного метода лечения.

Наибольшую группу составляют препараты алкилирующего действия, которое состоит в присоединении вещества по месту освобождающейся валентности атома углерода к важнейшим составным частям клетки – ДНК, РНК, белкам и фосфолипидам.

Вторую важную группу противоопухолевых препаратов составляют антиметаболиты – соединения, участвующие в обмене веществ, благодаря сходству с нормальными участниками обмена – метаболитами. В силу этого сходства антиметаболиты могут занимать на активных центрах ферментов места, предназначенные для метаболитов, и образовывать с апоферментом или коферментом более или менее прочный комплекс. Вследствие этого соответствующая ферментативная реакция тормозится.

Достаточно широко в лечении онкологических заболеваний используют цитостатики растительного происхождения, которые классифицируют по источникам получения [2]. Механизм цитостатического действия винкаалкалоидов сводится к денатурации тубулина - белка микротрубочек, что приводит к остановке митоза. Главным условием, обеспечивающим противоопухолевый эффект, является преимущественное по сравнению с нормальными тканями накопление лекарств (кроме гормонов) в опухоли.

Учитывая высокую токсичность противоопухолевых препаратов, обязательным условием их применения является строгое соблюдение инструкции по применению и постоянный контроль над их переносимостью, динамический контроль над показаниями количества лейкоцитов и тромбоцитов в периферической крови, выявление первых признаков повреждения слизистых оболочек пищеварительного тракта и т. д.

Новые противоопухолевые средства обычно получают, испытывая действие различных природных и синтетических соединений на злокачественные новообразования у животных, обычно на лейкоз у мышей [2].

Современные препараты могут представлять собой химические комбинации известных противоопухолевых фармакофоров, таких как бетулиновая кислота и изотретионин.



Рисунок 1 – Структурная формула бетулиновой кислоты.

Бетулиновая кислота – растительный пентациклический тритерпеноид, обладающий избирательным цитотоксическим действием в отношении различных опухолевых клеток. Противоопухолевая активность была показана на опухолевых клетках человека (на клеточных линиях меланом, лимфом, нейробластом), а также на модели in vivo, на бестимусных мышах, несущих человеческую меланому. В настоящее время бетулиновая кислота проходит клинические исследования в США в качестве средства для лечения злокачественной меланомы, она блокирует рост меланомы без вреда для нормальных клеток[3,4].



Рисунок 2 – Структурная формула изотретионина.

Изотретиноин (13-цис-ретиноевая кислота) снижает риск метахронных опухолей головы и шеи. Замедляет пролиферацию эпителиальных клеток протоков сальных желез, формирование детрита, облегчает эвакуацию детрита, нормализует терминальную дифференцировку клеток. При проведении исследований in vitro установлено, что в метаболизме изотретиноина принимают участие изоферменты цитохрома P450 CYP2C9, CYP2C8, CYP2B6 и CYP3A4. Период полувыведения изотретиноина составляет 19 часов, 4-оксо-изоретиноина равен 29 часов. Выводится изотретиноин с желчью и почками примерно в равных количествах [5].

При комбинировании указанных фармакофоров с 2,6,8,12-тететрацетил-2,4,6,8,10,12гексаазаизовюрцитаном расчетная противоопухолевая активность новых соединений по программе PASS составляет 0,989-0,789 для различных видов рака. Это позволяет предполагать, что препараты синтезированные данным путем являются крайне перспективными в области лечения такого социальнозначимого заболевания, как рак.

Литература:

1. Постановление Правительства РФ от 15 апреля 2014 г. № 305 «Об утверждении государственной программы Российской Федерации Развитие фармацевтической и медицинской промышленности на 2013-2020 годы» (с изменениями и дополнениями).

2. Машковский М.Д. Лекарственные средства // 15 изд., перераб., испр. и доп. - М.: РИА «Новая волна»: Издатель Умеренков, 2007.

3. Pisha E. Method for selectivity inhibiting melanoma, using betulinic acid // Natural Medicine – 1995. – Vol.1. – P. 1046-1051.

4. Fujioka T. Compounds and methods of use to treat HIV infections // Journal of Natural Products – 1994. – Vol. 57. – P. 243-247.

5. Ушкалова Е.А. Вопросы безопасности изотретионина // Фарматека – 2003. – №9. – С. 13-14.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОЭТАНОЛА НА УСТАНОВКЕ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

О.В. Байбакова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск e-mail: olka baibakova@mail.ru

Задача развития импортозамещения становится одной из главных в области высокотехнологических производств и оборонно-промышленного комплекса. Для реализации этих задач и выведения предприятий на качественно новый технологический и производственный уровень необходимо решить ряд сопутствующих отраслевых проблем, одной из которых является обеспечение предприятий отечественным сырьём и расходными материалами. На государственном уровне данная задача формулируется в виде специальных программ и директив. По программе «Развитие биотехнологий в Российской Федерации на период до 2020 года» планируется снижение импорта биотехнологической и опытно-промышленной базы для формирования биотопливной промышленности [1].

Ключевым веществом, задействованным в широких отраслях промышленности является биоэтанол, или этиловый спирт технического назначения. Технический этиловый спирт имеет самый широкий спектр применения в радиоэлектронной промышленности (для обслуживания приборов, протирки электроплат и некоторых деталей станков для промышленного оборудования, в производстве микросхем); в оборонно-промышленном комплексе и технологиях двойного назначения (производство взрывчатых веществ, топлива для реактивных двигателей, производство носителей информации, датчиков, детекторов, электронных анализаторов, систем скрытого наблюдения и др.); в химической промышленности (производство эфиров, этилена, этила, растворителей, искусственных волокон, лаков и красок, стекла, антифриза, синтетического каучука, ацетальдегида, хлороформа, этилацетата и др. органических продуктов), в робототехнике и других отраслях. В мировой практике возрастает роль использования технического биоэтанола в качестве компонента смесевого биотоплива. Выпуск отечественного технического биоэтанола крайне ограничен, требуется внедрение инновационных энергоэффективных технологий.

В настоящее время за рубежом целлюлозосодержащее сырье вытеснило традиционные пищевые сырьевые источники, крупные корпорации выпускают биоэтанол из жома сахарного тростника, целлюлозных отходов в производстве пальмового масла, целлюзной составляющей фруктов [2], соломы [3], плодовых оболочек злаков [4]. В Российской Федерации нет действующих заводов по производству биоэтанола из целлюлозосодержащего сырья, поэтому работы по исследованию технологии биоэтанола являются актуальными. Целью данной работы являлось получение биоэтанола на установке комплексной переработки растительного сырья.

В данной работе в качестве сырья использовались плодовые оболочки овса (ПОО), которые являются отходами сельскохозяйственного производства, поэтому их себестоимость можно считать нулевой. Получение субстрата осуществлялось на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН в емкостном оборудовании обработкой плодовых оболочек овса в одну стадию разбавленным раствором гидроксида натрия согласно ТП 10018691.02101.00136 «Химическая обработка плодовых оболочек овса с целью получения субстратов для биотехнологической переработки». Получение растворов глюкозы из субстрата проводилось согласно ТП 10018691.02101.00137 «Технологическая пропись энзимного способа получения растворов глюкозы из плодовых оболочек овса на установке комплексной переработки растительного сырья в целлюлозосодержащие продукты и исходные компоненты для химического синтеза и биотопливо». Дальнейшая биотехнологическая трансформация полученных растворов глюкозы в биоэтанол осуществлялась согласно ТП 10018691.02101.00138 «Технологическая пропись микробиологического синтеза биоэтанола на средах энзимных гидролизатов и ректификация биоэтанола на установке комплексной переработки растительного сырья в целлюлозосодержащие продукты и исходные компоненты для химического синтеза и биотопливо». Ранее были проведены работы по получению биоэтанола из плодовых оболочек овса в лабораторных условиях [5-7]. Исследования по получению биоэтанола на установке комплексной переработки растительного сырья повторены дважды. На опытном производстве синтезирован биоэтанол с выходом 48,6% от массы субстрата из плодовых оболочек овса, при этом максимальная концентрация редуцирующих веществ на стадии осахаривания достигла 36,3 г/л, а остаточная концентрация редуцирующих веществ в бражке составила 3,8 г/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Главного управления экономики и инвестиций Алтайского края в рамках научного проекта РФФИ № 16-48-220983 «p_сибирь_а».

Литература:

1. Директива развития биотехнологий в Российской Федерации на период до 2020 года. В. Путин. 24 апреля 2012 г. № 183п-П8.ВП-П8-2322.

2. Global solutions // Inbicon [Электронный ресурс]. URL: http://www.inbicon.com/en

3. Larsen J., Østergaard Petersen M., Thirup L., Wen Li H., Krogh Iversen F. The IBUS Process – Lignocellulosic Bioethanol Close to a Commercial Reality // Chem. Engineer. Tech. – 2008. – Vol. 31. – N_{2} 5. – P. 765.

4. Lawford H.G., Rousseau J.D., Tolan J.S. Comparative ethanol productivities of different Zymomonas recombinants fermenting oat hull hydrolysate // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 2001. – Vol. 91–93. – P. 133-146.

5. Байбакова О.В. Химическая обработка плодовых оболочек овса для синтеза биоэтанола // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4. – Т. 2.– С. 71-74.

6. Байбакова О.В. Химико-энзиматическая конверсия в биоэтанол отходов злаковых культур // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – Т. 6, № 2. – С. 51-56. DOI: 10.21285/2227-2925-2016-6-2-51-56.

7. Байбакова О.В. Исследование одновременного процесса осахаривания-сбраживания для получения биоэтанола на примере мискантуса и плодовых оболочек овса // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 6-1. – С. 14-18.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ИСТОЧНИК СЫРЬЯ ДЛЯ СИНТЕЗА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Е.К. Гладышева, Ю.А. Гисматулина, В.В. Будаева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск e-mail: evg-gladysheva@yandex.ru

Нитроцеллюлоза (НЦ) была впервые получена в 1883 г из хлопка и азотной кислоты. С тех пор она используется в большом ассортименте изделий, в том числе пластмассе, красках и лаках и бездымных оружейных порохах [1]. Даже в хлопке целлюлоза характеризуется прочной связью с лигнином, гемицеллюлозой, пектином, крахмалом и другими растительными материалами. Поэтому, нитрование растительного сырья сложно контролировать. Это важно, поскольку на свойства конечной НЦ значительное влияние оказывают характеристики сырьевого линтера, обусловленные такими факторами как климатические и почвенные условия, в которых растут растения, и завершённость процесса очистки линтера [2].

Очистка линтера проходит в реакторе под давлением с каустическими растворами. После обработки в заданных условиях линтеры промываются горячей и затем холодной водой и далее отбеливаются. После отбелки идет вторая промывка, после которой очищенный и беленый хлопковый пух проходит процесс непрерывной сушки и затем скручивается в листы и хранится. Необходимым для процесса очистки линтера является подача чистой воды. Примерно 30 000 галлонов воды расходуется на 1 тонну материала [2]. Новые экологические постановления, общественные опасения и растущее экологическое осознание активировали поиск новых продуктов, совместимых с окружающей средой.

Новый источник НЦ-бактериальная целлюлоза (БЦ). БЦ получают культивированием целлюлозосинтезирующих микроорганизмов. Наиболее часто используется продуцент *Acetobacter xylinum* [3]. БЦ по своей структуре и молекулярной формуле идентична растительной целлюлозе. Однако, волокнистая структура БЦ отличается от растительной целлюлозы. БЦ состоит из микрофибрилл, имеющих ленточную структуру, а толщина составляет 50-80 нм, что в сотни раз меньше, для растительной целлюлозы. Кроме того, БЦ имеет более высокие степени полимеризации и кристалличности, высокие значения влагоудерживающей способности и модуля Юнга [4]. В виду этих уникальных свойств, БЦ используется в последнее время для создания новых промышленных материалов, в том числе в продуктах питания, акустических мембран для динамиков и наушников, для создания необычно прочной бумаги и в медицине [5].

В настоящее время известно, что на основе БЦ возможно получать различные модификации, например карбоксиметилпроизводные с различной степенью замещения [6]. Работы по синтезу нитратов на основе БЦ представлены за рубежом [7], в России это направление только начинает свое развитие.

Целью данной работы является исследование синтеза и стабилизации нитратов целлюлозы на основе БЦ.

В качестве продуцента для синтеза БЦ использовалась семидневная симбиотическая культура *Medusomyces gisevii*, выращенная на синтетической глюкозной среде, доза внесения составляла 10 %. В эксперименте также использовалась синтетическая питательная среда, приготовленная растворением глюкозы в экстракте черного чая. Начальная концентрация субстрата составила 20 г/л, уровень активной кислотности саморегулировался симбиозом [8]. Культивирование проводилось в статических условиях при температуре 27 °С в течение 10 суток.

Полученный образец был высушен с использованием лиофильной сушки на предприятии ООО «Технология-Стандарт» (г. Барнаул) до влажности 1%. В полученном образце была определена степень полимеризации по стандартной методике [9]. Степень полимеризации данного образца БЦ составила 4200.

Синтез и стабилизацию нитратов бактериальной целлюлозы (НБЦ) проводили в условиях получения растворимых в спиртоэфирной смеси образцов НБЦ, представленных в работе [10]. Высушенные при температуре (100 ± 5) °С образцы НБЦ анализировали методами, принятыми в отрасли. М.д. азота (степень замещения) определяли ферросульфатным методом [11], который основан на омылении НБЦ концентрированной серной кислотой и восстановлении образовавшейся азотной кислоты сульфатом железа (II) до окиси азота, которая с избытком последнего образует комплексное соединение [Fe(NO)] SO₄, окрашивающее раствор в желтовато-розовый цвет. Степень замещения рассчитана, исходя из содержания азота, по формуле: C3 = 3,6 [N]/(31,1–[N]), где N – м.д. азота. Вязкость НБЦ определяли измерением времени истечения 2 %-го раствора НБЦ в ацетоне

из капиллярного вискозиметра – ВПЖ-1, растворимость в спиртоэфирной смеси – фильтрацией нерастворимого в спиртоэфирной смеси остатка НЦ с последующей сушкой и взвешиванием.

Выходы образцов НЦ рассчитывали по формуле: W = (m_{пр}×100) / m_{иех}, где m_{пр} – масса полученного образца НЦ, г; m_{иех} – масса образца целлюлозы для нитрования, г.

Полученный образец НБЦ полностью сохранил форму нативной целлюлозы в виде «плоских ромбиков». Тест на растворимость НБЦ в ацетоне показал результат 100 %. В таблице 2 представлены характеристики и выход образца НБЦ.

Наименование образца	М.д. азота, %	Вязкость 2 % раствора в ацетоне, сП	Растворимость в спирто- эфирной смеси, %	Выход, %
НБЦ	10,96±0,05	916±15	47,18±3,00	158±1
НБЦ [10]	11,42±0,05	2035±15	13,45±3,00	150±1

Таблица 2. Характеристики и выход образца НБЦ

Полученный образец НБЦ характеризуются следующими показателями: м.д. азота (степень замещения) –10,96 % (2,0), вязкость 916 сП, растворимость в спирто-эфирной смеси – 47,18 %. Выход рассчитан на массу исходной целлюлозы и находится на уровне 158 %, что обусловлено увеличением средней молекулярной массы мономерного звена целлюлозы с введением как минимум двух нитрогрупп.

Сравнение полученных результатов нитрования БЦ, высушенной с помощью лиофильной сушки, с аналогичными исследованиями (использование для синтеза НЦ серно-азотной смеси с м.д. воды 14 %), выполненными для образца бактериальной целлюлозы, высушенной на воздухе при комнатной температуре [10], показывает повышение растворимости в спирто-эфирной смеси для пронитрованного образца БЦ, высушенного лиофильно; снижение вязкости для пронитрованного образца БЦ, высушенного лифильно; снижение м.д. азота для пронитрованного образца БЦ, высушенного лифильно; снижение м.д. азота для пронитрованного образца БЦ, высушенного лифильно, снижение м.д. азота для пронитрованного образца БЦ, высушенного лифильно, кожет для пронитрованного образца БЦ, высушенного образца БЦ, высушенного лиофильно. Таким образом, высушивание образцов БЦ лиофильно, улучшает некоторые характеристики полученных нитратов. Снижение м.д. азота для пронитрованного образца БЦ, высушенного лиофильно, может быть объяснено тем, что при высушивании с помощью лиофильной сушки сохраняется объемная структура и в процессе нитрования серно-азотная смесь недостаточно пропитывает исходный образец, вследствие этого замедляется диффузия иона нитрония.

Структура исходной БЦ и нитратов БЦ, подтвержденная методом инфракрасной спектроскопии (ИК) на спектрофотометре «Инфралюм ФТ-801» в таблетках КВг, представлена на рисунке 1.

В инфракрасном спектре образца БЦ присутствует интенсивная полоса при 3419 см⁻¹, которая указывает на валентные колебания ОН-групп. Менее интенсивная полоса при 2897 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями групп CH₂, CH. В спектре бактериальной целлюлозы слабая полоса при 1630 см⁻¹ принадлежит деформационным колебаниям ОН-групп прочно связанной воды. Слабые полосы поглощения в диапазоне: 1370-1430 см⁻¹ обусловлены деформационным колебаниям групп CH₂; 1360-1320 см⁻¹ – деформационные колебания групп ОН в CH₂OH. Полосы при 1281 и 1235 см⁻¹ указывают на деформационные колебания OH-групп в спиртах. Полоса при 1203 см⁻¹ указывает на деформационные колебания OH-групп. Полосы поглощения в области 1000-1200 см⁻¹ обусловлены в основном валентными колебаниями С-O-C и C-O в спиртах [12].



Рисунок 1 — Инфракрасные спектры: а) бактериальная целлюлоза; б) нитраты бактериальной целлюлозы

В инфракрасном спектре образца НБЦ присутствует интенсивная полоса при 3556 см⁻¹, которая указывает на валентные колебания ОН-групп. Следует отметить, что полоса в ИК-спектре НБЦ более узкая, чем в спектре исходной целлюлозы, что может свидетельствовать о замещении ОН-групп на NO₂. Полоса средней интенсивности при 2965 см⁻¹ и полоса сильной интенсивности при 2916 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями групп CH₂, NO₂. Слабая полоса при 2556 см⁻¹ указывает на симметричные валентности групп NO₂. Сильные полосы при 1641, 1281 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями групп NO₂. Полоса средней интенсивности при 1427 см⁻¹ указывает на деформационные колебания групп OH, полоса средней интенсивности при 1377 см⁻¹ – деформационные колебания групп CH. Сильная полоса при 848 см⁻¹ – веерное колебание групп NO₂. Сильная полоса при 695 см⁻¹ – деформационные колебание групп NO₂. Сильная полоса при 695 см⁻¹ – деформационное колебание групп NO₂.

Таким образом, экспериментально показана возможность нитрования образцов БЦ, высушенных лиофильно, с использованием серно-азотной смеси, гарантирующая получение классических НЦ со следующими характеристиками: степень замещения 2,0, вязкостью 916 сП и растворимостью в спирто-эфирной смеси 47,18 %. Сравнение полученных данных с данными для образцов НБЦ полученных ранее, показывает, что лиофильное высушивание образцов исходной БЦ улучшает характеристики НБЦ. Структура полученных нитратов подтверждена методом ИК. Полученные результаты свидетельствуют о разработке способа получения образцов НЦ из глюкозы последовательным совмещением биосинтеза целлюлозы и нитрованием ее промышленной серно-азотной смесью.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта «№ II.2. Комплексной программы СО РАН «Интеграция и развитие».

Литература:

1. Barbosa V. M., Merouior D. M., Peixoto F. C. Continuous modelling and kinetic parameter estimation for cellulose nitration // Chemical Engineering Science. -2005. $-N_{\odot}$ 60. Pp. 5406–5413.

2. Partridge E. P. Developments in nitrocellulose production // Industrial and Engineering Chemistry. – 1929. – № 12. – Pp. 1044–1047.

3. Гладышева Е.К., Скиба Е.А. Влияние углеродного состава питательных сред на продуктивность целлюлозосинтезирующих бактерий (обзор) // Ползуновский вестник.

- 2014. - № 3. - C. 168-173.

4. Belgacem M.N. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources / M.N Belgacem, A. Gandini. – Amsterdam: Elsevier. – 2008. – 553 p.

5. Wan, Y. Z., Hong L., Jia S. R., Huang Y., Zhu Y., Wang Y. L., Jiang H. J. Synthesis and characterization of hydroxyapatite bacterial cellulose nanocomposites // Composites Science and Technology. -2006. $- N_{\odot} 66$. Pp. 1825-1832.

6. Кезина Е.В., Парчайкина О.В., Кадималиев Д.А., Ревин В.В., Котина Е.А. Получение карбоксиметильных производных бактериальной целлюлозы с высокой степенью замещения // Актуальная биотехнология. – 2014. – № 3. – С. 37.

7. Dong-Ping Sun, Bo Ma, Chun-Lin Zhu, Chang-Sheng Liu, Jia-Zhi Yang. Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose // Journal of Energetic Materials. – 2010. – № 28. – P. 85-97.

8. Гладышева Е.К. Скиба Е.А. Биосинтез бактериальной целлюлозы культурой *Medusomyces gisevii* // Вестник ВГУИТ – 2015. – № 3. – С. 149-156.

9. ГОСТ 25438-82. Целлюлоза для химической переработки. Методы определения характеристической вязкости. Издание офицальное. – М: Издательство стандартов, 1982. – 20 с.

10. Гладышева Е.К., Гисматулина Ю.А., Денисова М.Н., Будаева В.В. Получение нитратов на основе бактериальной целлюлозы / Материалы и технологии XXI века: доклады IV Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов, 9-11 сентября 2015, г. Бийск Алтайского края. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2015. – С. 149-154.

11. Геньш К.В., Колосов П.В., Базарнова Н.Г. Количественный анализ нитратов целлюлозы методом ИК-Фурье-спектроскопии // Химия растительного сырья. – 2010. – № 1. – С. 63-66.

12. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.П. – Спб.: НПО «Профессионал», 2006. – 1142 с.

13. Коваленко В.И., Марченко Г.Н., Храпковский Г.М., Шамов А.Г. Строение, синтез и термическое разложение нитратов целлюлозы: монография. – М.: КДУ, 2012. – 396 с.

ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ RU/CSГПК КАТАЛИЗАТОРОВ

Т.Б. Медведева¹, Н.В. Громов¹, А.В. Пестунов¹, М.Н. Тимофеева^{1,2}, О.П. Таран^{1,2}

1 – Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

2 – Новосибирский Государственный Технический Университет, г. Новосибирск

Абстракт

Приготовлена серия катализаторов, содержащих 1 и 3 масс.% Ru на носителях Cs₂HP-W₁₂O₄₀ и Cs₃HSiW₁₂O₄₀. Катализаторы были исследованы физико-химическими методами (ПЭМ, адсорбцией N₂, РФА, адсорбцией пиридина, ИК). Синтезированные катализаторы были испытаны в гидролитическом гидрировании кристаллической целлюлозы гидротермальных условиях в атмосфере водорода. Основным продуктом реакции явился сорбитол с выходом до 63 %. Также в небольших количествах был зафиксирован маннитол. Сравнение результатов исследования активности катализаторов показало, что наиболее перспективным является катализатор 1 % Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀.

1 Введение

В настоящее время одним из наиболее перспективных направлений органического катализа является разработка, так называемых «one-pot» процессов, т.е. процессов, про-

водящихся в одном реакторе без извлечения промежуточных продуктов. Применение для таких процессов твердых бифункциональных катализаторов, содержащих в составе одной частицы катализатора как кислотно-основные, так и окислительно-восстановительные активные центры представляется наиболее целесообразным и экономически эффективным, поскольку позволяет увеличить селективность процессов за счет ускорения массопереноса интермедиатов между каталитическими центрами.

Целлюлоза является основным компонентом лигноцеллюлозы – наиболее значимого источника возобновляемой биомассы, интерес к переработке которой в сырье и жидкие топлива за последнее десятилетие значительно увеличился.

Следовательно, создание бифункциональных каталитических систем для проведения одностадийных процессов гидролитического гидрирования полисахаридного сырья в востребованные вещества многоатомные спирты является актуальной проблемой, на решение которой направлены значительные усилия ведущих научных центров мира.

Одними из перспективных катализаторов гидролиза представляются твердые цезиевые соли гетерополикислот (СsГПК) [1], а наноразмерный металлический рутений является одним из наиболее перспективных катализаторов восстановительных процессов [4, 5]. Создание бифункционального катализатора, содержащего наночастицы Ru, на поверхности СsГПК, в котором металл будет играть роль катализатора восстановления, а носитель - катализировать гидролиз, является весьма перспективным.

Целью данного исследования явилась разработка бифункциональных катализаторов на основе цезиевых солей гетерополикислот (Cs₃HPW₁₂O₄₀ и Cs₂HPW₁₂O₄₀) с нанесенными на них наночастицами Ru для переработки целлюлозы путем гидролитического гидрирования в гидротермальных условиях.

2 Экспериментальная часть

2.1 Механическая активация целлюлозы

В качестве субстрата в настоящей работе использовалась микрокристаллическая целлюлоза (фракция < 0.1 мм, ЗАО Вектон, Санкт-Петербург), которую предварительно активировали в планетарной мельнице дискретного действия «Pulverizette 5» («Fristch», Idar-Oberstein, Германия [2], [3]).

Измерение размера полученных частиц активированной целлюлозы проводили с помощью оптического микроскопа «Биомед-5» (ООО Биомед-М, г. Москва, Россия), оснащенного цифровой фотокамерой.

Рентгенофазовый анализ (РФА) микрокристаллической и мехактивированной целлюлозы проводили на дифрактометре Bruker D8 (Германия) с использованием излучения CuK_{α} ($\lambda = 1.5418$ Å) при сканировании по точкам с интервалом 0.05°C в диапазоне 20 от 10 до 40°C. Степень кристалличности целлюлозы рассчитывали как отношение суммы площадей пиков кристаллической целлюлозы к суммарной площади всех пиков [4].

2.2 Синтез и физико-химические характеристики катализаторов

Синтез цезиевых солей гетерополикислот (СsГПК) проводили по методикам, описанным в [5, 6]. Бифункциональные катализаторы на основе $Cs_3HPW_{12}O_{40}$, $Cs_3HSiW_{12}O_{40}$, содержащие 1% и 3% рутения (Ru/CsГПК,) были приготовлены методом адсорбции Ru(NO)(NO₃)₃ из водного раствора (по влагоемкости [7]). Аналогичным способом был нанесен Ru на «Сибунит-4» (Институт проблем переработки углеводородов, г. Омск) [8].

Текстурные характеристики образцов исследовали по изотермам адсорбции N_2 при -204 °C на установке ASAP-2400 (Micrometritics, США). Площадь поверхности рассчитывали по модели БЭТ и уравнению STSA, а также сравнительным методом (в качестве стандарта использовали уголь Cabot BP 280). Исследование просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) проводили на приборе JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 1.4 Å. Структура гетерополианиона подтверждалась методами РФА и ИК спектроскопией на приборе Shimadzu FTIR-8300 в области 400-1800 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Адсорбцию пиридина проводили с ИК-регистрации на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8300S в диапазоне от 400 до 6000 см-1 с разрешени-

ем 4 см-1. Электронное состояние Ru исследовали методом ЭСДО на спектрофотометре Shimadzu UV-2501PC с приставкой на диффузное отражение ISR-240A.

2.3 Гидролитическое гидрирование целлюлозы

Гидролитическое гидрирование целлюлозы проводили при температуре 180 °С и давлении водорода 5 МРа в автоклаве высокого давления (Autoclave Engineers, USA) при интенсивном перемешивании (1500 об/мин) механической мешалкой типа пропеллер с магнитным приводом. Содержание целлюлозы и катализатора составляло 10 г/л. Навески целлюлозы и катализатора помещали в реактор, добавляли 45 мл воды, реактор закрывали, промывали аргоном 6 раз, затем пускали водород 5 МРа и начинали нагрев реакционной смеси. После достижения температуры 180 °С (время достижения этой температуры составляет примерно 30 минут) отбирали нулевую пробу. В ходе реакции из автоклава периодически (через 1, 2, 3 и 5 ч) отбирали пробы реакционной смеси для анализа.

2.4 ВЭЖХ анализ

Анализ продуктов реакционной смеси проводили методом ВЭЖХ на хроматографе Shimadzu Prominence LC-20, оборудованном рефрактометрическим и диодноматричным детекторами. Анализ на сахара и полиспирты проводился на колонках Rezex RPM-Monosaccharide Pb²⁺, термостатированой при 70 °C. В качестве элюента использовали подаваемую со скоростью 0.6 мл/мин деионизированную воду, приготовленная на установке Milli-Q (Millipore, Франция).

3 Результаты и обсуждение

3.1 Механическая активация целлюлозы

Целлюлоза представляет собой крайне прочное и химически устойчивое соединение из-за многочисленных водородных связей, наличие которых приводит к формированию кристаллических структур, что значительно затрудняет процессы ее глубокой переработки [9 10 11]. Поэтому для переработки целлюлозы методом гидролиза в первую очередь необходимо разрушить ее кристаллическую структуру, т.е. провести активацию целлюлозы. Активация позволяет заметно снизить температуру реакции и сократить время проведения процесса [12].



Рисунок 1. Микрофотографии целлюлозы. *А* – исходная микрокристаллическая целлюлоза, Б – целлюлоза, обработанная в планетарной мельнице «Fritsch

Для проведения всех исследований в данной работе была использована микрокристаллическая целлюлоза для хроматографии. Размер частиц исходной целлюлозы по данным микроскопического исследования составил 114 ± 35 мкм (рис. 1, А). Степень кристалличности по результатам рентгенофазового анализа составила 80-92 % (рис.2, А). Исследование целлюлозы после механической активации в течение 40 минут в планетарной мельнице методом оптической микроскопии показало уменьшение размера частиц до 22,3 ± 8 мкм (рис. 1, Б). На рентгенограмме механически активированного образца наблюдалось размывание и уменьшение интенсивности пиков 1-10, 110, 012, 200 и 004, характерных для кристаллической структуры целлюлозы, и появление аморфного гало при 20 равном 21.5°С (рис. 2, Б). Т.е. дифракционная картина образца имеет существенные отличия от рентгенограммы образца по набору, положению и ширине. Степень кристалличности образца оцененная по методике [10] составила около 35 %. Таким образом, метод активации микрокристаллической целлюлозы можно признать эффективным.



Рисунок 2. Дифрактограммы образцов целлюлозы: А – исходной, Б – после активации в планетарной мельнице «Fristch» в течение 40 минут.

3.2 Исследования катализаторов физико-химическими методами

Определение количества бренстедовских и льюисовских кислотных центров на цезиевых солях ГПК, а также на катализаторах Ru/CsГПК, было проведено методом адсорбции пиридина, контролируемой по in-situ ИК анализу. CsГПК характеризуются высокой концентрацией Бренстедовских кислотных центров (табл.1), количество которых на $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ в 2.6 раза больше, чем на $Cs_3HSiW_{12}O_{40}$ (263 и 101 мкмоль/г, соответственно). Концентрация льюисовских центров на обеих солях ГПК значительно ниже и составляет 20 и 23 мкмоля/г. После нанесения Ru количество бренстедовских центров уменьшается, а число центров Льюиса, наоборот, возрастает. Так, 3%Ru/CsГПК содержит преимущественно льюисовские кислотные центры, в то время как на 1%Ru/CsГПК количество кислотных центров типа Бренстеда и Льюиса сопоставимо и составляет соответственно 75 и 78 мкмоль/г для $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ и 65 и 82 мкмоль/г для $Cs_3HSiW_{12}O_{40}$.

Катализатор	Кислотные центры типа Бренстеда, мкмоль/г	Кислотные центры типа Льюиса, мкмоль.г
$Cs_2HPW_{12}O_{40}$	263	20
1%Ru/Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	75	78
3%Ru/Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	40	120
Cs ₃ HSiW ₁₂ O ₄₀	101	23
1%Ru/Cs ₃ HSiW ₁₂ O ₄₀	65	82
3%Ru/Cs ₃ HSiW ₁₂ O ₄₀	42	182

Таблица 1. Результаты титрования цезиевых солей ГПК и Ru/CsГПК пиридином для определения содержания кислотных центров типа Бренстеда и Льюиса.

Текстурные характеристики катализаторов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота (табл. 2). Удельная площадь поверхности (S_{BET}) Cs₂HPW₁₂O₄₀ и Cs₃HSiW₁₂O₄₀ составила 159 и 195 м²/г, соответственно. Согласно полученным данным после нанесения рутения на CsГПК удельная поверхность и объем микропор снижаются, причем более существенно для Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀ (Табл. 2).

Катализатор	S _{вет} (м²/г)	S _{мезо} (м²/г)	\mathbf{V}_{Σ}	\mathbf{V}_{μ}
Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	159	31	0.092	0.064
1%Ru/Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	140	17	0.078	0.045
3%Ru/Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	140	21	0.074	0.035
Cs ₃ HSiW ₁₂ O ₄₀	195	9	0.094	0.074
1%Ru/Cs ₃ HSiW ₁₂ O ₄₀	110	11	0.091	0.041
3%Ru/Cs ₃ HSiW ₁₂ O ₄₀	110	10	0.074	0.025

Таблица 2. Текстурные характеристики СsГПК и Ru/CsГПК (S_{BET} удельная поверхность, рассчитанная методом БЭТ; S_{мезо} – удельная поверхность мезопор, V₂

Устойчивость структуры анионов гетерополикислот после нанесения Ru была подтверждена ИК-спектроскопией (рис. 3). На спектрах можно увидеть поглощение полос, которые наблюдаются в спектрах Ru/Cs₂HPW₁₂O₄₀ и Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀, характерные для анионов кегинского типа [PW₁₂O₄₀]3- и [SiW₁₂O₄₀]4-. Необходимо обратить внимание, что в случае катализаторов Ru/Cs₂HPW₁₂O₄₀ и Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀ полосы при 799 и 793 см-1 ((v_{as} (W-Oc-W)) сдвинуты в коротковолновую область. Этот сдвиг может указывать на влияние частиц Ru на колебание связей W-Oc-W. Кроме того, в спектрах Ru/Cs₂HPW12O40 и Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀ наблюдаются новые полосы при 893 и 923 см-1. Можно предположить, что эти полосы указывают на формирование связей W-O···Ru [10].

Результаты исследования 3%Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀ и 3%Ru/Cs₂HPW₁₂O₄₀, полученные методом рентгенофазового анализа (рис. 4) подтверждают, что при нанесении рутения не происходит каких-либо изменений кристаллической структуры солей. Рефлексы рутения на дифактограммах не обнаруживаются вследствие малого размера сформированных наночастиц.



Рисунок 4. РФА (A) Cs₃HSiW₁₂O₄₀ и 3%Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀ и (Б) Cs₂HPW₁₂O₄₀ и 3%Ru/Cs₂HPW₁₂O₄₀

Катализатор	Размер частиц, нм
$1\% \text{ Ru/Cs}_{2}\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$	0.9±0.1
$3\% \text{ Ru/Cs}_{2}\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$	1.0±0.2
1% Ru/Cs ₃ HSiW ₁₂ O ₄₀	1.1±0.2
3% Ru/Cs ₃ HSiW ₁₂ O ₄₀	1.4±0.2

Таблица 3. Размеры наночастиц Ru, нанесенных на CsГПК по результатам просвечивающей электронной спектро-скопии.

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что рутений действительно находится в катализаторах в высокодисперсном состоянии в виде наночастиц с достаточно узким распределением частиц по размерам (0.9-1.4 нм) (табл. 3, рис. 5). Ru частицы на поверхности видны плохо, из-за невысокого контраста Ru и Cs₃HSiW₁₂O₄. Наименьший средний размер наночастиц Ru получен для катализатора на 1%Ru/ Cs₂HPW₁₂O₄₀ (менее 1 нм). Для 1% и 3%Ru, закрепленного на Cs₃HSiW₁₂O₄₀ размер частиц составил соответственно 1,1 и 1.4 нм.



Рисунок 5. Электронные микрофотографии 1% $Ru/Cs_2HPW_{12}O_{40}(A)$ и 3% $Ru/Cs_2HPW_{12}O_{40}(B)$, 1% $Ru/Cs_3HSiW_{12}O_{40}(B)$ и 3% $Ru/Cs_3HSiW_{12}O_{40}(\Gamma)$.

Исследование катализаторов методом ЭСДО (рис. 6) показало наличие частично окисленных атомов Ru в составе наночастиц для катализаторов на основе Cs₂HPW₁₂O₄₀



Рисунок 6. ЭСДО спектры 1% $Ru/Cs_{2}HPW_{12}O_{40}$, 3% $Ru/Cs_{2}HPW_{12}O_{40}$ (A), 1% $Ru/Cs_{3}HSiW_{12}O_{40}$, 3% $Ru/Cs_{3}HSiW_{12}O_{40}$, 3% $Ru/Cs_{3}HSiW_{12}O_{40}$ (Б).

3.3 Каталитические испытания

Каталитические свойства цезиевых солей ГПК, на которые нанесены рутений исследованы в процессе гидролитического гидрирования механически активированной целлюлозы в автоклаве при температуре 180 °C в атмосфере водорода. Основным продуктом реакции является сорбитол, также были фиксированы небольшие количества маннитола, 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ), глюкозы и целлобиозы (рис. 7.)



Рисунок 7. Кривые накопления сорбитола в реакции гидролитического гидрирования.

Образование сорбитола происходит с высокой селективностью – 93-94% (табл. 3). Данное значение селективности для сорбитола в случае катализаторов Ru/CsГПК оказалось большим на 6-7%, чем значение селективности, зафиксированное при использовании смеси двух катализаторов Ru/C и CsГПК (86%), взятых в качестве сравнения, и значительно превышало селективность достигнутую для катализатора Ru/C (около 8%). Наблюдалось снижение селективности образования побочного продукта маннитола с 10% до 4-7%, при использовании именно бифункционального катализатора вместо смеси двух катализаторов. Кроме того, в опытах с Ru/CsГПК не наблюдается образование побочного продукта 5-ГМФ, селективность по которому в опытах с Ru/C достаточно высока. Конечные выходы сорбитола в присутствии бифункциональных катализаторов варьировались от 44 до 63%, а в присутствии смеси двух катализаторов выход целевого продукта составил только 8%.

Таблица 3. Выходы продуктов гидролиза-гидрирования целлюлозы в присутствии Ru/CsГПК и механической смеси Ru/C и Cs/ГПК.

Kara Jugaran	\mathbf{Y}_{Σ} ,	Сорб	битол	Мани	нитол	Глю	коза	5-Г	ΜФ
Катализатор	%	S,%	Y,%	S,%	Y,%	S,%	Y,%	S,%	Y,%
Cs3HSiW12O40	20.3	0	0	0	0	71.4	14.5	20.6	4.2
Cs2HPW12O40	26.0	0	0	0	0	60	15.6	10	2.6
3%Ru/C	9.1	8.8	0.8	38.5	3.5	5.5	0.5	39.6	3.6
3%Ru/C-Cs3HSiW12O40	8.8	90	7.9	10	0.9	0	0	0	0
1%Ru/Cs3HSiW12O40	68.1	93	63.0	7	4.7	0	0	0	0
3%Ru/Cs3HSiW12O40	37.7	96	36.1	4	1.6	0	0	0	0
1%Ru/Cs2HPW12O40	51.7	94	48.6	6	3.1	0	0	0	0
3%Ru/Cs2HPW12O40	47.4	94	44.5	6	2.0	0	0.9	0	0

Целлюлоза 450 мг, катализатор 450 мг, V 45 мл, Т 180 °С, Р_{н2} 5 МРа, t - время реакции 7 часов. У - выходы продуктов реакции, S - селективность образования продукта.

Таким образом, обнаружен синергетический эффект, заключающийся в существенном росте активности катализаторов в образовании сорбитола из целлюлозы и значительном росте селективности по сорбитолу в присутствии бифункционального катализатора Ru/CsГПК по сравнению со смесью Ru/C и CsГПК. Синергетический эффект, по всей видимости, вызван близким пространственным расположением центров гидролиза и восстановления на поверхности Ru/CsГПК, что значительно увеличивает скорость и селективность одностадийного процесса за счет снятия диффузионных ограничений и отсутствия необходимости переноса интермедиатов от кислотных центров гидролиза на металлические центры восстановления. Рост селективности образования сорбитола в присутствии двух типов каталитических центров объясняется тем, что в присутствии только Ru/C, гидролиз целлюлозы под действием воды протекает низкоселективно с образования сликозы.

Катализаторы, содержащие 1% Ru, демонстрируют более высокую каталитическую активность, чем содержащие 3% Ru, по-видимому, благодаря большему количеству бренстедовских кислотных центров. При одинаковом количестве металла, большая активность наблюдается для Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀ по сравнению с Ru/Cs₂HPW₁₂O₄₀P, несмотря на большее количество бренстедовских кислотных центров в составе последних. Этот факт можно объяснить уменьшением количества рутения в каталитически активном металлическом состоянии на Ru/Cs₂HPW₁₂O₄₀ благодаря его частичному окислению.

Наибольшую активность в исследуемом процессе показал катализатор 1%Ru/ Cs₃HSiW₁₂O₄₀, в присутствии которого удалось добиться 63% выхода сорбитола при селективности его образования 92.6%.

Выводы

Приготовлены бифункциональные катализаторы, содержащие наночастицы Ru закрепленные на CsГПК. Исследование физико-химическими методами показало, что Ru, нанесенный на CsГПК, находится в высокодисперсном состоянии, наблюдается корреляция между бренстедовскими и льюисовскими кислотными центрами, а также сохраняется кристаллической структуры CsГПК после нанесения Ru. Синтезированные бифункциональные Ru/CsГПК показали высокую каталитическую активность и селективность в «опе-pot» гидролитическом гидрировании механически активированной микрокристаллической целлюлозы. Наибольший выход сорбитола (63 %) получен на катализаторе 1%Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных

исследований (гран № 14-03-00854_а) и совместного проекта НАН Беларуси и Сибирского отделения РАН V.46-6.

(Endnotes)

Литература:

1. Tian, J., et.al. Hydrolysis of Cellulose over $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ (X = 1–3) Heteropoly Acid Catalysts// Chem. Eng. Technol. – 2011. – Vol. 34. – No. 3. – P. 482–486.

2. Klaus W., Nolze G. Powder Cell - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Crystallogr. - 1996. - V. 29. - P. 301-303.

3. Пестунов А.В., Кузьмин А.О., Таран О.П. Механическая активация чистой и содержащейся в древесных опилках целлюлозы в мельницах различного типа // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2015. – Т. 8. – №3. – 386-400.

4. Pank S., et.al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulse performance // Biotechnology for Biofuels. - 2010. - V. 46. - N - P. 6935-6937.

5. Kozhevnikov, I. V. Catalysis by polyoxometalates – Liverpool: Wiley, 2002.– 201 p.

6. Grosh, A.K., et.al. Acidity of heteropoly compounds.//J. Catal.–1986. - V.101.-P. 238–242.

7. Pham Minh D. Oxydation par voie humide catalytique des eaux usées de la production d'huile d'olives : catalyseurs métaux nobles supportes. Thèse de doctorat, Lyon, 2006.

8. Ayusheev A., Taran O., Seryak I., Podyacheva O., Descorme C., Besson M., Kibisa L., Boronina A., Romanenko A., Ismagilova Z., Parmona V. Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol// Applied Catalysis B: Environmental.-2014.-177-185.

9. Yu Y., et.al. Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods //Energy Fuels. - 2008.-V. 22. -N 1. - P.46-60.

10. Bobleter O. Hydrothermal degradation and fractionation of saccharides // Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility. Second edition / Severian Dimitriu. - New York: Marcel Dekker, 2005. - P. 893–913.

11. Polysaccharides: structural diversity and functional versatility, second edition, S Dumitriu (ed.) Marcell Dekker, New York, 2005. Polysaccharides. structural diversity and functional versatility. Second edition / Severian Dumitriu – New York: Marcel Dekker, 2005. – p. 41 – 64.

12. N.V. Gromov, O.P. Taran, et.al. New methods for one-pot processing of polysaccharide components (cellulose and hemicelluloses) of lignocellulose biomass into valuable products. Part 1. Methods for biomass activation //Catalysis in Industry, 2016 N 2.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ НИТРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ В СРЕДЕ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Е.В. Калюта¹, Т.Е. Чен², Н.Г. Базарнова²

1– Алтайский государственный аграрный университет, г. Барнаул 2– Алтайский государственный университет, г. Барнаул

Получение нитратов целлюлозы основано на этерификации целлюлозы смесями азотной и серной кислот и до настоящего времени является основой промышленного производства этих важнейших полимеров [1]. Однако различные побочные химические реакции делают технологию этого полимера сложнейшей, поскольку включают в себя процессы окисления, деструкции, образования сульфоэфиров и др. [2]. Современные научные исследования связаны с поиском новых методов нитрования не только выделенной из древесины целлюлозы, но и целлюлозосодержащего сырья с целью получения нитратов целлюлозы [3,4]. Модифицирование целлюлозы непосредственно в стенке растительной клетки позволит исключить процессы варки и отбелки целлюлозы, не подвергая разрушению ее природное полимерное состояние.

Сотрудниками кафедры органической химии АлтГУ разработан новый способ получения высокозамещенных азотнокислых эфиров целлюлозы с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками, фракционным составом и заданным распределением нитрогрупп в элементарном звене макромолекулы целлюлозы [5].

Целлюлозу обрабатывают 100%-ной азотной кислотой в среде трифторуксусной кислоты (ТФУК). Предварительная обработки целлюлозы ТФУК перед реакцией повышает реакционную способность ее гидроксильных групп, что дает возможность получать структурно и химически однородные азотнокислые эфиры целлюлозы. Изменение условий предварительной обработки позволяет провести направленный синтез для получения продуктов с заранее заданными свойствами. Специфические свойства ТФУК связаны с ее селективностью к надмолекулярной структуре целлюлозы. Авторами [6-8] показано, что при взаимодействии целлюлозы с трифторуксусной кислотой идет этерификация первичных гидроксильных групп целлюлозы у шестого атома углерода элементарного звена с разрывом водородных связей и разрывом макромолекул целлюлозного волокна по β-глюкозидным связям, в результате чего степень полимеризации целлюлозы снижается до 460-550. При обработке кипящей водой в обработанной ТФУК целлюлозе гидролизуются только трифторацетильные группы, что подтверждено ИК-спектроскопией [9]. Очень ценным свойством динитратов целлюлозы, полученных в среде ТФУК, является их однородность по химическому и молекулярному составу [10], а также высокая стабильность по этим показателям в течение продолжительного периода времени (10 лет) [11].

Цель работы – получение продуктов нитрования последовательным модифицированием древесины березы трифторуксусной и азотной кислотами и изучение их свойств.

Реакцию нитрования опилок древесины березы бородавчатой (*Betulla verrucosa*) в среде ТФУК проводили по методике получения нитратов целлюлозы [5], варьируя продолжительность выдерживания в ТФУК и процесса нитрования (таблица 1).

Таблица 1. Свойства продуктов нитрования древесины березы с разной продолжительностью выдерживания в ТФУК и процесса нитрования (температура обработки в ТФУК 25 °C, температура нитрования 30 °C)

Продолжительность, мин		Содержание	Растворимость	Относительная
Выдерживания в ТФУК	нитрования	азота, %	в ацетоне, %	вязкость
60		10,2	92	1,23
120	15	10,4	91	1,53
180		10,0	80	1,19
60		10,7	85	1,45
120	30	10,8	87	1,88
180		11,0	94	1,84
60		11,2	97	2,24
120	60	11,2	66	2,41
180		11,3	52	2,22
60		11,7	88	2,53
120	90	12,2	90	2,56
180		11,3	90	2,38
120*	15*	11,9*	100*	1,52*

*данные для динитрата древесной целлюлозы

Из данных таблицы следует, что с увеличением продолжительности нитрования от 15 до 90 минут содержание азота в продуктах нитрования древесины березы увеличивается. Продолжительность выдерживания древесины березы в ТФУК незначительно влияет на данный показатель. Высокая растворимость полученных продуктов в ацетоне дает основание полагать, что в них содержатся в основном нитраты целлюлозы с равномерным замещением гидроксильных групп на нитрогруппы в макромолекулах целлюлозы. Вязкость, а, следовательно, и степень полимеризации ацетоновых растворов полученных образцов нитрованной древесины возрастает с увеличением продолжительности выдерживания в азотной кислоте, что вероятно связано с увеличением однородности. Следовательно, оптимальными условиями для прямого нитрования древесины березы являются продолжительность выдерживания в ТФУК 60 мин, продолжительность процесса нитрования 60 мин. При этом увеличение температуры нитрования с 30 °C до 80°C приводит к незначительному увеличению содержания азота, растворимости в ацетоне, а также относительной вязкости ацетоновых растворов.

По результатам химического анализа сделано предположение, что в условиях прямого нитрования древесины березы в среде ТФУК образуются продукты, близкие по свойствам к динитратам целлюлозы. Лигнин в процессе нитрования частично нитруется и/или окисляется и переходит в маточный раствор, на что указывает цвет промывных вод и наличие в их УФ-спектре полос поглощения в диапазоне 260-290 нм. Правильность сделанных предположений подтверждено методом ИК-спектроскопии. В спектрах динитрата древесной целлюлозы и продуктов нитрования древесины березы содержатся характеристичные полосы поглощения ОН-групп (3700-3100 см⁻¹), нитрогрупп (1660, 1280 и 835 см⁻¹) и отсутствуют полосы поглощения, характерные для лигнина. Кроме того, в спектре продуктов нитрования древесины березы содержится полоса поглощения колебаний метоксильных групп макромолекулы ксилана (1450-1460 см⁻¹). Анализ раствора после промывания продуктов нитрования показал, что в нем содержится 3-4% гемицеллюлоз.

Известно, что нитраты целлюлозы со степенью замещения 2,0 полностью растворяются в спирто-эфирной смеси [12]. Растворимость наших продуктов в данном растворителе составляет 10-30%. Такая растворимость продуктов прямого нитрования древесины березы может быть связана с присутствием в них продуктов нитрования гемицеллюлоз, которые малорастворимы в спирто-эфирной смеси.

Для очистки продуктов нитрования древесины березы от примесей продуктов нитрования и деструкции гемицеллюлоз и лигнина была проведена обработка азотно-спиртовой смесью по Кюршнеру. Установлено, что содержание азота после обработки практически не отличается от исходных значений, растворимость в ацетоне увеличивается до 98%, растворимость в спирто-эфирной смеси до 35-64%.

Физико-химические методы предобработки растительного сырья способствуют увеличению доступности функциональных групп для действующих реагентов [13]. С этой целью нами проведено измельчение исходных опилок древесины березы, их обработка с помощью кавитации и взрывного автогидролиза. Полученную растительную массу обработали ТФУК и азотной кислотой (табл. 2).

Таблица 2. Свойства продуктов нитрования древесины березы в среде ТФУК с разными условиями предобработки растительного сырья (продолжительность выдерживания в ТФУК 60 мин, продолжительность процесса нитрования 60 мин).

Способ предобработки	Содержание	одержание Растворимость, %				
опилок	азота, %	В ацетоне	В спирто-эфирной смеси			
-	11,2-11,6	98	25-28			
Механическое измельчение	11,4	100	30			
Кавитация	11,0	100	50			
Взрывной автогидролиз	11,5	98	70			

Экспериментальные данные показывают, что наиболее замещенные и однородные по химическому составу продукты нитрования древесины березы образуются при обработке опилок в условиях взрывного автогидролиза.

Таким образом, разработаны условия получения азотнокислых эфиров целлюлозы из древесины березы в среде ТФУК, которые сравнимы по содержанию азота, растворимости в ацетоне и спирто-эфирной смеси с аналогичными свойствами нитратов, полученных из древесной целлюлозы. Лигнин в процессе нитрования частично нитруется и/или окисляется и переходит в маточный раствор.

Литература:

1. Генералов М.Б., Силин В.С. Химические реакторы производств нитропродуктов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 392 с.

2. Косточко, А.В. Современное состояние науки и технологии в области производства нитратов целлюлозы // Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение: материалы 10-й Всеросс. науч.-технич. конф. с международным участием. – Суздаль, 2003 – С. 94-100.

3. Коваленко В.И. Молекулярно-структурная неоднородность нитратов целлюлозы: автореферат дис. ... доктора химических наук : 02.00.04.- Казань, 1995.- 32 с.

4. Макарова Е.И. Биоконверсия непищевого целлюлозосодержащего сырья: энергетических растений и отходов АПК: дис. канд. тех. наук: 03.01.06. – Щелково, 2015. – С. 32.

5. Авторское свидетельство №883057 (ССР). Способ получения нитратов целлюлозы / Першина Л.А, Салина А.Г., Касько Н.С., Анисимова О.А. // Б.И. 1981

6. Хрипунов А.К. Плиско Е.А. и др. Влияние условий растворения целлюлозы в ТФУК на изменения и свойства пленок //ВМС, Краткое сообщ. – 1975.- №8.- С. 600-603.

7. Чемерис Н.А., Мусько Н.П., Чемерис М.М. К вопросу о механизие растворения целлюлозы в трифторуксусной кислоте. 2. Изучение взаимодействия целлюлозы с трифторуксусной кислотой // Химия древыесины. – 1986. - №2. – С. 29-33.

8. Панченко О.А., Базарнова Н.Г. Сравнительная оценка реакционной способности целлюлозы, обработанной карбоновыми кислотами, методом ВЧ-кондуктометрии в реакции О-нитрования //Химия растительного сырья. - №1 – 2000. – С. 109-112.

9. Касько Н.С., Панченко О.А. //Химия растительного сырья. - №3 – 2001. – С. 37-48.

10. Касько, Н.С. Исследование нитрации целлюлозы в среде трифторуксусной кислоты: дис. канд. хим. наук: 05.21.03. – Барнаул, 1984. – С. 140.

11. Калюта Е.В., Касько Н.С. Молекулярный состав 2,3-динитратов целлюлозы// Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение: материалы 11-й междунар. научн-техн. конф. – Владимир, 2007. – С. 188-189.

12. Коваленко, В.И. Молекулярно-структурная неоднородность нитратов целлюлозы // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – №8. – С.803–817.

13. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Калюта Е.В., Микушина И.В., Катраков И.Б. Химические превращения целлюлозы в составе растительного сырья // Химия растительного сырья. 2005. №3. С.75–84.

ГИДРОЛИЗ-ДЕГИДРАТАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА СИБУНИТ

Н.В. Громов*, О.П. Таран, П.А. Колинько, В.Н. Пармон

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск e-mail: *gromov@catalysis.ru

1. Введение

Глюкоза представляет собой ценный углевод с широким промышленным применением, в том числе для производства 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ). 5-ГМФ, включаемый в число так называемых «молекул-платформ» (platform molecules), является одним из самых перспективных источников сырья для промышленности. Среди возможных областей применения 5-ГМФ можно назвать синтез полимерных материалов, смол, растворителей, а также производство биотоплив (диметилфуран – высококалорийное и высокооктановое топливо, у-валеролактон – полупродукт синтеза биотоплив) [1]. В настоящее время 5-ГМФ получают вз углеводов пищевого назначения (фруктозы, глюкозы, сахарозы, крахмала, инулина) [2], что создает серьезную конкуренцию между пищевым и непищевым направлениями их использования, с применением растворимых кислотных катализаторов (серная, соляная кислоты) и двухфазных водно-органических (диметилсульфоксид, бутанол, метилэтилкетон и др.) смесей растворителей [2, 3]. Отсутствие широкой базы дешевых ресурсов, а также применение сложных и многостадийных технологий получения 5-ГМФ ведет к высокой стоимости и низкой доступности этого соединения для промышленной переработки [1]. Использование непищевого полисахарида целлюлозы как альтернативного сырья, одностадийная организация процесса (one-pot технологии), а также применение твердых кислотных катализаторов будут способствовать удешевлению целевого продукта и преодолению недостатков существующих технологий.

Среди существующих твердых кислотных катализаторов весьма перспективными представляются углеродные каталитические системы благодаря их высокой стабильности в жестких реакционных [4, 5].

Задачей настоящего исследования являлась разработка твердого кислотного катализатора гидролиза-дегидратации целлюлозы в глюкозу и 5-ГМФ на основе углеродного графитоподобного материала Сибунит, а также кинетическое моделирование процесса и выявление механизма каталитического действия.

2. Экспериментальная часть

Катализаторы на основе Сибунита были приготовлены методами сульфирования концентрированной серной кислотой при 80-250 °C (образцы C-S80, C-S150, C-S200 и C-S250), окисления влажной воздушной смесью (C-O) или 23 и 32% растворами азотной кислоты (C-N23 и C-N32), а так же дополнительным сульфированием при 200 °C окисленных катализаторов (образцы C-O-S200, C-N23-S200, C-N32-S200, соответственно). Катализаторы были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, титрованием с NaOH, АЭС, РФЭС, РФА. Испытания катализаторов в гидролизе-дегидратации целлюлозы проведены в статическом (автоклав) и проточном реакторах высокого давления при температурах 180 и 200 °C, соответственно. Анализ продуктов проводился методом ВЭЖХ.

3. Результаты и обсуждение

Синтез катализаторов

В нашей работе для приготовления катализаторов гидролиза целлюлозы использовался Сибунит с размером частиц 56–94 мкм. Площадь поверхности исходного немодифицированного угля, согласно методу низкотемпературной адсорбции азота,
составила 379 м²·г⁻¹, а содержание кислотных групп, определенное титрованием щелочью, составило 0.042 ммоль г⁻¹ (Таблица 1).

Кат-ор	S _{BET} , M ² ·Γ ⁻¹	V _{mesopore} , CM ³ ·Γ ⁻¹	С _{acid groups} , ммоль г ⁻¹	С _{acid groups} , мкмоль · м ⁻²	Содержа- ние -SO ₃ -%	Содержание О, %
С	379	0.213	0.042	0.11	0	5.02
C-S80	344	0.200	0.14	0.41	0.14	5.28
C-S150	360	0.222	0.32	0.88	0.25	6.81
C-S200	400	0.240	0.40	1.00	0.15	8.34
C-S250	221	0.069	0.62	2.68	0.11	8.63
C-O	348	0.33	0.28	0.80	0	6.38
C-N-32	320	0.27	0.36	1.12	0.08	8.47
C-N-23	306	0.22	0.33	1.08	-	-
C-O-S200	343	0.30	0.49	1.43	0	6.97
C-N-32-S200	290	0.27	0.51	1.76	0.06	8.27
C-N-23-S200	299	0.23	0.49	1.64.	-	-

Таблица 1. Текстурные характеристики углеродных катализаторов, определенные низкотемпературной адсорбцией азота, содержание кислотных групп на поверхности по результатам титрования с NaOH, содержание сульфо- и кислородсодержащих групп по данным РФЭС.

Нашей задачей было определение оптимальных условий обработки Сибунита, позволяющей не только закрепить наибольшее количество кислотных групп, но и избежать существенного изменения морфологии угля. Исследование образцов катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота (Таблица 1) показало, что сульфирование при температурах 200 °C и ниже не приводит к уменьшению площади поверхности (S_{вет}) и объема мезопор (V_{mesopore}). Причем при 200 °С S_{BET} и V_{mesopore} даже несколько увеличи-ваются. При температуре 250 °С наблюдается уменьшение величины S_{BET} на ~30%, а так же более чем трехкратное уменьшение объема мезопор по сравнению с другими сульфированными образцами и исходным Сибунитом. Это свидетельствует о разрушении текстуры углеродного материала, видимо, в результате схлопывания мезопор. Исследование окисленных и окисленных-сульфированных катализаторов методом адсорбции азота показало, что все методы обработки приводят к частичному разрушению структуры углерода. Окисление влажным воздухом оказалось более щадящим методом для структуры материала, чем окисление азотной кислотой (Таблица 1). В целом уменьшение поверхности и объема пор наблюдается в ряду C > C-O > C-O-S200 > C-N32 > C-N23> C-N23-S200> C-N32-S200. Т.е. дополнительное сульфирование окисленных катализаторов приводит к более сильному разрушению углеродного материала (Таблица 1).

Суммарное содержание фенольных, лактонных, карбоксильных и сульфо- групп на поверхности образцов было определено титрованием NaOH (Таблица 1). Содержание кислотных групп в сульфированных образцах после гидротермальной обработки и отмывки водой увеличивается с увеличением температуры сульфирования и в 3–15 раз превышает содержание кислотных групп в исходном Сибуните. Максимальное количество кислотных групп (0.62 mmol·g_{catalyst}⁻¹) содержит образец C-S250. Концентрации кислотных групп в расчете на площадь поверхности для образцов C-S200 и C-S250 (1.00 и 2.68 мкмоль·м⁻², соответственно) оказались сопоставимы с концентрациями кислотных групп на активированных углях, описанных в литературе (от 1.1 до 2.0 мкмоль·м⁻²) [6]. Количество кислотных групп после окисления варьируется от 0.80·до 1.12 мкмоль·м⁻², а после последующего сульфирования возрастает до 1.43–1.76 мкмоль·м⁻². В целом можно заключить, что общее содержание кислотных групп в окисленных образцах сопоставимо, а в окисленных-сульфированных в 1.5-2 выше по сравнению с сульфированным образцом Сибунита C-S200 (Таблица 1).

Исследования методом ПЭМ показали, что все катализаторы имеют морфологию подобную исходному Сибуниту. Это свидетельствует о том, что в процессе окисления и сульфирования не происходит кардинальной перестройки морфологии Сибунита. Модификации подвергается в основном поверхность угля за счёт химического связывания кислотных групп. Изменения же величины удельной поверхности углей обработки (Таблица 1) объясняются полным (C-S250 и C-N32) или частичным (C-S200) разрушением некоторых глобул Сибунита под действием сильных окислителей: серной или азотной кислоты. Полное разрушение глобул ведет к уменьшению удельной поверхности и объема мезопор (C-S250, Таблица 1), а частичное к росту этих параметров (C-S200, Таблица 1) Последнее возможно при частичном разрушении стенок глобул и «открытия» замкнутых полостей, наличие которых в углеродном материале можно предполагать исходя из способа синтеза Сибунита путем выжигания сажи в глобулах пиролитического углерода [7].

Для определения содержания серы и кислорода на поверхности углей использовался метод РФЭС. В спектрах изученных образцов С, С-S80, С-S150, С-S200, С-S250, С-О, С-O-S200 сера присутствует в двух состояниях: сульфидном и сульфатном. Образцы немодифицированного Сибунита и образец С-О содержат серу только в сульфидном состоянии. По-видимому, сера в сульфидном состоянии присутствует в составе исходно-го носителя Сибунита в качестве примеси. В спектрах, записанных для образца С-N32, сера присутствует также только в сульфидном состоянии, тогда как для образца С-N32, S200 присутствует дополнительное состояние - серы связанной с кислородом (в виде сульфо-групп -SO₃⁻). Для образцов катализатора определена весовая доля серы и кислорода на поверхности (Таблица 1).

РФЭС показывает, что немодифицированный Сибунит и окисленные образцы катализаторов не содержат сульфо-групп. Относительное весовое содержание серы в виде сульфо-групп на поверхности сульфированных углей возрастает почти в два раза при увеличении температуры сульфирования от 80 к 150 °C от 0.14 до 0.25%. Однако затем происходит уменьшение количества наносимой серы в виде -SO₂⁻ - до 0.15 и 0.11% при 200 и 250 °C, соответственно. Интересно отметить, что при сульфировании происходит довольно заметное увеличение доли атомов кислорода, содержание которого непрерывно возрастает при переходе к более высоким температурам сульфирования. Увеличение доли кислорода нельзя объяснить только сульфированием. Хотя померить количество кислорода, связанного с серой, не представлялось возможным, его количество можно оценить, полагая, что при нанесении одной сульфо-группы -SO₃⁻ с одним атомом серы закрепляется три атома серы. Так как соотношение атомных масс одного атома серы с тремя атомами кислорода равно 3.^{а.е.м.}о/а.е.м.₉ = 3.^{15.999}/32.059 =1.50, отсюда можно оценить, что количество кислорода, нанесенного в сульфогруппах на поверхности составляет 0.21, 0.37, 0.22 и 0.16% для C-S80, C-S150, C-S200, C-S250 соответственно. Данные оценки заметно ниже чем определенное по XPS содержания, кроме образца C-S80, для которого эти оценки практически совпадают, что может свидетельствовать о фактическом отсутствии окислительных процессов при сульфировании при 80 °С. При более высоких температурах обработки происходит окисление поверхности Сибунита серной кислотой, наряду с собственно процессом сульфирования, и образование на поверхности кислотных групп.

Сравнение образцов угля С-О и С-N32, окисленных влажной воздушной смесью и 32% раствором азотной кислоты соответственно, показало, что окисление влажным воздухом позволяет нанести меньше кислород-содержащих частиц на поверхность по сравнению со вторым способом обработки. Однако Сравнительный анализ данных РФЭС для окисленных и окисленных-сульфированных образов показал довольно неожидан-

ный результат. Оказалось, что при сульфировании при 200 °С количество нанесенных сульфо-групп оказалось в два раза меньше по сравнению с образцом C-S200.

Можно заключить, что степень сульфирования углеродного материала и глубина окисления явно разнонаправлены: чем выше кислотность поверхности Сибунита, тем меньше закрепляется на поверхности сульфо-групп. Объяснить данный эффект можно исходя из механизма реакции сульфирования [8]. При сульфировании активной частицей является серный ангидрид SO₃ - соединение с сильным дефицитом электронов, выступающее при сульфировании как электрофильный агент. Малоокисленная углеродная гидрофобная поверхность с С-Н группами [9, 10] отрицательно заряжена [11], поэтому становится возможна электрофильная атака ангидридом углеродной поверхности с образованием сульфокислоты (соединения типа C-SO₃⁻). Однако при сильном окислении поверхности кислородсодержащие кислотные группы стягивают на себя электронную плотность, что приводит к локализации на углеродной поверхности положительного заряда и делает невозможной нуклеофильную атаку, делая сульфирование невозможным.

В целом можно заключить, что разработанные в данной работе кислотные катализаторы на основе углеродного Сибунита представляют собой сильно окисленные по сравнению с необработанным углем материалы, несущие преимущественно кислые окисленные группы.

Исследование стабильности серосодержащих катализаторов на примере C-S200 и C-O-S200 методом рентгенофлуоресцентного анализа показало, что катализаторы стабильны в гидротермальной среде до 200 °C, а в более жестких условиях (до 300 °C) наблюдается вымывание серы.

Испытания катализаторов

Каталитические свойства приготовленных твердых кислотных катализаторов были исследованы в гидротермальной деполимеризации механически активированной целлюлозы при 180 °С в атмосфере аргона. Анализ реакционных смесей после реакции проводился методом ВЭЖХ. Выходы продуктов реакции были определены как отношение содержания углерода в продукте к общему содержанию углерода в исходной целлюлозе. Основными продуктами процесса оказались 5-HMF и глюкоза. Кроме того, зарегистрировано образование промежуточных (целлобиоза, фруктоза) и побочных продуктов процесса (манноза). Наблюдались небольшие количества муравьиной и левулиновой кислот, образующихся в результате разложения 5-ГМФ (максимальные выходы 2.5 и 4.6%, соответственно, во всех опытах с твердыми катализаторами. Фурфурол наблюдался в опытах с сульфированным углеродом с выходами 1-6%. Образование водорастворимых олигосахаридов регистрировалось только в течение первого часа реакции. Общая схема исследуемого процесса представлена на Рисунке 1. Отметим, что суммарный выход растворенных продуктов получен для наиболее как для активных твердых, так для растворимого катализатора не превысил 65%. Это, по-видимому, вызвано неполным растворением целлюлозы, а именно кристаллической её части, которая составляла ~37 %. На данном этапе работы отделить непрореагировавшую целлюлозу от катализатора нам не удалось.

В холостом опыте в чистой воде при 180 °С выход глюкозы составил лишь 7%. Образование других продуктов, в том числе 5-ГМФ не наблюдалось. Эксперимент с исходным Сибунитом показал полное отсутствие его каталитической активности. Все модифицированные углеродные катализаторы продемонстрировали высокую активность в исследуемом процессе. В присутствии образца C-S200 были получены максимальные выходы глюкозы и 5-НМF, которые составили 45.9% и 21.5% после 2 и 5 часов реакции соответственно (Таблица 2). Во всех экспериментах с увеличением времени гидролиза с 2 до 5 часов наблюдается снижение выходов глюкозы в несколько раз, что объясняется превращением глюкозы в 5-НМF в ходе реакции дегидратации. Интересно отметить, что максимальные выходы целевых продуктов реакции – глюкозы и 5-ГМФ – возрастают при переходе от образца C-S150 к C-S200, что может быть объяснено ростом количества кислотных групп на поверхности. Однако в присутствии катализатора C-S250 выходы меньше, чем в присутствии C-S200, несмотря на заметно более высокую концентрацию кислотных групп на поверхности катализатора C-S250. Такое падение активности может быть вызвано сильным разрушением поверхности катализатора C-S250 при его синтезе. В результате уменьшения удельной площади поверхности происходит снижение числа доступных мест для адсорбции интермедиатов и их превращений в приповерхностном слое катализатора. В таком случае, наблюдаемая активность катализатора лимитируется внешней диффузией интермедиатов к поверхности катализатора.

Для, окисленных разными методами образцов Сибунита существенная разница выходов целевого продукта 5-ГМФ и глюкозы не наблюдалась, что может объясняться сопоставимым количеством кислотных групп на их поверхности. Однако приблизительно такие же выходы глюкозы и 5-НМГ были зафиксированы и для окисленных-сульфированных образцов, несмотря на то, что общее содержание кислотных групп на поверхности в данных образцах в среднем в 1.5 раза больше чем в окисленных катализаторах. В среднем величина выходов 5-НМГ и глюкозы разнонаправлено колебалась в интервале 17-20% и 38-42%, соответственно. Максимальный выход 20.3% 5-ГМФ получен в присутствии образца С-N32 окисленного 32-процентной азотной кислотой. Максимальный выход глюкозы (43.7%) – в присутствии катализатора С-O-S200 окисленного влажным воздухом и сульфированного. Однако эти результаты не превысили результатов полученных для катализатора С-S200, сульфированного при 200 °С.



Рисунок 1 – Общая схема превращения целлюлозы в глюкозу и 5-ГМФ.

Таким образом, активность окисленных и окисленных-сульфированных находится в диапазоне между активностью образцов Сибунита, сульфированного при 150 и 200 °C. Сопоставление результатов проведенного исследования каталитической активности и стабильности текстуры сульфированных углеродных катализаторов на основе графитоподобного углеродного материала Сибунит позволяет сделать вывод о том, что среди изученных образцов наиболее перспективным представляется Сибунит, обработанный серной кислотой при 200 °C (образец C-S200) благодаря стабильности текстуры, высокому содержанию кислотных групп и наибольшим выходам целевых продуктов. Хотя с технологической точки зрения может быть интересен катализатор, окисленный влажным воздухом благодаря простоте приготовления и отсутствию процедур промывки дающих большие объемы опасных сточных вод.

Полученные нами достаточно высокие выходы 5-ГМФ при значительно меньших выходах левулиновой кислоты могут свидетельствовать о принципиально ином механизме гидролиза целлюлозы в присутствии твердых кислотных углеродных катализаторов по сравнению с растворимыми кислотами. Мы полагаем, что на углеродных катализаторах возможна адсорбция глюкозы и/или олигосахаридов. Тогда последующие их превращения происходят уже на поверхности катализатора, что приводит к стабилизации 5-ГМФ, являющегося более гидрофобным соединением, чем левулиновая и муравьиная кислоты.

Исследование активности углеродных катализаторов в гидролизе-дегидратации активированной целлюлозы также проведено в проточном реакторе. Оптимальные условия испытаний, определенные экспериментально, – 200 °C, давление воды 250 атм, остановка потока 20 минут, скорость потока 0.5 мл·мин⁻¹.



А Б **Рис. 2.** Кинетические кривые накопления глюкозы (A) и 5-ГМФ (Б) в гидролизе-дегидратации целлюлозы в присутствии катализаторов на основе Сибунита в проточном реакторе. Целлюлоза 0.25 г, катализатор 0.2 г, 200 °C, 250 атм., скорость потока 0.5 мл·мин⁻¹, время эксперимента 5 часов. + - C, ◊ - C-S80, - C-S150, ♦ - C-S200, ■ - C-O, □ - C-O-S200, ● - C-N32, ○ - C-N32-S200, ▲ - C-N23, △ - C-N23-S20.

По активности в реакции гидролиза (в образовании глюкозы) углеродные катализаторы разделяются на три группы (Рис. 2 А). В группе с самой низкой активностью находится немодифицированный Сибунит. Его каталитическая активность лишь несколько выше активности воды (выходы глюкозы и 5-ГМФ 20 и 4.8%, соответственно). Во вторую группу попадают сульфированные и окисленные катализаторы. Для сульфированных образцов наблюдается рост выходов C-S150 < C-S200. Активность окисленных катализаторов близка к активности сульфированных углей C-S150 и C-S200. Активность в образовании глюкозы образца C-O оказалась наибольшей, хотя он обладает наименьшей кислотностью. Эти результаты подтверждают выводы, полученные для статического реактора. Окисленные-сульфированные катализаторы, составляющие третью группу по активности, оказались в 1.5-2 раза активнее и окисленных, и сульфированных катализаторов, что согласуется с их большей общей кислотностью. Наибольший выход глюкозы в проточном реакторе получен в присутствии катализатора C-N32-S200 (74%). В проточном реакторе суммарные выходы 5-ГМФ крайне низки и составляют 2-10%, что свидетельствует о низкой скорости дегидратация глюкозы, которая не успевает произойти с высоким выходом за время контакта 20 минут. В дегидратации более активны сульфированные угли, а их активность убывает в ряду: C-S150 > C-S80 > C-S200 (Рис. 2 Б). Интересно, что наиболее активен C-S150, содержащий наибольшее количество кислотных сульфогрупп согласно РФЭС. Окисленные-сульфированные угли менее активны в дегидратации глюкозы по сравнению с окисленными углями.



Рис. 3. Кинетики превращения основных интермедиатов гидролиза-дегидратации целлюлозы (□ - целлобиоза, ■ - глюкоза, ○ - 5-ГМФ, - манноза,) в сравнении с смоделированными кинетическими кривыми (сплошные линии). Целл и катализатор 10 гл-1, 45 мл, 180 °С, 10 атм. (Ar), 1500 об. мин-1, время реакции 7 часов.

Кинетическое моделирование процесса

С перспективным образцом углеродного катализатора C-S200 проведены кинетические исследования превращений основных интермедиатов и продуктов процесса – целлобиозы, глюкозы, маннозы, фруктозы, 5-ГМФ, фурфурола в статическом и проточном реакторах (Рис. 1). Из кинетических кривых, спрямляющихся в полулогарифмических координатах (первый наблюдаемый порядок реакции), определены константы скоростей реакций гидролиза-дегидратациицеллюлозы.Константы, оценкакоторых невозможна по экспериментальным данным (k₀, k₁, k₃₀, k₄₀, k₅₀), определены путем подбора. Установлено, что растворение целлюлозы и превращение глюкозы во фруктозу медленные стадии (лимитирующие), а гидролиз и превращение фруктозы быстрые реакции. Превращение сахаров в 5-ГМФ и фурфурол – необратимо. На

основании схемы процесса (Рис. 1) разработана 17-стадийная кинетическая модель. Составлена система дифференциальных уравнений для моделирования кинетических кривых, которая была разрешена с помощью программного обеспечения Mathcad 15.0. Разработанная кинетическая модель описывает процесс гидролиза-дегидратации целлюлозы, а также превращения интермедиатов исследуемого процесса не только качественно, но и количественно с хорошей точностью (Рис. 3)

4. Заключение

Выполнены исследования по разработке на основе мезопористого графитоподобного углеродного материала Сибунит стабильных, высокоактивных и селективных твердых кислотных катализаторов гидролиза-дегидратации целлюлозы в глюкозу и 5-ГМФ. Катализаторы полученны путем активации угля методами сульфирования H_2SO_4 при различных температурах, окисления влажным воздухом или HNO₃ и окисления-сульфирования, и исходный углеродный материал изучены методами низкотемпературной адсорбции N_2 , кислотно-основного титрования NaOH, РФЭС, РФА. Каталитические свойства исследованы в процессе гидролиза-дегидратации механически активированной микрокристаллической целлюлозы в статическом и проточном реакторах при 180°С.

Сульфирование Сибунита при температуре выше 200 °С ведет к существенному разрушению текстуры материала. Количество кислотных групп на поверхности увеличивается с ростом температуры обработки.

Все методы окислительной обработки углеродного материала ведут к его разрушению, а дополнительное сульфирование усиливает этот эффект. Общее содержание кислотных групп (сульфо-, карбоксильных, лактонных и фенольных) для окисленных образцов сопоставимо, а для окисленных-сульфированных превышает в 1.5-2 раза количество кислотных групп перспективных образцов Сибунита, сульфированных при 200 и 150 °C.

Наблюдалась высокая каталитическая активность всех обработанных материалов, а основными продуктами реакции являлись глюкоза и 5-гидроксиметилфурфурол.

Для гидролиза полисахарида в глюкозу более всего подходят проточные условия и окисленные-сульфированные катализаторы. Для синтеза 5-ГМФ, напротив, благоприятны статические условия и сульфированные катализаторы. Максимальные выходы 5-ГМФ и глюкозы в оптимальных условиях составили 21 и 74%, соответственно.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гран № 14-03-00854_а) и совместного проекта НАН Беларуси и Сибирско-го отделения РАН V.46-6.

Литература:

1. Mukherjee, A., Dumont, M.-J., Raghavan, V., Biomass and Bioenergy 72 (2015) 143-183.

2. Perez, S.,Mazeau, K. Conformation, structures, and morfologies of celluloses // Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility. Second edition / Severian Dimitriu. – New York: Marcel Dekker, 2005. – c. 41-64.

3. Zhang, Z. C. Chapter 3 – Emerging Catalysis for 5-HMF Formation from Cellulosic Carbohydrates // New and Future Developments in Catalysis / Steven L. Suib. – Amsterdam: Elsevier, 2013. – c. 53-71.

4. J. Pang, A. Wang, M. Zheng, et. al, Chem. Comm. 46 (2010) 6935-6937.

5. F. Yang, Q. Liu, X. Bai, et. al. Bioresour. Technol. 102 (2011) 3424-3429.

6. Pang, J., Wang, A., Zheng, M. , et al. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures // Chemical Communications. – 2010. – V. 46. – N – P. 6935-6937.

7. Likholobov, V. A. Catalysis by Novel Carbon-Based Materials // Catalysis by unique metal ion structures in solid matrices from science to application / G. Centi, B. WichterlováA.T. Bell. – Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001. - C. 295-306.

8. Morrison, R. T., Boyd, R. N. Organic chemistry. Secon edition / Robert T. MorrisonRobert N. Boyd. – Boston (USA): Allyn and Bacon Inc., 1977. - 1133 c.

9. Foo, G. S., Sievers, C. ChemSusChem 8 (2015) 534-543.

10. Yabushita, M., Kobayashi, H., Hasegawa, J. Y., et al. ChemSusChem 7 (2014) 1443-1450.

11. Studies in Surface Science and Catalysis. Volume 80. Fundamentals of Adsorption / Suzuki Motoyuki. – Elsevier, 1993. – 1-799 c.

НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО СЫРЬЯ

М.Н. Денисова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

В настоящее время большой практический интерес представляют отходы растениеводства. Ежегодно после уборки урожая зерновых отходы сельскохозяйственной переработки в нашей стране составляют свыше 200 млн т. Алтайский край занимает первое место в России по посевной площади (5,4 млн. га) и относится к агропромышленному региону РФ, в котором воспроизводство злаковых культур является одной из основных отраслей деятельности. Растительные отходы зернопереработки составляют до 28 % от общего объема выращиваемых злаков и на сегодняшний день не находят квалифицированного применения, так как большая часть их остается на полях или сжигается. Основным достоинством такого сырья является его ежегодная воспроизводимость и невысокая стоимость. В то же время, однолетние растения являются источником ряда ценных продуктов природного происхождения, в том числе и целлюлозы.

В ИПХЭТ СО РАН проводятся исследования по гидротропной переработке недревесного растительного сырья (мискантуса) в целлюлозу с дальнейшим синтезом нитратов целлюлозы [1-3].

Целью настоящей работы является получение гидротропной целлюлозы из вторичного сельскохозяйственного сырья с последующим синтезом сложных эфиров.

В качестве сырья в работе использовали солому пшеницы, овса и шелуху овса, собранные с полей Алтайского края. Химический состав сырья приведен в таблице 1.

_	Массовая доля*, %					
Вид сырья	целлюлозы по Кюршнеру	лигнина	золы	пентозанов	экстрактивных вешеств**	
Солома пшеницы	48,5	20,7	4,3	23,6	2,7	
Солома овса	46,9	18,2	6,6	22,4	5,6	
Шелуха овса	44,7	18,1	4,6	30,8	1,0	

Таблица 1. Химический состав вторичного сельскохозяйственного сырья

* - в пересчете на абсолютно сухое сырье

** - экстрагент – метилен хлористый

Содержание целлюлозы в сырье составляет 45-49 %, в связи с этим исследуемые виды сырья можно охарактеризовать как перспективные источники целлюлозы.

Гидротропная варка соломы пшеницы, овса и шелухи овса проведена в одинаковых условиях в универсальной термобарической установке [4] при следующих режимах: 35 %-ный раствор C_6H_5 COONa, температура 180 °C, продолжительность 5 ч, модуль 10:1. Далее проведена промывка образца целлюлозы порцией гидротропного раствора (1:20) и водой (1:20). Анализ полученных образцов технической целлюлозы показал, что содержание нецеллюлозных компонентов достигает более 15 %, из них содержание лигнина составляет до 7 %.

С целью удаления нецеллюлозных компонентов образцы технической целлюлозы подвергли одноступенчатой отбелке с применением H_2O_2 в щелочной среде (pH 10-11) [1]. Полученная беленая целлюлоза высушена при температуре 20-25 °C до влажности 6-8 % и проанализирована по основным характеристикам (таблица 2).

Отбелка H₂O₂ позволила удалить большую часть нецеллюлозных компонентов, содержащихся в технической целлюлозе. В процессе отбелки произошло концентрирование целлюлозы до 92 % и значительное снижение массовой доли лигнина (до 1,5-1,7%).

Таблица 2. Выход и характеристики образцов беленой целлюлозы из соломы пшеницы, овса и шелухи овса, полученных гидротропным способом

Наименование	Выход*, Массовые доли, %)	
образца	%	α-целлюлозы	Лигнина	Пентозанов	Золы	Экстрактив- ных вешеств
Солома пшеницы	39,4	91,9	1,6	5,0	1,2	0,2
Солома овса	39,0	91,3	1,7	4,8	1,9	0,2
Шелуха овса	37,9	91,6	1,5	5,6	1,0	0,1

Нитрование образцов беленой целлюлозы (с влажностью не более 5 %) проведено в смеси содержащей HNO₃ и H₂SO₄ с добавлением 14 % H₂O. В полученных образцах нитратов целлюлозы определен выход и основные характеристики (массовая доля азота (ферросульфатным методом), вязкость 2 %-ного раствора нитратов целлюлозы в ацетоне, растворимость в спирто-эфирной смеси по стандартам, принятым в отрасли.

Полученные нитраты гидротропной целлюлозы соломы пшеницы, овса и шелухи овса характеризуются полной растворимостью в 2 %-ном растворе ацетона. Выход нитратов целлюлозы составил около 130 %. Массовая доля азота составляет 11,5-12,0 % (таблица 3), что соответствует степени замещения 2,1-2,2.

Для сравнения характеристик синтезированных образцов нитратов целлюлозы плодовых оболочек овса в таблице 3 приведены характеристики лакомастичного коллоксилина [5], сравнение которых показывает близость полученных значений и возможность использования синтезированных нитратов в производстве мастики, нитролаков, нитропленки и строительных линолеумов.

Наименование образца	Массовая доля азота, %	Вязкость, мПа·с	Растворимость в спирто- эфирной смеси, %
Нитраты целлюлозы соломы пшеницы	11,96	10	93
Нитраты целлюлозы соломы овса	12,00	14	94
Нитраты целлюлозы шелухи овса	11,45	16	93
Лакомастичный коллоксилин	10,66-12,41	3,7-15,8	_

Таблица 3. Характеристики образцов нитратов целлюлозы из соломы пшеницы, овса, шелухи овса и лакомастичного коллоксилина

Получение нитратов целлюлозы соломы пшеницы, овса и шелухи овса доказано методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах нитратов целлюлозы присутствуют основные полосы поглощения, характерные для нитратов целлюлозы из хлопка [5, 6]: 3200-3700 см⁻¹ – полоса поглощения непроэтерифицированных гидроксильных групп, что свидетельствует о неполном замещении нитрата целлюлозы (степень замещения 2,1-2,2); ~1630 см⁻¹ – ассиметричные валентные колебания нитрогруппы у С₂ и С₃ элементарного глюкопиранозного звена макромолекулы целлюлозы; ~1279 см⁻¹ – симметричные валентные колебания групп NO₂; ~677 см⁻¹, ~743 см⁻¹, ~817 см⁻¹ – плоскостные деформационные, внеплоскостные маятниковые и валентные колебания нитроэфирных групп соответственно.

В результате проведенных исследований из вторичного сельскохозяйственного сырья гидротропным способом выделены образцы целлюлозы, последующая отбелка которых позволила получить продукты с содержанием α-целлюлозы до 92 % и лигнина около 1,5 %. Нитрованием образцов беленой целлюлозы соломы пшеницы, овса и шелухи овса в условиях получения коллоксилинов, синтезированы образцы нитратов целлюлозы, характеризующиеся массовой долей азота до 12 % и растворимостью в спирто-эфирной смеси более 90 %. Сравнение характеристик полученных нитратов целлюлозы соломы и шелухи овса с характеристиками лакомастичного коллоксилина показывает близость полученных значений и возможность использования данных продуктов в лакокрасочной промышленности. Методом ИК спектроскопии установлено, что синтезированные продукты представлены нитратами целлюлозы.

Литература:

1. Денисова М.Н. Гидротропная делигнификация недревесного сырья: диссертация ... на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.21.03 / Сибирский государственный технологический университет. Бийск, 2014. – 137 с.

2. Денисова М.Н., Огиенко А.Г., Будаева В.В. Исследование структур мискантуса, гидротропной целлюлозы и нитратов, полученных из нее // Химия растительного сырья. – 2012. – № 4. – С. 19-27.

3. Корчагина А.А., Денисова М.Н., Будаева В.В., Золотухин В.Н. Синтез производных гидротропной целлюлозы // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22, № 5. – С. 461-468.

4. Полезная модель № 2518 (РФ). Качающийся автоклав с электрообогревом для проведения гетерогенных процессов / В.А. Куничан, Г.И. Севодина, В.П. Севодин, Ю.Н. Денисов, В.М. Буров / 16.08.1996.

5. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. – Ч.П. – СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – 1142 с.

6. Коваленко В.И., Сопин Г.М., Храпковский Г.М. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы / Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова. – Минск: Наука, 2005. – 213 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОСТАДИЙНОГО ГИДРОЛИЗА ОБРАЗЦОВ ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

М.Н. Денисова¹, Т.Б. Медведева², Д.А. Яценко², О.П. Таран^{2,3}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск ²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук ³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

Недревесное растительное сырье широко распространено по всему миру и благодаря высокому приросту биомассы обладает огромным промышленным потенциалом. В настоящее время исследование процессов, направленных на экологически безопасную комплексную переработку растительного сырья является приоритетной задачей с точки зрения фундаментальной науки и рационального использования природных ресурсов в химической технологии. Переработку возобновляемых источников биомассы (растительных отходов сельского хозяйства и энергетических растений) возможно реализовать гидротропным способом, который предполагает использование безопасных варочных реагентов и не сопровождается выбросами серо- и хлорсодержащих веществ. Кроме того, этот «зеленый» способ позволяет максимально эффективно использовать растительное сырье, позволяя получить одновременно два биополимера: целлюлозу и лигнин. Целлюлоза, как полимер, является исходным сырьем в процессе получения глюкозы и ее производных (например, 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ), которые являются перспективными химическими соединениями используемыми в целом ряде отраслей промышленности. Применение водных растворов кислотных катализаторов является перспективным подходом к проведению процесса гидролиза в связи с низкой стоимостью растворителя и высокой скоростью процесса гидролиза. Замена растворов кислот на твердые кислотные катализаторы позволяет облегчить стадию отделения целевого продукта от катализатора, тем самым уменьшая количество сточных вод.

Для более эффективного протекания гидролиза применяют процессы активации целлюлозы, способствующие повышению реакционной способности субстрата. Механическая активация признана одним из эффективных методов направленного изменения свойств твердых тел, приводящих к повышению их реакционной способности.

Таким образом, целью работы является исследование процесса одностадийного гидролиза образцов целлюлозы из легковозобновляемого растительного сырья, полученных гидротропным способом в присутствии твердых кислотных углеродных катализаторов.

В качестве объектов исследования в работе использовали образцы технической целлюлозы из мискантуса, соломы пшеницы и шелухи овса, полученные гидротропным способом [1, 2]. Основные характеристики образцов целлюлозы приведены в таблице 1.

Наименование	Массовая доля*, %					
образца	α-целлюлозы	лигнина	золы	пентозанов	экстрактивных вешеств	
Целлюлоза из	83.6	6.6	2.8	6.1	0.8	
мискантуса	05,0	0,0	2,0	0,1	0,0	
Целлюлоза из	70.1	78	26	07	0.7	
соломы пшеницы	79,1	7,0	2,0),/	0,7	
Целлюлоза из	76.0	67	37	13.8	0.2	
шелухи овса	/0,0	0,7	5,2	15,0	0,2	
* - в пересчете на абсолютно сухое сырье						

Таблица 1. Основные характеристики образцов технической целлюлозы, полученной гидротропным способом

Активацию образцов целлюлозы проводили в планетарной мельнице «Активатор-2S" (ЗАО "Активатор", г. Новосибирск, Россия) в две стадии. Условия активации: объем барабана 250 мл, масса целлюлозы 10 г, масса шаров 340 г, ускорение мелющих тел 76,8 g. На первой стадии диаметр шаров составил 10 мм, время активации 10 мин, на второй – 5 мм, время активации 10 мин.

Размер частиц целлюлозы измеряли при помощи оптического микроскопа "Биомед-5" (ООО "Биомед-М", г. Москва, Россия), оснащенного цифровой фотокамерой. Средний диаметр частиц определяли для каждого образца вычислением среднего значения из диаметров около 100 частиц, наблюдаемых на микрофотографиях.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов целлюлозы до и после активации проводили на дифрактометре Bruker D8 (Германия) с использованием излучения Cu K_{α} ($\lambda = 1.5418$ Å) при сканировании по точкам с интервалом 0,05°C в диапазоне 20 от 10 до 40°C. Дифрактограммы раскладывались на отдельные пики (101, 10ī, 021, 002, 040 и аморфной целлюлозы) с углами 20, равными: 15,2, 16,8, 20,6, 22,7, 34,1 и 21,5 соответственно [3]. Степень кристалличности рассчитывали как отношение суммы площадей пиков кристалличности целлюлозы к суммарной площади всех пиков.

В качестве катализаторов в работе использовали Сибунит-4, сульфированный дымящейся серной кислотой при температуре 200 °С и Сибунит-4, окисленный влажным воздухом [4, 5].

Катализатор Сибунит-4, сульфированный при 200 °С имеет следующие текстурные характеристики: размер частиц составляет 56-94 мкм, площадь поверхности углеродного материала, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота – 400 м²/г, содержание кислотных групп, оттитрованных щелочью (фенольных, лактонных и карбоксильных), – 0,4 ммоль г⁻¹. Катализатор Сибунит-4, окисленный влажным воздухом представлен той же фракцией с размером частиц 56-94 мкм, площадь поверхности углеродного материала составила 348 м²/г, содержание кислотных групп, оттитрованных щелочью (фенольных, лактонных и карбоксильных), – 0,28 ммоль г⁻¹.

Гидролиз образцов целлюлозы из недревесного растительного сырья до и после активации проводили в одинаковых условиях при температуре 180 °C и давлении аргона 1 MPa в автоклаве высокого давления (Autoclave Engineers, USA) при интенсивном перемешивании (1500 об/мин) механической мешалкой типа пропеллер с магнитным приводом. Содержание целлюлозы и катализатора составляло 10 г/л. Навески целлюлозы и катализатора помещали в реактор, добавляли 45 мл воды, реактор закрывали, промывали аргоном 6 раз и начинали нагрев реакционной смеси. После достижения температуры 180 °C (время достижения этой температуры составляет примерно 30 мин) отбирали нулевую пробу. В ходе реакции из автоклава периодически (через 1, 2, 3, 5 и 7 ч) отбирали пробы реакционной смеси для анализа.

Анализ продуктов реакционной смеси проводили методом ВЭЖХ на хроматографе Shimadzu Prominence LC-20, оборудованном рефрактометрическим и диодноматричным детекторами и колонкой Rezex RPM-Monosaccharide Pb^{2+} (Phenomenex, 300 мм * 5,0 мм), термостатированной при 70 °C. Деионизированная вода (Milli-Q) использовалась в качестве элюента и подавалась со скоростью 0,6 мл/мин.

Исследование гидролиза образцов гидротропной целлюлозы в присутствии твердых кислотных катализаторов проведено в условиях, отработанных для проведения гидролиза микрокристаллической целлюлозы [4, 5]. Образец микрокристаллической целлюлозы (фракция менее 0,10 мм, ЗАО Вектон, Санкт-Петербург) является химически чистым веществом и не содержит сопутствующих нецеллюлозных компонентов. Гидротропные целлюлозы мискантуса, соломы пшеницы и шелухи овса являются техническими и содержат в своем составе до 7-8 % лигнина, около 3 % золы и 6-14 % пентозанов. Интерес вызывает исследование каталитического гидролиза образцов гидротропной целлюлозы с имеющимися качественными характеристиками для сравнения полученных результатов с результатами исследования гидролиза микрокристаллической целлюлозы.

Размеры частиц исследуемых образцов целлюлозы, а также степень кристалличности до и после механической активации приведены в таблице 2.

	Размеры ч	астиц, мкм	Степень кристалличности, %		
Наименование образца	до активации	после активации	до активации	после активашии	
Микрокристаллическая целлюлоза	43±4	5±4	92	< 30	
Целлюлоза из мискантуса	> 400	7±4	90-100	< 40	
Целлюлоза из соломы пшеницы	> 400	6±4	60-80	< 40	
Целлюлоза из шелухи овса	> 300	5±4	90	< 40	

Таблица 2. Размеры частиц и степень кристалл	ичности образцов
целлюлозы до и после механической а	ктивации

Исследование образцов целлюлозы после механической активации в планетарной мельнице методом оптической микроскопии показало уменьшение размера частиц до 5±4 - 7±4 мкм. На рисунке 1 приведены микрофотографии целлюлозы из шелухи овса до и после активации.



Рисунок 1 — Микрофотографии целлюлозы из шелухи овса: а — исходная целлюлоза; б — целлюлоза после механической активации

На рентгенограмме механически активированных образцов целлюлозы наблюдается размывание и уменьшение интенсивности пиков 1-10, 110, 012, 200 и 004, характерных для кристаллической структуры целлюлозы, и появление аморфного гало при 20 равном 21,5°. Для примера на рисунке 2 приведена дифрактограмма образцов целлюлозы из шелухи овса до и после механической активации. Степень кристалличности мехактивированной целлюлоза составляет менее 40 %, следовательно метод механической активации целлюлозы можно признать эффективным.



Рисунок 2 – Дифрактограммы целлюлозы из шелухи овса: а – исходная целлюлоза; б – целлюлоза после механической активации

Анализ проб реакционных смесей, отобранных в ходе реакции и после ее завершения, проведенный методом ВЭЖХ, показал, образование целого ряда соединений. Основными продуктами реакции являлись фурфурол, глюкоза и 5-ГМФ, промежуточными – целлобиоза, фруктоза и ксилоза; побочными – манноза. На рисунке 3 представлены кинетические кривые накопления глюкозы в ходе реакции гидролиза.

При проведении гидролиза образцов целлюлозы до механической активации обнаружено образование небольшого количества глюкозы в последние часы реакции (рисунок 3, а), максимальный выход зафиксирован при гидролизе целлюлозы из шелухи овса – 1,1 %. Образцы гидротропной целлюлозы характеризуются содержанием пентозанов до 14 %, в связи с этим с первых часов реакции происходит интенсивный гидролиз гемицеллюлоз и дегидратация пентоз, с накоплением в системе фурфурола. Максимальноеый выход фурфурола в образцах (20-26 %) зафиксирован при 5 ч.

Полученные результаты подтверждает необходимость активации целлюлозы перед проведением кислотного гидролиза.

Гидролиз образцов механически активированной гидротропной целлюлозы после механической активации характеризуется более медленным накоплением основных

продуктов реакции, в том числе и глюкозы, по сравнению с гидролизом механически активированной кристаллической целлюлозы (рисунок 3, а). Максимальный выход глюкозы (9,4 %) получен при гидролизе образца целлюлозы из соломы пшеницы. Целлюлоза мискантуса подверглась гидролизу в меньшей степени (максимальный выход – 4,4 %). После 5 ч реакции гидролиза целлюлозы из мискантуса наблюдалось накопление до 35 % фурфурола. Выход 5-ГМФ в конце реакции составляет до 5 % при гидролизе целлюлозы из соломы пшеницы и шелухи овса и только 2,3 % при гидролизе целлюлозы из мискантуса.

Приблизительно такие же выходы глюкозы и 5-ГМФ зафиксированы при гидролизе активированных образцов целлюлозы в присутствие катализатора, окисленного влажным воздухом (рисунок 3, б). Выход фурфурола при гидролизе целлюлозы независимо от вида сырья составляет около 40 %.



Рисунок 3 – Кинетические кривые накопления глюкозы в процессе гидролиза образцов целлюлозы в присутствие катализаторов: а – Сибунита-4, сульфированного при температуре 200 °C; б – Сибунита-4, окисленного влажным воздухом.

 1 – целлюлоза из мискантуса активированная, 2 – целлюлоза из соломы пшеницы активированная, 3 –целлюлоза из шелухи овса активированная, 4 –целлюлоза из мискантуса до активации, 5 – целлюлоза из соломы пшеницы до активации, 6 – целлюлоза из шелухи овса до активации, 7 – микрокристаллическая целлюлоза

Таким образом, максимальные концентрации основных продуктов реакции зафиксированы в системе в последние часы гидролиза. Для того, чтобы проследить окончание роста накопления продуктов реакции, проведен эксперимент на образце целлюлозы из шелухи овса с увеличением времени реакции до 9 ч. Показано, рост выходов основных продуктов реакции прекращается уже при 8 ч и выходит на плато.

При каталитическом гидролизе активированного образца микрокристаллической целлюлозы накапливаются те же основные продукты реакции, что и при гидролизе образцов гидротропной целлюлозы, за исключением ксилозы. Максимальный выход глюкозы (21,5 %) наблюдается после 5 ч реакции (рисунок 3, а), 5-ГМФ (12,5 %) – после 7 ч. Выход фурфурола после окончания реакции в системе составляет всего 2,5 %. Образование фурфурола при гидролизе микрокристаллической целлюлозы обусловлено дегидратацией фруктозы, максимальный выход которой в системе в ходе реакции достигает 3-4 %.

Значительная разница в выходе глюкозы и 5-ГМФ при проведении гидролиза образцов гидротропной и микрокристаллической целлюлозы, по нашему мнению, объясняется наличием в гидротропной целлюлозе целого ряда нецеллюлозных компонентов, таких как лигнин и пентозаны. Вероятнее всего лигнин выступает ингибитором процесса гидролиза, связываясь с целлюлозой, и препятствую эффективному проведению реакции. С другой стороны, возможно отравление катализаторы компонентами лигнина. Для объяснения этого явления требуется проведение дополнительных исследований. Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1) для более эффективного проведения гидролиза образцы гидротропной целлюлозы необходимо подвергать её механической активации; 2) одновременно с гидролизом происходят процессы дегидратации сахаров; основными продуктами являются глюкоза, 5-ГМФ и фурфурол; 3) максимальные выходы основных продуктов реакции наблюдаются через 8 ч гидролиза, затем рост выходов заканчивается и выходит на плато; 3) выходы глюкозы и 5-ГМФ при каталитическом гидролизе образцов гидротропной целлюлозы из недревесных видов сырья в 2-2,5 раза ниже, чем при гидролизе микрокристаллической целлюлозы, что вероятно связано со значительным содержанием нецеллюлозных компонентов в гидротропной целлюлозе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №-16-33-50122 «мол нр».

Литература:

1. Денисова М.Н. Гидротропная делигнификация недревесного сырья: диссертация ... на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.21.03 / Сибирский государственный технологический университет. Бийск, 2014. – 137 с.

2. Денисова М.Н. Гидротропная целлюлоза из вторичного сельскохозяйственного сырья // Ползуновский вестник. – 2016. – № 1. – С. 73-76.

3. Park S., Baker J. O., Himmel M. E. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance // Biotechnology for fuels. – 2010. - V. 3. - P. 10.

4. Громов Н.В., Таран О.П., Яценко Д.А., Аюпов А.Б., Лоппине-Серани А., Амони С., Агабеков В.Е. Разработка сульфированных катализаторов на основе сульфитоподобного углеродного материала Сибунит для гидролиза целлюлозы // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2014. – Т. 7. – № 1. – С. 87-99.

5. Громов Н.В., Аюпов А.Б., Амони С., Агабеков В.Е., Таран О.П. Разработка твердых кислотных катализаторов на основе углеродного материала Сибунит для получения 5-гидроксиметилфурфурола из целлюлозы // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2014. – Т. 7. – № 4. – С. 596-608.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ПИТАТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ ДЛЯ СИНТЕЗА БИООБЪЕКТОВ

Е.И. Макарова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

Питательные среды в биотехнологическом производстве для производства широкого круга биобъектов (спирты, бактериальная целлюлоза, антибиотики и др.) должны обеспечивать рост, жизнеспособность и развитие соответствующих микроорганизмов, и, соответственно, синтез целевого продукта с высоким выходом. Для получения питательных сред используются различные субстраты, которые по своим характеристикам должны удовлетворять ряду требований, главными из которых являются дешевизна и доступность. Использование в качестве субстрата растительного сырья, а именно быстровозобновляемых недревесных целлюлозосодержащих источников (отходы агропромышленного комплекса, однолетние и многолетние травянистые растения), может быть неограниченным и особенно важным при сохранении лесных ресурсов. При этом важным этапом при масштабировании процесса до промышленного производства является проведение ферментативного гидролиза при повышенной начальной концентрации субстрата [1].

Целью данной работы является разработка способа получения питательной среды для синтеза биообъектов из доступного быстровозобновляемого целлюлозосодержащего сырья. Способ основан на ферментативном гидролизе предварительно химически обработанного целлюлозосодержащего сырья.

Для ферментативного гидролиза субстратов использовался разработанный авторами [2, 3] состав высокоэффективной мультиэнзимной композиции из комплекса целлюлазных, ксиланазных и β-глюканазных ферментов.

С целью определения наиболее подходящего способа обработки сырья и вида сырья в лабораторных условиях была произведена сравнительная оценка реакционной способности к ферментативному гидролизу субстратов, полученных из мискантуса и плодовых оболочек овса различными способами (гидротермобарическая обработка, гидротропная варка, химическая обработка разбавленным раствором кислоты или щелочи). В результате установлено, что максимально возможная степень конверсии субстрата (99,9 %) достигается при обработке плодовых оболочек овса разбавленным раствором щелочи. Таким образом, в качестве субстрата в работе использовался продукт щелочной делигнификации плодовых оболочек овса, включающий обработку сырья разбавленным раствором гидроксида натрия в одну стадию [4].

Процесс ферментативного гидролиза проводился в водной среде при параметрах процесса, позволяющих получить максимальный выход редуцирующих веществ: pH (4,6±0,3); температура (44,6±2) °C [5, 6].

Первым этапом исследований было исследование ферментативного гидролиза продукта щелочной делигнификации плодовых оболочек овса в буферной среде при различных начальных концентрациях субстрата в диапазоне от 30 г/л до 105 г/л с шагом 15 г/л. По результатам экспериментов для проведения процесса в водной среде была рекомендована начальная концентрация субстрата 60 г/л, обеспечивающая одновременно высокие значения выхода и концентрации редуцирующих веществ (76 % от массы субстрата и 82 % от массового содержания гидролизуемых компонентов).

На следующем этапе исследований был исследован ферментативный гидролиз субстрата в лабораторных условиях в водной среде при концентрации 60 г/л. Кислотность среды поддерживалась путем внесения разбавленных растворов ортофосфоной кислоты или аммиака. Через каждые 8 ч производился отбор проб для контроля концентрации редуцирующих веществ в гидролизате и установлено, что через 42 ч наблюдалась отсутствие прироста концентрации редуцирующих веществ, она составила 48 г/л, что соответствует степени конверсии субстрата 75 %. Небольшое уменьшение степени конверсии при переходе от буферной среды к водной объясняется возможной деактивацией ферментов из-за перепадов кислотности среды в процессе ферментативного гидролиза. Несмотря на то, что плодовые оболочки овса рассматриваются как гемицеллюлазное сырье, концентрация пентоз в водном гидролизате составляет 1,6 г/л, то есть вклад пентоз в общее содержание редуцирующих веществ всего 3 %.

Полученные данные использовались при масштабировании разработанного способа в ферментере емкостью 11 л, а затем на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН в реакторе объемом 60 л. Способ был интегрирован в комплексную блок-схему переработки недревесного сырья в полезные продукты ИПХЭТ СО РАН [7]. В настоящее время водные глюкозные ферментолизаты успешно использованы в качестве питательной среды при синтезе этанола и бактериальной целлюлозы и рекомендованы для синтеза других биообъектов [8, 9].

Выводы. Разработан способ получения питательной среды из доступного быстровозобновляемого целлюлозосодержащего сырья для синтеза биообъектов, включающий щелочную делигнификацию плодовых оболочек овса и ферментативный гидролиз полученного субстрата в водной среде при начальной концентрации субстрата 60 г/л. Разработанный способ был масштабирован и внедрен в условиях опытного производства ИПХЭТ СО РАН. Показано, что полученные глюкозные гидролизаты могут быть успешно использованы для синтеза различных биообъектов.

Литература:

1. Ioelovich M., Morag E. Study of enzymatic hydrolysis of pretreated biomass at increased solids loading // BioResources. -2012. - V. 7, No 4. - P. 4672-4682.

2. Makarova E.I. Results of *Miscanthus* cellulose fermentation in the acetate buffer and in water medium // Chemistry for Sustainable Development. -2013. $-N_{2}$ 2. -P. 209-214.

3. Budaeva V.V., Makarova E.I., Skiba E.A., Sakovich G.V. Enzymatic hydrolysis of the products of hydro-thermobaric processing of Miscanthus and oat hulls // Catalysis in Industry. -2013. - V. 5, No. 4. - P. 335-341. DOI: 10.1134/S207005041304003X.

4. Макарова Е.И. Эффективность способов предварительной обработки при ферментолизе недревесного целлюлозосодержащего сырья / Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (20-22 мая 2015 г., г. Бийск). – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2015. – С. 295-298.

5. Студеникина С.А., Макарова Е.И., Скиба Е.А. Результаты ферментолиза технической целлюлозы, полученной щелочной делигнификацией мискантуса, в диапазоне pH 3,5-5,5 / Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всероссийской конференции с международным участием, г. Барнаул, 22-24 апреля 2014 г. / Под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2014. – С. 408-410.

6. Студеникина С.А., Макарова Е.И. Исследование ферментативного гидролиза целлюлоз при различных температурах / Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 6-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (22-25 мая 2013 г., г. Бийск). – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2013. – С. 296-299.

7. Budaeva V.V., Makarova E.I., Gismatulina Yu.A. Integrated Flowsheet for Conversion of Non-woody Biomass into Polyfunctional Materials // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 670. – P. 202-206. DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.670.202.

8. Байбакова О.В. Плодовые оболочки овса в качестве сырья для получения биоэтанола при масштабировании процесса по объему // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 9-2. – С. 215-218.

9. Гладышева Е.К. Результаты рентгенографических исследований бактериальной целлюлозы // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 7 – 2. – С. 240-244.

СИНТЕЗ НАНОАЛМАЗА ПРИ ДЕТОНАЦИИ ПРЕССОВАННЫХ И ЛИТЫХ ЗАРЯДОВ ИЗ СМЕСЕЙ ТНТ/СІ-20

М.В. Казутин¹, Н.В. Козырев¹, Е.А. Петров², М.В. Комарова¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

² Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования

«Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Бийск

К настоящему времени получение наноалмазов (НА) детонационным способом освоено промышленностью и реализовано в виде ряда однотипных технологических схем: взрыв – сбор конденсированных продуктов (шихты) – выделение и очистка алмазной фазы [1-2]. Синтез осуществляется в герметичных камерах в инертной охлаждающей среде при взрыве зарядов, обогащенных углеродом – в основном, сплавов тротила с более мощными взрывчатыми веществами (ВВ). Наилучшие результаты по выходу НА – до 10-12 % от массы заряда – получены при взрывании удлиненных зарядов состава тротил-гексоген (ТГ) при содержании гексогена около 40 % в условиях водяного охлаждения продуктов детонации [1-3]. НА находят применение в машиностроении, каталитической химии, медицине и ряде других областей, число которых в последнее время увеличивается.

В зависимости от состава BB, геометрических параметров заряда и условий взрывания свойства HA могут радикально различаться, поэтому исследования процессов детонационного синтеза имеют прямое прикладное значение, представляя также и научный интерес, поскольку количество образованной алмазной фазы несет информацию о параметрах детонационной волны.

Настоящая работа посвящена исследованию детонационного синтеза НА при взрывании композиций гексанитрогексаазаизовюрцитана (CL-20) с тротилом (THT).

Известно, что CL-20 способен к взаимодействию с тротилом в растворах и расплавах с образованием сокристаллизатов, состав и природа которых на настоящий момент времени недостаточно изучены и являются темой научной дискуссии [4-6]. С другой стороны, прямое взаимодействие сухих порошков CL-20 и ТНТ практически исключено, что обуславливает актуальность сравнения способности к синтезу НА композиций, изготовленных разными способами: холодным прессованием и литьем.

Исследовались прессованные и литые составы THT/CL-20 в соотношениях 30/70 и 40/60% масс., что обусловлено с одной стороны, возможностью сравнения выхода НА с хорошо изученными составами THT/гексоген и THT/октоген аналогичных массовых соотношений, а с другой – обеспечением «запаса» технологичности плава THT/CL-20, литьевые свойства которого сохраняются до содержания CL-20 в тротиле не более 50 % масс. [4].

Изготовление зарядов

Для изготовления зарядов использовался CL-20 -модификации [7] со средним размером частиц около 120 мкм.

До изготовления литых зарядов проведены практические исследования технологичности композиций – в расплав тротила, разогретый до температуры 91±1 °C помещалась навеска CL-20, смесь термостатировалась 90 минут при периодическом перемешивании. Из расплава на разных временных интервалах отбирались пробы и исследовались методом дифференциально-сканирующей калориметрии (DSC) на приборе DSC 822^E производства фирмы Mettler Toledo в среде азота с использованием навесок 3-4 мг при скорости нагрева 25 °C/мин. Первая проба (0 мин) отобрана после полного смачивания кристаллов CL-20 и стабилизации температуры на заданном уровне, на что потребовалось около 2-х минут. В таблице 1 представлены вырезки из полученных кривых DSC и описаны изменения консистенции расплава THT/CL-20 30/70 %.

τ, мин	DSC-кривая пробы	Консистенция расплава
0	иянтеграл :15.67 mJ ностированый :5,04 Jg? 1 нично эффекта :11,10 °C Пик. 131,58 °C 50 500 150	До 4-й минуты смесь представляет собой мутную подвижную жидкость, в которой кристаллы CL-20 (~120 мкм) практически неразличимы.
4	i+rrerpan -29.63 mJ нотвероляный -10,47 30~1 Ночаго эффекта 9533 с Гън. 131,07 с 0 100 150 2	В интервале 4-7 минут смесь быстро густеет.
7	Интеграл -45,33 mJ Нормированный -13,33 Jg/~1 Пис 132,77 °С	Представляет собой кашеобразную субстанцию со свойствами тиксотропной жидкости – при перемешивании приобретает подвижность.
15	Интеграл -49,67 mJ Нормфрованный -15,52 Jg^-1 Пик 135,24 °С 0 100 150 21	Примерно до 40-й минуты смесь постепенно теряет тиксотропные свойства, приобретая
45	Интеграл -62,44 mJ нормированный -19,45 Jg~1 Пж. 135,60 °C 50 100 150	консистенцию вязкой суспензии.
90	Интеграл -62,97 m3 нормированный -19,93 30%-1 Пик 136,55 °C	Начиная с 40-й минуты не претерпевает видимых изменений. После кристаллизации и повторного расплавления имеет аналогичную консистенцию.

Таблица 1. Изменения состояния расплава ТНТ/CL-20 70/30 в зависимости от времени выдержки τ, мин при температуре 91±1 °C

Для всех проб регистрируются однотипные эндотермические эффекты: первый при температуре около 80 °C, свидетельствующий о присутствии в системе несвязанного тротила; второй – растянутый в диапазоне от 90 до 145 °C с пиком при температуре около 135 °C, соответствующий плавлению и/или разложению сокристаллизата ТНТ/CL-20 [6]. Количественное значение второго эндотермического эффекта растет в течение времени выдержки и стабилизируется на величине около 19,5-20,0 Дж/г по прошествии 45 минут. В это же время прекращаются изменения консистенции расплава. Охлаждение и повторное плавление композита не изменяет картины, зафиксированной на 45-й минуте выдержки.

Аналогичные термические эффекты регистрируются и в пробах, отобранных из

расплава, содержащего 40 % CL-20. Однако повышение содержания CL-20 изменяет состояние расплава: начиная примерно с 4-й минуты термостатирования смесь густеет и далее не меняет своей консистенции, не обладая при температуре 91±1 °C достаточной для свободного литья подвижностью. При температуре около 100 °C литье становится возможным, однако вязкость плава остается выше, чем композиции THT/CL-20 30/70 при меньшей температуре.

Таким образом, стабилизация химического состояния композиции при температуре 91±1 °C достигается за время около 45 минут. Полученные данные хорошо согласуются с результатами работы [4], в которой описаны аналогичные превращения расплава ТНТ/ CL-20 50/50 и установлено, что при температуре 95-97 °C для завершения процессов сокристаллизации требуется не менее 20-25 минут.

Экзотермическое разложение расплава начинается при температуре около 190°С, тогда как для CL-20 эта температура имеет значение 235 °С, для тротила – около 310°С. Таким образом, термическая стойкость композиции по сравнению с исходными компонентами несколько снижается, но остается на достаточном для практической переработки уровне.

Для отвержденного плава ТНТ/CL-2040/60 установлена чувствительность к механическим воздействиям: нижний предел чувствительности к трению по ГОСТ Р 50835 составил 3800 кгс/см², нижний предел чувствительности к удару по ГОСТ 4545 при грузе 10 кг – 240 мм, что не превышает уровень штатных ВВ – октогена и гексогена.

Таким образом, переработка плава в заряды возможна как с точки зрения технологичности, так и с точки зрения безопасности.

Изготовление литых зарядов осуществлялось следующим образом: в расплав тротила помещалась расчетная навеска CL-20, смесь выдерживалась около 45 минут, после чего сливалась порциями по 5-7 г в разъемную полипропиленовую оснастку внутренним диаметром около 25 мм с «каналообразователями» - полимерными стержнями, формирующими в заряде поперечные каналы диаметром около 1 мм для установки ионизационных датчиков. Каждая порция выдерживалась до частичной кристаллизации композиции по периферии, после чего сливалась следующая и далее, до формирования заряда массой около 110 г. После охлаждения до комнатной температуры заряд освобождался от оснастки.

Прессованные заряды набирались из шашек диаметром 25 и высотой 10 мм, изготовленных глухим прессованием механической смеси порошков ТНТ (размер частиц менее 100 мкм) и CL-20 давлением около 350 МПа.

Плотность литых зарядов и прессованных шашек определялась гидростатическим взвешиванием на весах с погрешностью плюс минус 1 мг.

Вид прессованного и литого заряда представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Прессованный в составе с системой инициирования (а)и литой (б) заряды ТНТ/CL-20 (70/30)

Постановка экспериментов

Взрывания проводились в герметичной камере объемом 200 л, заполненной азотом под давлением 8 атм. Заряд подвешивался по центру камеры на капроновой нитке и инициировался от октогенсодержащей шашки массой 10 г (собственная скорость детонации шашки около 7700 м/с). Скорость детонации измерялась ионизационным способом на двух базах, расстояние от плоскости инициирования до первого датчика 55 мм, интервал между датчиками составлял 25-26 мм.

После взрыва и выдержки продуктов в течение 30 мин давление в камере медленно

сбрасывалось и количественно собиралась шихта. На сите с размером ячеек 1 мм отделялись фрагменты оболочки детонатора, проводов и т.п., затем шихта высушивалась при температуре 100 °С под вакуумом до постоянной массы, которая фиксировалась.

От собранной шихты отбиралась проба массой около 5 г на аналитическое определение содержания НА по методу, описанному в [8]: проба обрабатывалась смесью концентрированных серной и хлорной кислот при температуре 160-200 °C, в результате чего удалялись неалмазные примеси; промывалась, высушивалась и взвешивалась. Термогравиметрическим анализом (TGA) на приборе TGA 851^E фирмы Metter Toledo определялась температура начала окисления НА в среде воздуха при исследовании навесок около 10 мг при скорости нагрева 10 °С/мин. Адсорбционным методом БЭТ определялась удельная поверхность НА.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Характеристики зарядов и результаты экспериментов представлены в таблице 2.

	Заряды ТНТ/CL-20 (60/40)				
Характеристика	Литые, №		Прессованные, №		
	1	2	1	2	
Теоретическая плотность состава ρ_{T}^{*1} , г/см ³		1,7	94		
Масса заряда, г		100	±1		
Плотность заряда р, г/см ³	1 710	1 727	1,725 (1,70	8-1,741)*2	
Степень уплотнения р/р _т	1,/19	1,727	0,96 (0,9	95-0,97)	
Скорость детонации, м/с	7440±100	7550±50	7467±100	7480±80	
Масса собранной шихты, %*3	-	14,0	11,8	12,5	
Содержание НА:					
относительно массы шихты, %	-	74,3	-	74,3	
относительно массы заряда, %	-	10,4	-	9,3	
Температура начала окисления НА, °С ³	-	521		548	
Удельная поверхность НА, S_{yz} , м ² /г	-	398	-	360	
	Заряды ТНТ/CL-20 (70/30)				
	Литы	ie, №	Прессова	Прессованные, №	
	1	2	1	2	
Теоретическая плотность состава ρ_{T}^{*1} , г/см ³		1,7	58		
Масса заряда, г	107,8	113,9	121,1	120,9	
Плотность заряда р, г/см ³	1,711	1,712	1,706 (1,70	4-1,708)*2	
Степень уплотнения, $\rho/\rho_{_{\rm T}}$	0,97	0,97	0,9	97	
Скорость детонации, м/с	7465±90	7450±80	7370±40	7410±40	
Масса собранной шихты, %*3	13,6	13,5	13,3	13,8	
Содержание НА:					
относительно массы шихты, %	64,0	60,0	66,6	68,0	
относительно массы заряда, %	8,7	8,1	8,9	9,4	
Температура начала окисления НА, °С	-	510	-	525	

Таблица 2. Характеристики зарядов и результаты экспериментов

Примечания:

¹ – теоретическая плотность рассчитана по принципу аддитивности на основе плотностей компонентов: тротил 1,66 г/см³, CL-20 – 2,04 г/см³;

² – средняя плотность и разброс плотностей прессованных шашек;

³ – от массы заряда

В таблице 3 приведены детонационные параметры исследованных смесей, рассчитанные с использованием уравнения состояния BKW-NV [9] в предположении образования алмаза в продуктах. Для алмаза использовалось уравнение состояния Коуэна с параметрами, предложенными в статье [10].

BB	р, г/см ³	D, м/с	Р, кбар	Т, К	m _{к୬} %
	1,725	7607	249	3798	10,32
1H1/CL-20 60/40	1,727	7613	250	3798	10,33
THT/CL-20 70/30	1,706	7393	233	3715	12,44
	1,711	7410	234	3714	12,49

Таблица 3. Расчетные детонационные характеристики изученных смесей

Данные таблицы 3 показывают, что давление и температура исследованных смесей находятся в области термодинамической устойчивости алмазной модификации на фазовой диаграмме углерода [11]. Сравнение экспериментальных и расчетных значений скорости свидетельствует о практически идеальном режиме детонации (отклонение не превышает1,8 %). Данные по выходу конденсированных продуктов близки к соответствующим расчетным величинам (несколько большее их количество в эксперименте объясняется наличием мелких фрагментов остатков детонатора, проводов подвески и ионизационных датчиков).

Заключение

В работе исследованы смесевые заряды на основе тротила и CL-20, как литые, так и прессованные. Показано, что тротил при плавлении образует сокристаллизат с CL-20, образование которого завершается через ~ 45 мин. после смешения при температуре 91 °C. Образование сокристаллизата не влияет на скорость детонации, которая в пределах погрешности эксперимента одинакова для литых и прессованных зарядов. Сравнение с результатами расчетов свидетельствует о том, что для безоболочных зарядов диаметром 25 мм из смесиТНТ/ CL-20 достигается практически идеальный режим детонации.

Результаты экспериментов по детонационному синтезу НА показывают, что смесь, содержащая 40 % CL-20, дает несколько больший выход алмазов, чем смесь с 30 % CL-20. Сравнение с выходом НА из сплавов ТНТ/октоген [12], при использовании сенсибилизаторов (CL-20 и октогена) примерно одинаковой дисперсности, указывает на несколько больший выход при использовании CL-20. Следует отметить, что при использовании октогена с размером частиц ~9 мкм, сплав ТНТ/октоген 70/30 обеспечивает выход НА 11,2 %, при этом содержание НА в КУ достигает 81,5 %. Исходя из более высокого детонационного давления CL-20 по сравнению с октогеном, следует ожидать превышения этих результатов при использовании высокодисперсного CL-20.

Литература:

1. Сакович Г.В., Жарков А.С., Петров Е.А. Детонационные наноалмазы. Синтез. Свойства. Применение // Наука и технологии в промышленности. – 2011. – №4. – С. 53-61.

2. Даниленко В.В. Синтез и спекание алмаза взрывом. – М: Энергоатомиздат, 2003. – 272 с.

3. Козырев Н.В., Голубева Е.С. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов из смесей тротила с гексогеном, октогеном и тэном // Физика горения и взрыва. – 1992. – №5. – С. 119-123.

4. Попок В.Н., Бычин Н.В., Попок Н.И. Исследование сокристаллизатов на основе гексанитрогексаазаизовюрцитана и тринитротолуола, полученных различными методами // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т.30. – №4. – С. 84-92. 5. Комаров В.Ф., Калмыков П.И., Бояринова Н.В., Сидоров К.А. Исследование растворимости ε-CL-20 в тротиле // Ползуновский вестник. – 2010. – №4-1. – С.85-88.

6. Bolton O., Matzger A.J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal // Angev. Chem. Int. Ed. – 011. – No.50. – P.8960-8963.

7. Сысолятин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т., Сакович Г.В. Методы синтеза и свойства гексанитрогексаазаизовюрцитана // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 8. – С.830-838.

8. Петров Е.А., Барабошкин К.С., Бычин Н.В. и др. Исследование ТАТБ для детонационного синтеза наноалмазов // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. VI Ставеровские чтения: Труды научно-технической конференции с международным участием. 9-12 сентября 2012 г, Бийск. – Сиб. федер. ун-т, 2012. – С. 14-15.

9. Kozyrev N.V. Reparametrization of the BKW equation of state for CHNO explosives which release no condensed carbon upon detonation // Central European Journal of Energetic Materials. -2015. - Vol. 12. - No.4. - Pp. 651-669.

10. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И., Сергеев С.С. Влияние формы и размера кристаллов алмаза и графита на фазовое равновесие углерода и параметры детонации // Химическая физика. – 1990. – Т. 9. – №3. – С 401-417.

11. Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.K. Goncharov A.F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 // Carbon. – 1996. – Vol. 34. – No.2. – Pp. 141-153.

12. Козырев Н.В., Ларионов Б.В., Сакович Г.В. Влияние дисперсности октогена на синтез наноалмазов в детонационных волнах // Физика горения и взрыва. – 2008. – Т.44. – №2. – С. 79-83.

УВЕЛИЧЕНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ

С.А. Атясов, Д.Г. Перменов, М.М. Смирнова, В.Н. Алфимов

ФГУП «ЦНИИХМ» им. Д.И. Менделеева, г. Москва e-mail: apollodor@mail.ru

Аннотация

Дано обоснование перспективности использования гидрида алюминия как в качестве источника водорода, так и в качестве компонента СТРТ. Представлен политермический метод получения гидрида алюминия и его модификации. Исследован процесс синтеза эфирата гидрида алюминия при низких температурах. Предложен новый метод повышения производительности процесса синтеза гидрида алюминия.

Введение

Гидриды металлов являются перспективными соединениями как в сфере водородной энергетики, так и в качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ). В основном это связано с наличием в их составе большого количества (до 18,1%) химически связанного водорода. Гидрид алюминия (ГА) по совокупности физико-химических свойств, таких как высокая для этого класса соединений плотность 1,47 г/см³, содержание водорода 10,1 % масс., экологическая безопасность (продукты его распада не ядовиты), термостабильность, в наибольшей степени подходит для использования как в качестве компонента СТРТ, так и в качестве источника водорода. Представленные в литературе данные свидетельствуют, что замена алюминия на ГА в составе некоторых СТРТ позволяет поднять удельный импульс, а также уменьшить показатель степени в законе

горения (v), что позволяет снизить пассивную массу ракеты за счет использования более тонких стенок двигателя и, в совокупности, обеспечить приращение активного участка траектории многоступенчатой ракеты [1,2].

Лабораторный метод получения и выделения ГА был разработан еще в 60-х годах 20-го века и с тех пор неоднократно совершенствовался для того, чтобы адаптировать этот метод для промышленного производства. Основными задачами, стоящими перед исследователями были повышение выхода целевого продукта, увеличение производительности, обеспечение высокой степени воспроизводимости процесса. В представленной статье дан краткий обзор имеющихся решений увеличения производительности, а также предложен новый метод с обоснованием его эффективности.

Политермический метод синтеза гидрида алюминия

В настоящее время наиболее распространен политермический метод синтеза ГА. Политермическим методом ГА получают взаимодействием литийалюминий гидрида (ЛАГ) с хлористым алюминием (ХА) в диэтиловом эфире [3]. При этом образуется эфирный комплекс (эфират) ГА, а хлорид лития (ХЛ) выпадает в осадок (1).

$$3\text{LiAlH}_{4} + \text{AlCI}_{3} \xrightarrow{\text{Et}_{2}\text{O}} 3\text{LiCI}_{4} + 4\text{AlH}_{3} \text{nEt}_{2}\text{O}$$
(1)

Реакцию проводят следующим образом: сначала готовят растворы ХА и ЛАГ в смеси толуола и диэтилового эфира. Затем раствор ЛАГ добавляют к раствору ХЛ и перемешивают в течение 10 минут. Полученный осадок хлорида лития отделяют фильтрованием от раствора эфирата ГА, который называют реакционной массой синтеза (РМС) [4]. Эфират ГА находится в растворенном состоянии ограниченное время, после чего выпадает в осадок, поэтому отделение ХЛ осуществляют максимально быстро, и используют невысокие концентрации РМС (около 5 г/л). Далее РМС дозируют в предварительно нагретый толуол [5], где происходит разрушение эфирата ГА и кристаллический ГА выпадает в осадок (2).

$$AIH_{3} \cdot nEt_{2}O \xrightarrow{t^{0}C} AIH_{3} + nEt_{2}O$$
⁽²⁾

Основным недостатком политермического метода является малая производительность, связанная с низкими концентрациями РМС. Увеличение концентрации РМС может вызвать потери при фильтровании ХЛ, так как уменьшается время жизни растворенного эфирата ГА. Для увеличения производительности и адаптации метода под промышленное производство был предпринят ряд попыток модифицировать процесс.

Непрерывный метод синтеза.

Этот метод был осуществлен в Dow Chemical Company в США. Известно, что процесс разложения эфирата ГА осуществлялся в ректификационной колонне. Увеличение производительности достигалось за счет снижения эффективного времени синтеза.

Кинетический метод синтеза.

Этот метод был осуществлен в СССР. Синтез проводили без фильтрования ХЛ, что позволило достичь значительно больших концентраций РМС. Однако метод включал в себя сложный температурный режим и дополнительный отгон эфира, что сильно увеличило продолжительность процесса, поэтому эффект от увеличения концентрации РМС оказался не таким значительным.

Предложенный в статье метод основан на политермическом методе получения ГА, он позволяет значительно увеличить концентрацию РМС и соответственно производительность процесса, при этом время синтеза увеличится незначительно.

Экспериментальная часть

Суть предложенного метода повышения производительности синтеза ГА заключается в использовании сильно охлажденных (до -20 °C) растворов ХА и ЛАГ, а также охлаждении РМС. Основным критерием было избрано время до начала выпадения в осадок эфирата ГА. Фильтрование ХЛ можно осуществить успешно, если эфират ГА на будет выпадать в осадок в течение 20 минут с момента смешения растворов ХА и ЛАГ (10 минут на реакцию получения эфирата ГА, 10 минут на фильтрование ХЛ).

Контроль осуществлялся следующими методами:

1. Визуальный – при начале выпадения в осадок эфирата ГА, реакционная масса становится визуально более мутной, причем при выключении перемешивания эфират ГА не сразу опускается на дно, в отличии от ХЛ.

2. Атомно-эмиссионная спектрометрия осадка ХЛ. В осадке ХЛ содержание Al составляет не более 2 % масс., это обусловлено тем, что осадок ХЛ не полностью отмывается от ЛАГ, содержащегося в реакционной массе. При содержании Al более 2 % масс. был сделан вывод, что начался процесс выпадения в осадок эфирата ГА.

Был проведен ряд синтезов ГА с рабочими концентрациями РМС 5, 15, 25, 30 г/л при температурах синтеза 20, 5, -10, -20 °С. При этом было отмечено время, при котором происходило начало выпадения эфирата ГА в осадок (полные точки) и время при котором выпадения в осадок не проходило (пустые точки). Максимальное время ожидания – 40 минут с момента смешения растворов ХА и ЛАГ или 30 минут с момента окончания реакции. Растворы эфирата ГА дозировали в нагретый толуол. Затем проводили отгонку свободного эфира и охлаждение реакционной массы. После чего проводили стабилизацию продукта раствором соляной кислоты.

При различных концентрациях РМС наблюдали разное время начала осаждения эфирата ГА в зависимости от температуры (рис. 1).



Рисунок 1. Зависимость времени, прошедшего с момента окончания синтеза РМС до выпадения в осадок эфирата ГА, от температуры при различных концентрациях РМС: график 1 (зеленый) – 5 г/л, график 2 (фиолетовый) – 15 г/л, график 3 (оранжевый) – 25 г/л, график 4 (синий) – 30 г/л,

Так при концентрации РМС 5 г/л (кривая 1, рис. 1) фильтрование ХЛ можно осуществить во всем диапазоне исследуемых температур.

Для концентрации РМС 15 г/л (кривая 2, рис. 1) фильтрование ХЛ уже невозможно осуществить при комнатной температуре, однако его можно осуществить при температуре 5 °С.

Для концентрации РМС 25 г/л (кривая 3, рис. 1) фильтрование ХЛ можно осуществить лишь при отрицательной температуре -10 °С.

Проведение реакции при температуре -20 °С (кривая 4, рис. 1) позволяет увеличить концентрацию РМС до 30 г/л.

Графическим методом была определена температура синтеза, при которой возможно фильтрование ХЛ (рис 1). Полученная зависимость температура синтеза – концентрация РМС представлена на графике (рис 2.) и является линейной с высокой корреляцией (таблица 1).



Рисунок 2. График зависимости температуры РМС от ее концентрации РМС, при условии, что осуществимо фильтрование ХЛ.

Таблица 1	. Характеристики	графика на	рис. 2.
-----------	------------------	------------	---------

Equation	$y = a + b^*x$		
Weight	No weighting		
Residual Sum of Squares	0,01143		
Adj. R-Square	0,99993		
		Value	Standart Error
В	Intercept	36	0,23905
В	Slope	-1,66857	0,0099

Полученная зависимость (рис. 2) позволяет в широком диапазоне концентраций РМС определить температуру синтеза, требуемую для отделения осадка ХЛ от РМС.

При проведении экспериментов параллельно определяли выход ГА (в % от теоретически возможного) и было установлено, что увеличение концентрации РМС не оказывает значительного влияния на выход ГА (рис 3).



Рисунок 3. Зависимость выхода ГА от концентрации РМС.

Заключение

Таким образом, изменение параметров получения РМС (концентрации и температуры синтеза) приводит к шестикратному увеличению производительности процесса синтеза ГА. Недостатком метода является необходимость охлаждать реактор синтеза РМС и растворы ЛАГ и ХА, что незначительно увеличивает общее время синтеза (с 9 до 9,5 часов) и требует специального оборудования. Таким образом, предложенный метод обладает высокой эффективностью в сравнении с политермическим методом синтеза ГА.

Литература:

1. В.Н.Аликин, А.В.Вахрушев, В.Б.Голубчиков, А.С.Ермилов, А.М.Липанов, С.Ю. Серебренников. Твердые топлива ракетных двигателей – М.: Машиносторение, 2011 – Т. 4 – с. 12.

2. Б.П.Жуков. Конденсированные энергетические системы – М.: Янус-К, 2000 – с. 486.

3. А.Ф.Жигач, Д.С.Стасиневич. Химия гидридов – Ленинград: Изд. Химия, 1969 – с. 494.

4. W.K.King. Патент США US3810974, 1974.

5. G.K. Lund, J.M. Hanks, H.E Johnston. Патент CIIIA US7238336 B2, 2007.

6. С.С.Холиков. Канд. Дисс. Взаимодействие Гидридов Щелочных Металлов с Хлористым Алюминием и Получение Гидрида Алюминия в Одностадийном Процессе// АН респ. Таджикистана, ин-т химии им. В.И.Никитина. Душанбе 2010.

РАЗРАБОТКА ГИДРИДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БОРГИДРИДА НАТРИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОДОРОДА

А.М. Люткова, А.М. Озерова, О.В. Нецкина, О.В. Комова, В.И. Симагина

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Получение высокочистого водорода из боргидрида натрия (1) при температурах окружающей среды (от –30 до 50 °C) является перспективным путем решения чрезвычайно важной проблемы обеспечения автономной работы низкотемпературных топливных элементов с протонно-обменной мембраной, генерирующих электрический ток за счет окисления водорода на электрокатализаторах [1, 2].

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2\uparrow$$
(1)

Традиционно в качестве источника водорода рассматриваются водно-щелочные растворы боргидрида натрия [3, 4], но их хранение имеет ряд недостатков: растворы содержат не более 25 мас% гидрида, потеря водорода из-за медленного взаимодействия гидрида с водой, высокая щелочность растворов, вероятность аварийных разливов при разгерметизации тары. Очевидно, что хранить боргидрид натрия удобнее и безопаснее в твердом виде, но в полевых условиях готовить раствор боргидрида натрия и отдельно добавлять катализатор требует строгого соблюдения правил безопасности работы с химическими веществами и точного выполнения инструкции по использованию источников энергии на основе топливных элементов. В настоящее время предлагается хранить боргидрид натрия в виде твердых композиций - «водородных таблеток», в состав которых добавляют соединения Ni, Co и Ru [5-8], которые сочетают высокую каталитическую активность в процессе гидролиза боргидрида натрия с приемлемой ценой, что важно для практического использования. Одновременное содержание гидрид и катализатор обеспечивает генерацию водорода сразу после добавления воды из любого природного источника. Для равномерного распределения катализатора в твердой композиции на основе боргидрида натрия в работе [9] было предложено дополнительно проводить стадию механической активации перед прессованием, но это стало причиной мгновенного выделения водорода, не позволяющего организовать контролируемый процесс газогенерации.

С целью поиска оптимальных путей контроля скорости генерации водорода в нашей работе были синтезированы твердые композиции на основе боргидрида натрия и изучена зависимость скорости газогенерации от условий их приготовления и природы модифицирующих добавок.

Как видно из Рис. 1, варьируя размер таблетки, содержащей боргидрид натрия и оксид кобальта (Co₂O₄) в качестве катализатора, можно получать разное количество водорода.



Рис. 1. «Водородные таблетки» на основе боргидрида натрия.

Было отмечено, что кинетика газогенерации описывается нулевым порядком и напрямую зависит от количества каталитической добавки (Рис. 2а). Изменяя содержание оксида кобальта в таблетке можно задавать скорость генерации водорода, которая определяется мощностью топливного элемента. При этом содержание водорода в синтезированных твердых композициях на основе боргидрида натрия составляет от 8,4 до 10 мас%.



В процессе приготовления «водородных таблеток» важным фактором является давление, под действием которого происходит прессование твердой композиции на основе боргидрида натрия. Согласно Рис. 3, с увеличением давления от 200 до 1000 кг/см2 наблюдается рост скорости генерации водорода в 1,6 раза от 8 до 13 мл/с*г_{кат}.



Рис. 3. Влияние давления таблетирования твердой композиции на основе боргидрида натрия на выделение водорода. Масса таблетки – 60 мг. Содержание катализатора – 20 мас%. Температура – 25 °

Отмечается полное исчезновение активационного периода, что свидетельствует об образовании каталитически активной фазы уже в процессе твердофазного взаимодействия боргидрида натрия с оксидом кобальта на стадии таблетирования. Тем не менее, при увеличении давления таблетирования наблюдается заметное снижение выхода выделяемого водорода (на 7% при увеличении Р от 200 до 1000 кг/см²), что, очевидно, связано с разложением боргидрида натрия при высоких нагрузках. Отметим, что прочность изготавливаемых таблеток высока даже при давлении прессования 200 кг/см² и составляет 6,8 кг/см². В связи с этими фактами, для дальнейшего приготовления «водородных таблеток» было выбрано минимальное давление 200 кг/см², обеспечивающее максимальный выход Н₂.

Была изучена стабильность твердых гидридсодержащих композиций. В отличие от водно-щелочных растворов боргидрида натрия, которые разлагаются при хранении с потерей значительного количества водорода (до 40 % за 2 месяца), его содержание в таблетках с оксидом кобальта в течение двух месяцев снизилось всего на 2,4 % (Рис. 4). Вероятно, основной причиной потери водорода является медленное взаимодействие боргидрида натрия с оксидом кобальта, сопровождающееся образованием водорода (2).

$$Co_{3}O_{4} + 2NaBH_{4} \rightarrow 3"Co"^{*} + 2NaBO_{2} + 4H_{2}\uparrow$$
(2)

где *"Со" – каталитически активная фаза кобальтового катализатора.

При увеличении периода хранения твердой композиции происходит накопление активной фазы кобальтового катализатора, что объясняет рост скорости газогенерации (Рис. 4). Было отмечено, что если в состав «водородной таблетки» ввести предварительно восстановленный катализатор, то скорость газогенерации и содержание водорода не изменятся в течение полугода хранения.



Рис. 4. Влияние длительности хранения «водородной таблетки» на выделение водорода. Масса таблетки – 60 мг. Содержание катализатора – 20 мас%. Температура – 25 °

Как отмечалось выше, важным преимуществом «водородных таблеток» перед традиционно использующимися высококонцентрированными растворами боргидрида натрия (до 25 мас%) является увеличение энергоемкости системы хранения и транспортировки гидрида. Путем уменьшения количества воды, добавляемого к твердой композиции можно добиться и увеличения емкости по водороду в системе его генерации. Были выполнены эксперименты, в которых к таблетке, содержащей боргидрид натрия и оксид кобальта, добавляли от 1 до 25 мл воды (Рис. 5). Установлено, что уменьшение количества воды с 25 мл до 5 мл не сказывается ни на выходе водорода, ни на скорости его выделения. При дальнейшем снижении воды до 1 мл скорость газогенерации падает из-за медленно растворения «водородной таблетки» в небольшом объеме жидкости. Таким образом, в случае твердой композиции, содержащей боргидрид натрия и оксид кобальта, можно эффективно проводить процесс получения водорода в малых объемах воды.



Рис. 5. Влияние количества воды, добавляемой к «водородной таблетке», на выделение водорода. Масса таблетки – 60 мг. Содержание катализатора – 20 мас%. Температура – 25 °

В ходе взаимодействия гидрида с водой происходит быстрое повышение pH реакционной среды. В качестве буферной добавки в состав «водородных таблеток» была добавлена борная кислота (1 мас%). Модифицирование привело к увеличению эффективности системы (Рис. 6). При этом время растворения твердой композиции в воде сократилось в 2 раза и составило всего 7 сек.





Рис. 6. Влияние добавки H₃BO₃ на выделение водорода из «водородной таблетки». Масса таблетки – 60 мг. Содержание катализатора – 20 мас%. Масса H₃BO₃ – 0,6 мг. Температура – 25 °

Рис. 7. Влияние добавки H₃BO₃ на стабильность «водородной таблетки». Масса таблетки – 60 мг. Содержание катализатора – 20 мас%. Масса H₃BO₃ – 0,6 мг. Температура – 25 °

Введение борной кислоты в таблетку также оказало положительный эффект на ее стабильность при хранении. Согласно Рис. 7, для модифицированной композиции характерно небольшое увеличение скорости выделения водорода, но при этом содержание водорода в ней не изменяется.

В результате проведенных исследований оптимизирован состав «водородных таблеток», условия их приготовления и газогенерации без подвода внешнего тепла. Продемонстрировано, что регулировать скорость генерации водорода можно путем изменения содержания катализатора и введения борной кислоты. Установлено, что при хранении твердых композиций в течение двух месяцев максимальное снижение содержания водорода составило всего 2,4 %. Вероятно, основной причиной потери водорода является образование активной фазы кобальтового катализатора, которая сопровождается выделением водорода. Её накопление приводит к повышению скорости генерации водорода с увеличением периода хранения. В случае введения в состав композиции предварительно восстановленного катализатора, скорость газогенерации и содержание водорода не изменятся в течение полугода хранения. Таким образом, были предложены твердые системы хранения водорода, позволяющие отказаться от применения агрессивных водно-щелочных растворов NaBH₄ с низкой энергоемкостью.

Литература:

1. Demirci U.B., Miele P. Sodium tetrahydroborate as energy/hydrogen carrier, its history // Comptes Rendus Chimie. 2009. V. 12. P. 943-950.

2. Demirci U. B., Akdim O., Andrieux J., Hannauer J., Chamoun R., Miele P. Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues, State of the Art and Applicability Upstream from a Fuel Cell // Fuel Cells. 2010. V. 10. P. 335–350.

3. Minkina V.G., Shabunya S.I., Kalinin V.I., Martynenko V.V., Smirnova A.L. Long-term stability of sodium borohydrides for hydrogen generation // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 5629-5635.

4. Minkina V.G., Shabunya S.I., Kalinin V.I., Martynenko V.V., Smirnova A.L. Stability of alkaline aqueous solutions of sodium borohydride // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 3313-3318.

5. Liu C.-H., Chen B.-H., Hsueh C.-L., Ku J.-R., Tsau F. Novel fabrication of solid-state NaBH₄/Ru-based catalyst composites for hydrogen evolution using a high-energy ball-milling process // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 3887-3892.

6. Ferreira M.J.F., Gales L., Fernandes V.R., Rangel C.M., Pinto A.M.F.R. Alkali free hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen generation under pressure // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 9869-9878.

7. Netskina O.V., Ozerova A.M., Komova O.V., Odegova G.V., Simagina V.I. Hydrogen storage systems based on solid-state $NaBH_4/Co_xB$ composite: Influence of catalyst properties on hydrogen generation rate // Catal. Today. 2015. V. 245. P. 86–92.

8. Simagina V.I., Ozerova A.M., Komova O.V., Odegova G.V., Kellerman D.G., Fursenko R.V., Odintsov E.S., Netskina O.V. Cobalt boride catalysts for small-scale energy application // Catal. Today. 2015. V. 242. P. 221-229.

9. Liu C.-H., Kuo Y.-C., Chen B.-H., Hsueh C.-L., Hwang K.-J., Ku J.-R., Tsau F., Jeng M.-S. Synthesis of solid-state NaBH₄/Co-based catalyst composite for hydrogen storage through a high-energy ball-milling process // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 4027-4040.

ВЛИЯНИЕ ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА И 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ-НИТРОМЕТАНА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОКТОГЕНА

А.В. Вдовин, К.В. Пехотин, О.А. Голубцова, Л.А. Круглякова

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный технологический университет», г.Красноярск

При решении проблемы повышения эффективности нитраминных твердых ракетных топлив, возможности регулирования скорости их горения одной из основных задач является увеличение скорости и полноты термического разложения нитрамина в конденсированной фазе. Поэтому поиск модификаторов и катализаторов термораспада нитраминов, и в том числе, октогена, остается актуальной задачей.

В работе изучено термическое разложение октогена с добавками аммониевой и гидразиниевой солей 3-нитро-1,2,4-триазола (НТ) и 3-нитро-1,2,4-триазол-1-ил-нитрометана (НТНМ) (в количестве 5 % от общей массы образца) в твердой фазе с целью выяснения их влияния на скорость и кинетические закономерности термораспада.

Термическое разложение изучено манометрическим методом в изотермических условиях с использованием манометра типа Бурдона в вакууме [1]. Нанесение добавки на октоген в соотношении 5:95 (масс. ч.) проводили путем растворения октогена в ацетоне при 60-70 °C и добавления в раствор при постоянном перемешивании расчетного количества добавки. Затем растворитель испаряли, а добавка осаждалась на поверхности октогена. Полученные образцы под микроскопом (300-400 кратное увеличение) представляли собой внешне однородные мелкокристаллические порошки. Для исследования отбиралась фракция с размером кристаллов (0,2-0,4)·10—3 м.

Исследование показало, что, как и в случае термического разложения чистого октогена, термораспад изученных образцов протекает с ускорением и характеризуется S-образными кинетическими кривыми. На рисунке 1 представлены кинетические кривые термического разложения октогена с добавкой аммониевой соли HTHM.



Рисунок 1 – Кинетические кривые термораспада октогена с добавкой аммониевой соли 3-нитро-1,2,4-триазол-1-ил-нитрометана

Изменение степени заполнения реакционного сосуда веществом m/V в пределах 3·10⁻⁵-3·10⁻³ г/см³ и отношения поверхности реакционного сосуда к его объёму S/V в 2-3 раза практически не оказывает влияния на скорость термораспада. Это позволяет считать, что распад изученных образцов протекает гомогенно.

Введение изученных добавок приводит к увеличению начальной скорости и уменьшению индукционного периода до начала ускорения распада по сравнению с чистым октогеном. На рисунке 2 приведены кинетические кривые термораспада октогена и октогена с добавкой аммониевой и гидразиниевой солей HTHM при температуре 210°C.



Рисунок 2 – Кинетические кривые термораспада октогена при 210°С в присутствии солей: 1 – без добавок; 2 – аммониевой соли НТНМ; 3 – гидразиниевой соли НТНМ

Дифференцирование кинетических кривых позволило установить характер изменения скорости разложения во времени. Соответствующие данные представлены на рис. 3 на примере октогена с добавкой гидразиниевой соли HTHM.



Рисунок 3 – Зависимость w_н = f(t) для термораспада октогена в присутствии гидразиниевой соли HTHM

Основные кинетические данные приведены в таблице.

№	Добавка	w _н , •10 ² , см ³ /(г•мин)*	Е _а , кДж/моль	lg A	τ
1	без добавки	2,3	225,3	18,28	780
2	$NH_{4}^{+}(HT)^{-}$	8,0	236,0	20,05	390
3	$N_{2}H_{4}^{+}(HT)^{-}$	8,9	236,8	19,95	350
4	$\mathrm{NH}_{4}^{+}(\mathrm{HTHM})^{-}$	8,2	202,8	19,94	430
5	$N_{2}H_{4}^{+}$ (HTHM)	12,3	205,4	16,76	330

Таблица – Кинетические параметры термического разложения октогена с добавками солей НТ и НТНМ

1. Примечание:

* - при 210°С; активационные параметры рассчитаны по начальным скоростям термораспада.

Как видно из таблицы, наибольшее каталитическое действие на распад октогена оказывает гидразиниевая соль НТНМ. Можно заметить, что в случае одного и того же аниона скорость термораспада образцов меняется в зависимости от природы катиона. Установить для изученных нами соединений количественную взаимосвязь между электронными или структурными параметрами соединений и скоростью каталитического разложения октогена нам не удалось.

Что касается ускорения термораспада октогена в присутствии ониевых солей, то причина этого может заключаться в следующем. Ранее авторами работы [2] было установлено, термическое разложение аммониевой соли нитротриазолилдинитрометана (НТДНМ) уже при температуре 140°С заканчивается вспышкой. Причиной этого является образование аммиака при термическом разложении аммониевой соли НТДНМ, подобно тому, как это имеет место для нитрата аммония вблизи точки плавления

$$NH_4NO_3$$
 \longrightarrow NH_3 + HNO_3 (1)

Аналогичный механизм при умеренно повышенных температурах реализуется для большинства аммониевых солей, представляющих интерес в качестве окислителей $[NH_4N(NO_2)_2, NH_4CIO_4, NH_4C(NO_2)_3 \text{ и др.]}$ [3].

В случае аммониевой соли HTHM, по-видимому, образующийся при её распаде аммиак, являясь сильным нуклеофилом, атакует молекулу октогена, отрывая протон и вызывая разложение октогена по новым каналам (реакции 2, 3), приводящим к деструкции цикла. Результатом этого является резкое увеличение скорости распада.



Несколько большая каталитическая активность гидразиниевых солей по сравнению с аммониевыми может быть объяснена тем, что выделяющийся при распаде солей гидразин термодинамически менее устойчив, чем аммиак, и его разложение в температурном интервале 200-300°С протекает по схеме (4) [4].

$$3N_2H_4 \longrightarrow 4NH_3 + N_2$$
 (4)

Таким образом, увеличение скорости распада октогена в присутствии гидразиниевых солей по сравнению с аммониевыми связано, на наш взгляд, с возрастанием концентрации нуклеофильных частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (проект № 1129 «Физико-химические основы создания высокоэффективных полифункциональных материалов с заданными свойствами»).

Литература:

1. Степанов. – Красноярск: Изд. Красноярск. политехн. инст., 1989. Ч. 1. 84 с.

2. Круглякова, Л.А. Влияние калиевой и рубидиевой солей 3-нитро-1,2,4-триазол-1ил-динитрометана на скорость термораспада октогена / Л.А. Круглякова, Р.С. Степанов, К.В. Пехотин // Всероссийская научно-техническая конференция «Успехи в специальной химии и химической технологии», Москва, 2010. с. 196-200.

3. Brill T. B. Chemistry of a Burning Propellant Surface // Combustion Efficiency and Air Quality. – Ed.: Hargittai I., Vidóczy T. – New York: Plenum Press, 1995.

4. Одрит, Л. Химия гидразина / Лю Одрит, Б. Огг. – М.: Изд. иностр. лит., 1954. – 238 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛЕН-П-ТРИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА БОРНОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА ПРОЧНОСТИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ВСЛЕДСТВИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ТРЕХМЕРНЫХ СЕТОК

Д.В. Корабельников, Р.Р. Кельм, А.В. Ожогин, А.Н. Новицкий

Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Бийск

Известно, что в процессе эксплуатации летательных ракетно-космических аппаратов твердотопливный заряд, определяющий дальность, скорость полета и др. немало важные характеристики, испытывает значительное перегрузки и механические напряжения, что, безусловно, влияет работоспособность всей системы. В связи с этим актуальным является сохранение или повышение прочностных характеристик полимерного высоконаполненного твердотопливного заряда используемого в качестве двигателя летательных ракетно-космических аппаратов.

Так, для увеличения прочностных характеристик полимерных композиций применялись борорганические полимерные смолы [1]. Однако, их использование не нашло широкого применения из-за их низкого качества (широкое молекулярно-массовое распределение, высокое содержание токсичных низкомолекулярных примесей), что приводило к значительному изменению прочности композиционных материалов в зависимости от партии смолы.

Однако, данная проблема была решена засчет синтеза полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты, относящегося к классу полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты, удовлетворительного качества (узкое молекулярно-массовое распределение, содержание основного вещества более 99 %).

Ранее в работах [2, 3] была показана перспективность использования полиметилен*n*-трифенилового эфира борной кислоты в качестве модификатора прочности для полимерных фрикционных композиций, содержащих каучуки и работающих в высоконагруженных узлах трения в широком диапазоне температур.

На примере серийно-выпускаемых тормозных накладок показано, что при добавке 5% (масс.) борсодержащего полимера значительно увеличиваются прочность и износостой-кость [3]. Такое увеличение прочности, на наш взгляд, происходит за счет взаимодействия борорганического модификатора с серой с образованием вулканизационной трехмерной сетки, а наличие в составе полимера атома бора предполагает увеличение взаимодействия между всеми компонентами композиции.

Настоящая работа посвящена изучению свойств композиций, которые могут, на наш взгляд, подтвердить образование трехмерных взаимопроникающих полимерных сеток при модификации полимерной композиций борсодержащим полимером.

Первым этапом исследований явилось изучение взаимодействия полиметилен-*n*трифенилового эфира борной кислоты с серной системой методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектр чистого полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты представлен на рисунке 1, ИК-спектр гель-фракции после экстракции ацетоном представлен на рисунке 2.


Рисунок 1 – ИК-спектр полиметилен-п-трифенилового эфира борной кислоты

Спектр полиметилен-п-трифенилового эфира борной кислоты содержит серию полос различной интенсивности в области от 500 до 4000 см⁻¹. Характеристические колебания связей 1,4-замещенного бензола представлены полосой средней интенсивности при 818 см⁻¹. Полосами в области 818–1224 см⁻¹ представлены плоскостные деформационные колебания С–Н в фенильном радикале. Интенсивная полоса при 1224 см⁻¹ характерна для валентных колебаний связи С–О. Валентные колебания связи В–О представлены интенсивной пирокой полосой при 1348 см⁻¹. Деформационные колебания связи (sp³) С–Н представлены интенсивной полосой при 1454 см⁻¹. Полосы при 1503 и 1593 см⁻¹ характерны для валентных колебаний С=С связей в ароматических соединениях. Интенсивная полоса при 2918 см⁻¹ характерна для валентных колебаний протонов ароматического кольца. Интенсивная широкая диффузная полоса в области 3013–3600 см⁻¹ с вершиной при 3365 см⁻¹ характеризует межмолекулярную водородную связь полимеров.



Рисунок 2 – ИК-спектр гель-фракции продукта отверждения полиметилен-п-трифенилового эфира борной кислоты с серой

В спектре полимера после взаимодействия с серной системой происходит изменение в ароматической области. Наблюдается смена полос, характерных для дизамещенного бензола, при 753 и 818 см⁻¹ на полосы, характерные для три- и тетразамещенных бензолов, при 698 и 775 см⁻¹. Также появляется полоса при 571 см⁻¹ характерная для валентных колебаний связи С_{л.}–S. Полоса при 2507 см⁻¹ принадлежит связи S–H [4].

Таким образом, можно заключить, что 1,4-замещенное бензольное кольцо фенола превращается в три- и тетразамещенное с образованием связи с серой, т.е. взаимодействие происходит между атомом серы и атомом углерода, находящимся в о-положении по отношению к гидроксильной группе фенола, что не противоречит литературным данным [5].

Считается, что наличие в полимерной композиции взаимопроникающих трехмерных сеток в случае смесей полимеров можно установить, получив температурные зависимости тангенса угла механических потерь (tgδ) в области температуры стеклования (T_c) методом динамического механического анализа [6, 7].

Поэтому следующим этапом исследования явились динамические механические испытания базовых составов полимерных композиций, состав которых представлен в таблице 1 (модельная [2], БАТИ и 143-63 [3]), а также композиций, модифицированных полиметилен-п-трифениловым эфиром борной кислоты в количестве 5 % (масс.) сверх 100 % составов указанных в таблице. Испытания проводили на приборе NETZSCH DMA 242, в интервале температур от минус 80 до плюс 250 °C скорость нагрева 3 °C /мин, частота колебания 1 Гц.

		Содержание, % масс.			
№ п/п	Наименование компонентов	Модельная композиция	БАТИ 231	143-63	
1	СКМС-30АРКМ-15	-	-	19,25	
2	СКН-26СМ	-	10,00	-	
3	СКИ-3	5,50			
4	СКД	5,50			
5	СФП-011Л	-	5,00	-	
6	Асбест	-	-	39,30	
7	Волластонит «Воксил 100»	53,90			
8	Концентрат баритовый	22,60	52,65	32,75	
9	Графит	3,00			
10	Углерод технический	1,70	10,00	5,25	
11	Базальтовая вата	-	15,00	-	
12	Медесодержащий наполнитель	-	5,00	-	
13	Масло индустриальное И-20	2,00			
14	Тиурам Д,	1,50	0,05	0,15	
15	Сера	3,50	2,00	3,30	
16	Оксид цинка	0,50			
17	Каптакс	0,30	0,30	-	

Таблица 1. Компонентный состав тормозных накладок БАТИ 231 и 143-63.

На рисунке 3 представлены данные динамического механического анализа модельной композиции.



Рисунок 3 – Зависимость модуля упругости (E') и тангенса угла потерь (tgδ) от температуры (T) немодифицированной (1a, 2a) и модифицированной 5 % (мас.) борполимера (1b,2b) модельной полимерной композиции. Частота колебаний 1 Гц.

Данные рисунка 3 показывают, что использование модификатора приводит к тому, что характер изменения действительной части динамического модуля упругости (Е') в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние становится типичным для эластомерных материалов, при этом величина его в этой области (вблизи комнатной температуры) увеличивается практически вдвое. Практически не изменяется tgδ, лишь несколько снижается с 90 до 85 °C значение Tc, определяемое по максимуму tgδ.

Для безасбестовой композиции (рисунок 4) использование модификатора также приводит к увеличению Е' в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Он остается несколько большим и при температурах выше Тс, снижается и сама температура стеклования.



1a – E' (база); 1b – E'(с 5 % масс. борполимера); 2a – tgδ (база); 2b – tgδ (с 5 % масс. борполимера) Рисунок 4 – Зависимость модуля упругости (E') и тангенса угла потерь (tgδ) от температуры (T) немодифицированной (1a, 2a) и модифицированной (1b, 2b) безасбестовой полимерной композиции (БАТИ 231 и БАТИ 231 М) при частоте колебаний 1 Гц

Для асбестосодержащей композиции (рисунок 5) использование модификатора практически не приводит к изменению Е' в области перехода от стеклообразного к высокоэластическому состоянию. Он лишь незначительно (приблизительно на 25 %) увеличивается. Эта разница сохраняется и вблизи комнатной температуры. Существенно изменяется tgδ. Т_с возрастает почти на 50 градусов, что свидетельствует о повышении термостойкости модифицированной композиции. Расширение температурной области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние для модифицированной композиции серии 143-63 свидетельствует также о повышении структурной неоднородности, что может наблюдаться при образовании взаимопроникающих трехмерных сеток.



Ia – E' (база); Ib – E'(с 5 % масс. борполимера); 2a – tgð (база); 2b – tgð (с 5 % масс. борполимера)
 Puc. 5 Зависимость модуля упругости (E') и тангенса угла потерь (tgð) от температуры (T)
 немодифицированной (Ia, 2a) и модифицированной (Ib, 2b) асбестсодержащей
 полимерной композиции (143-63 и 143-63 М) при частоте колебаний 1 Гц

Приведенные выше результаты, а также результаты в работах [2, 3] демонстрируют перспективность использования борсодержащих полиметиленэфиров фенолов в качестве модификаторов эксплуатационных характеристик композиционных материалов, содержащих каучуки. Синтез полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты позволил решить задачу объединения неорганической и органической компоненты таких композиций. При этом полиметилен-*n*-трифениловый эфир борной кислоты выступает не как наполнитель, а как модификатор полимерной матрицы. За счет способности полимера отверждаться серой наблюдается, на наш взгляд, образование трехмерных взаимопроникающих сеток (с одной стороны, на основе борполимера, а с другой – каучуков), что приводит к значительному увеличению прочности и повышению термо- и износоустой-чивости в широком интервале температур.

Таким образом, полученные результаты, как в лабораторных условиях, так и подтвержденные в условиях производства, позволяют сделать заключение о преимуществах использования полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты в качестве полимерного модификатора прочностных и эксплуатационных свойств композиций содержащих каучук. Так, увеличение характеристик модифицируемой композиции, которое наблюдается при добавлении 1–2 % (мас.) полимера и достигает максимальных значений при 5 % (мас.), что позволяет направленно регулировать свойства полимерного композита, то есть, получать материалы с прогнозируемым комплексом свойств. Коме того, модификация борорганическим полимером не требует изменения основной технологии изготовления композиционного материала.

Широкий спектр исследованных в работе композиций содержащих различные виды наполнителей, на основе различных используемых в промышленности каучуков позволяет предположить эффективность применения полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты для модификации других материалов, в том числе и высокоэнергетический полимерных композиций используемых.

Литература:

1. Братухин А.Г. Материалы будущего и их удивительные свойства / П.Ф. Сироткин. – М.: Машиностроение, 1995. – 128 с.

2. Корабельников Д.В., Ленский М.А., Ожогин А.В. Изучение модифицирующего влияния добавок полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты в полимерных композиционных материалах на основе каучуков. // Каучук и резина. 2011. – № 5. – С. 19.

3. Корабельников Д.В., Ленский М.А., Ожогин А.В., Нартов А.С., Ананьева Е.С. Изучение модифицирующего влияния добавок полиметилен-*n*-трифенилового эфира

борной кислоты в полимерных композиционных материалах на основе каучуков. Часть 2. // Каучук и резина. 2014. – № 2. – С. 12.

4. Преч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.

5. Кноп, А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. – 280 с.

6. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.

7. Ramesh P., Khastgir D., De S.K. Self-crosslinkable blends of poly(vinylchloride) and carboxylated nitrile rubber. // Plastics, rubber and composites processing and applications. 1993. $- N_{\odot} 3. - P. 35$.

ВЛИЯНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЯЗУЮЩЕГО ЭДИ

А.В. Ожогин, Д.В. Корабельников, А.Н. Новицкий

Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им И.И. Ползунова, г. Бийск e-mail: 6452696@mail.ru

Важным материалом для производства изделий стратегического назначения являются стеклокомпозиты. Однако они имеют недостатки, такие как низкая атмосферостойкость, горючесть и т.д. Эксплуатационных свойства этих материалов увеличивают различными способами, в том числе модификацией рецептуры связующего. Так, например, для замедления горения применяют трихлорэтилфосфат, для повышения термо- и теплостойкости применяют соединения, содержащие диэфиродисульфимидные фрагменты, для повышения прочностных характеристик используют наноразмерные наполнители и др [1-3].

Одними из перспективных модификаторов стеклопластиков являются борорганические соединения: полиэфиры и полиметиленэфиры фенолов и борной кислоты [4], а также борный ангидрид. Проведенными ранее исследованиями было показано, что при введении некоторых полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты увеличивается прочность стеклопластиковой арматуры, снижается горючесть, а также повышается теплостойкость, щелочеустойчивость и устойчивость к УФ-излучению [5-10]. При этом влияние борорганических добавок на технологические характеристики связующего подробно не изучались.

Поскольку основными технологическими свойствами связующих являются условная вязкость, которая влияет на степень пропитки стекловолокна при формовании, и время гелеобразования (промежуток времени от момента приготовления связующего до момента, когда оно переходит в гелеобразное состояние), целью исследований являлось изучение влияния борсодержащих добавок на указанные технологические свойства связующего ЭДИ (ТУ 84-415-56-82), состоящего из эпоксидной смолы (ЭД-20), отвердителя изометилентетрагидрофталиевого ангидрида (ИЗО-МТГФА), ускорителя отверждения тридеметиламинометилфенола (УП-606/2). Исходя из результатов проведенных ранее исследований [5-11], в качестве модификаторов использовали полиметилен-*n*-трифениловый эфир борной кислоты, полиметилентриэфир резорцина фенола и борной кислоты и ангидрид борной кислоты в количестве 1,2...5% сверх 100% рецептуры.

Измерение условной вязкости проводили на вискозиметре ВЗ-4 по ГОСТ 9070-75.

Условную вязкость определяли для двух температурных режимов наиболее близких к технологии производства стеклопластиков. Температурный режим 20°С соответствует температуре в рабочем цеху при подготовке связующего для дальнейшего использования. Температурный режим 55°С соответствует температуре переработки связующего ЭДИ при изготовлении стеклопластика. Результаты измерений представлены на графиках (рисунок 1 и 2).



Рисунок 1 – Условная вязкость модифицированных связующих при 20°С. 1 - с добавкой полиметилен-п-трифенилового эфира борной кислоты; 2 – с добавкой полиметилентриэфира резорцина фенола и борной кислоты,3 - с добавкой ангидрида борной кислоты

Как видно из данных рисунка1, при увеличении концентрации полиметилен-*п*трифенилового эфира борной кислоты (график 1) и полиметилентриэфира резорцина, фенола и борной кислоты (график 2) наблюдается рост условной вязкости связующего. Так при концентрации добавок полимеров до 3% время истечения увеличивается на 146% и 120% для рецептур №1 и №2 соответственно. Далее наблюдается экспоненциальный рост условной вязкости при увеличении концентрации модификаторов. Следует отметить, что при введении борного ангидрида рост условной вязкости не значителен.

Однако, более важным является изучение условной вязкости модифицированных связующих при температуре переработки. На рисунке 2 представлены данные измерений условной вязкости при 55°С.







Из представленных данных видно, что при введении модификаторов до 3 % для рецептур №1 и №2 условная вязкость увеличивается на 64 % и 46 % соответственно, однако при концентрации до 5 % условная вязкость увеличивается в 2 раза для рецептуры №1 и в 3-3,5 раза для рецептуры №2. Добавка ангидрида борной кислоты увеличивает условную вязкость, на 6 % при концентрации добавки 3 %, дальнейшее увеличение концентрации до 5 % увеличивает условную вязкость связующего на 32 %.

Было определено время гелеобразования модифицированного связующего: на металлическую пластину, с постоянной температурой 120°С помещалась небольшое количество связующего, затем каждые две секунды в связующее окунали иглу. За время гелеобразования принимали момент, с которого из испытуемого образца начинала вытягиваться «нить» на кончике иглы. Данные измерений представлены на рисунке 3.



Рисунок 3 – Время гелеобразования модифицированных связующих. 1 - с добавкой полиметилен-п-трифенилового эфира борной кислоты; 2 – с добавкой полиметилен-триэфира резорцина фенола и борной кислоты,3 - с добавкой ангидрида борной кислоты

Из данных рисунка 3 видно, что во всех случаях наблюдается практически линейный рост времени гелеобразования. При введении добавок до 3 % время гелеобразования увеличивается на 12 %, 54 % и 89 % для полиметиле-*n*-трифенилового эфира борной кислоты, полиметилентриэфира резорцина, фенола и борной кислоты и ангидрида борной кислоты соответственно. При увеличении концентрации добавок свыше 3 % время гелеобразования увеличивается на 54 %, 103 % и 120 %. Увеличение времени гелеобразования по всей видимости вызвано введением в состав связующего компонентов, которые могут частично связывать ускоритель полимеризации.

На основании проведенных исследований установлено, что введение добавок борсодержащих соединений: полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты, полиметилентриэфира резорцина, фенола и борной кислоты и ангидрида борной кислоты в состав связующего ЭДИ способствует увеличению условной вязкости и времени гелеобразования. Изменение указанных характеристик не оказывает значительного влияния на технологический процесс производства стеклопластиков и позволяет получать изделия с повышенными эксплуатационными характеристиками без изменения технологии.

Литература:

1. Пинкас, М.В. Физическая модификация эпоксидных компаундов с целью улучшения эксплуатационных свойств / М.В. Пинкас, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // Пластические массы. – 2008. – №1. – С. 11–13.

2. Асланов, Т.А. Термостойкие полимеры на основе эпоксидных олигомеров и ароматических диэфиродисульфимидов. / Т.А. Асланов, У.М. Мамедли, Н.Я. Ищенко, М.Н. Джумаева, А.М. Гулева // Пластические массы. – 2008. – №2. – С. 20–22. 3. Сидоров, О.И. Модификация эпоксиполимеров наноуглеродом / О.И. Сидоров, А.Н. Осавчук, А.А. Матвеев, В.М. Меркулов, С.П. Наумов, Ф.Ф. Антонов, Н.И. Сидорова, А.А. Журба, В.С. Осипчик, Е.В. Юртов, А.А. Серцова, В.Н. Ивашкина // Пластические массы. – 2013. – №10. – С. 42–45.

4. Ленский, М.А. Полиэфиры и полиметиленэфиры борной кислоты – синтез, структура, свойства, применение: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.06 / Ленский Максим Александрович. – Барнаул, 2007. – 20 с.

5. Туисов, А.Г. Модификация эпоксидного связующего для стеклопластиков активным разбавителем Э181 / А.Г Туисов, А.М. Белоусов // Ползуновский вестник. – 2007. – №4. С. 183–185.

6. Белоусов, А.М. Влияние модифицирующей добавки борполимера на физико-механические характеристики и химическую стойкость стеклопластиков / А.Г. Туисов, В.А. Башара. // Ползуновский альманах. – 2007. – №1–2. С. 23–25

7. Туисов, А.Г. Исследование влияния модификации эпоксидного связующего для стеклопластиков активным разбавителем ДЭГ-1 / А.Г. Туисов, А.М. Белоусов // Ползуновский вестник. – 2007. – №4. С. 186–190

8. Чипизубова, М.С. Снижение горючести композиционных материалов конструкционного назначения на основе эпоксидного связующего добавками полиметилен-п-трифенилового эфира борной кислоты: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.02.01 / Чипизубова Марина Сергеевна. – Барнаул, 2008. – 17 с.

9. Туисов, А.Г. Повышение прочности стеклопластиков конструкционного назначения модификацией эпоксиангидридного связующего добавкой борполимера: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.02.01 / Туисов Алексей Геннадьевич. – Барнаул, 2009. – 19 с.

10. Ожогин, А.В. Увеличение устойчивости стеклопластика к воздействию УФ-излучения / А.В. Ожогин, М.А. Ленский, Д.В. Корабельников, А.В. Горбунов, Е.Ф. Таркан // Материалы докладов V Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых 11-12 сентября. – 2014. г. Бийск. С. 229–235

11. Ожогин, А.В. Исследование борорганических олигомеров в качестве модификаторов прочности стеклопластиков / А.В. Ожогин, М.А. Ленский, Д.В. Корабельников, Ю.Ю. Свирина // Пластические массы. – 2014. – №5-6. – С. 33–36

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НА ХАРАКТЕР ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ

В.Н. Алфимов, Д.Г. Перменов, М.М. Смирнова, С.А. Атясов

ФГУП «ЦНИИХМ» им. Д.И. Менделеева, г. Москва e-mail: apollodor@mail.ru

Аннотация

Дано обоснование перспективности использования гидрида алюминия (ГА) в качестве компонента СТРТ. Основное внимание уделено процессу образования целевого эфирного комплекса ГА. Изучен характер тепловых эффектов в зависимости от параметров процесса.

Введение

Гидриды металлов являются перспективными компонентами смесевых твёрдых ракетных топлив (СТРТ). Однако по комплексу физико-химических свойств (плотность 1,47 г/см³, содержание водорода 10,1 % масс., термостабильность, гигроскопичность)

лишь гидрид алюминия (ГА) в наибольшей степени пригоден в качестве компонента СТРТ [1].

В СТРТ при замене алюминия на ГА увеличивается удельный импульс (I_{ya}) в результате снижения молярной массы продуктов сгорания, кроме того уменьшается показатель степени в законе горения (υ) и температура горения (T_r). В совокупности увеличение I_{ya} , снижение υ и T_r может способствовать приросту дальности полета трехступенчатой ракеты, за счёт увеличения энергетических характеристик СТРТ и уменьшения пассивной массы конструкций [2, 3].

К настоящему времени разработано множество методов синтеза гидрида алюминия (методы синтеза, основанные на реакции Шлезингера, механохимические методы и пр.). ГА с требуемыми характеристиками (размер и форма кристаллов, термическая стабильность и пр.), пригодный для использования в качестве компонента СТРТ, получают кинетическим методом, основанным на реакции Шлезингера. Кинетический метод обеспечивает преимущественно образование ГА α-модификации с формой кристаллов в виде неправильного многоугольника размером 5-50 мкм [4], термостабильного и с гарантийными сроками хранения соответствующими требованиям ТУ. Несмотря на то, что ГА получают кинетическим методом с середины 80-х годов 20 века, до сих пор остаются не до конца изученными тепловые эффекты (самопроизвольные скачки температуры), которые возникают при образовании целевого комплекса ГА.

В статье представлены данные, полученные в результате исследования влияния параметров процесса (концентрация реакционной массы синтеза, избыток алюмогидрида лития) на тепловые эффекты, происходящие в процессе формирования целевого комплекса ГА.

Литературный обзор

ГА образуется при взаимодействии алюмогидрида лития (ЛАГ) с хлористым алюминием (ХА) в эфиро-толуольной среде [5].

$$3LiAlH_4 + AlCl_3 \rightarrow 4AlH_3 + 3LiCl \tag{1}$$

Реакция (1), открытая Шлезингером, Финхольтом и Бондом в 1947 году, является основной для получения эфирных растворов ГА. Позднее эта реакция послужила началом для разработки способов получения несольватированного ГА.

В СССР впервые несольватированный ГА получен Л.И. Захаркиным и В.В. Гавриленко [6]. Первоначально их способ состоял в получении раствора ГА по реакции (1) в смеси диэтиловый – дибутиловый эфир при температуре – 30°С с последующей отгонкой растворителя в высоком вакууме. Затем авторы получили ГА в эфир-ароматической среде с применением высокотемпературной кристаллизации [7]. В основе получения несольватированного ГА заложены общие принципы десольватации: вытеснение легколетучего растворителя (эфира) высококипящим растворителем (толуол) с последующей кристаллизацией ГА из разбавленных растворов при кипячении в присутствии ЛАГ. В работе [8] кристаллизацию несольватированного ГА проводят из растворителя эфир-бензол в присутствии добавки ЛАГ (> 10 % масс.).

Кинетический способ основан на получении реакционной массы синтеза (РМС), состоящей из суспензии целевого эфирного комплекса ГА в эфир-толуольном растворе. Формирование целевого эфирного комплекса сопровождается появлением температурных пиков (самопроизвольных скачков температуры) на термограмме время – температура. После появления пиков суспензия медленно дозируется в горячий толуол, в котором осуществляется десольватация эфира и кристаллизация ГА [9].

Экспериментальная часть

Синтез ГА проводили кинетическим методом.

При взаимодействии ХА и ЛАГ в эфиро-толуольном растворе происходит формирование реакционной массы синтеза (РМС). Реакция протекает через образование промежуточных комплексов:

$$\text{LiAlH}_4 \cdot a(\text{AlH}_3 \cdot \text{bEt}_2\text{O}) \rightarrow \text{AlH}_3 \cdot \text{cEt}_2\text{O} \rightarrow \text{LiCl} \cdot \text{AlH}_3 \cdot \text{dEt}_2\text{O}.$$

Комплекс ГА с эфиром образуется в результате связывания части эфира при взаимодействии ХА и ЛАГ в эфиро-толуольной среде при температуре – 10...+ 25°С (реакция 2).

$$4 \operatorname{LiAlH}_{4} + \operatorname{AlCl}_{3} \xrightarrow{\operatorname{Et}_{2}O} 3\operatorname{LiCl} \neq \operatorname{LiAlH}_{4} \cdot a(\operatorname{AlH}_{3} \cdot \operatorname{bEt}_{2}O)$$
(2)

Время реакции составляет ~ 10 минут.

При нагревании образовавшегося эфирного комплекса ГА до температуры $55 - 65^{\circ}$ С происходит отгонка свободного эфира, вследствие чего происходит загустевание РМС. По окончании отгонки полученную суспензию эфирного комплекса разбавляли толуолом до исходного объема. После этого суспензию эфирного комплекса вновь нагревали до температуры $55 - 65^{\circ}$ С и выдерживали при этой температуре в течение 0,5 - 5 часов при перемешивании. Комплекс LiAlH₄·a(AlH₃·bEt₂O) при этом претерпевает следующие превращения, сопровождающиеся тепловыми эффектами (рисунок 1):

$$LiAlH_{4} \cdot a(AlH_{3} \cdot bEt_{2}O) \xrightarrow{t^{\circ}C} LiAlH_{4} + AlH_{3} \cdot cEt_{2}O + Et_{2}O$$
(3)

$$AlH_{3} \cdot cEt_{2}O + LiCl \xrightarrow{t^{0}C} LiCl \cdot AlH_{3} \cdot dEt_{2}O + Et_{2}O$$
(4)



Рисунок 1. График зависимости времени от температуры: 1 – температурный перегиб, 2 – падение температуры, обусловленное разбавлением толуолом комнатной температуры; 3 – самопроизвольный скачок температуры.

На рисунке 1 первый участок (до падения температуры, обусловленного разбавлением толуолом) соответствует нагреванию суспензии эфирного комплекса ГА и процессу отгонки свободного эфира. Интенсивная отгонка свободного эфира начинается при достижении температуры в реакторе + 45...+ 50°С. В этом интервале температур происходит перегиб, который соответствует замедлению роста температуры. Рост температуры замедляется вследствие эндотермического процесса испарения свободного эфира.

Второй участок (падение температуры) обусловлено разбавлением горячей суспензии эфирного комплекса ГА толуолом комнатной температуры.

При выдержке суспензии в температурном режиме 55 – 65°С наблюдается самопроизвольный скачок температуры. Самопроизвольный скачок температуры сопровождается сначала эндотермическим пиком ~ 0,3 – 0,7°С, затем экзотермическим ~ до 1,1°С (рисунок 2).



Рисунок 2. График зависимости времени от температуры (самопроизвольный скачок температуры).

При появлении эндотермического пика наблюдается загустение массы, связанное с выпадением ЛАГ в осадок.

Размер эндотермического пика зависит от концентрации РМС в реакторе (рисунок 3). Рост концентрации РМС приводит к росту эндотермического пика.



Рисунок 3. Влияние концентрации РМС на величину эндотермического пика.

При увеличении концентрации РМС с 20 до 28 г/л, величина эндотермического пика увеличивается ~ на 0,4°С (рисунок 3).

Время появления эндотермического пика после разбавления РМС толуолом зависит от избытка ЛАГ при синтезе РМС. Увеличение избытка ЛАГ приводит к уменьшению времени появления эндотермического пика (рисунок 4).



Рисунок 4. Влияние избытка ЛАГ на время появления эндотермического пика.

При увеличении избытка ЛАГ ~ в 2,5 раза от 10 % до 25 % время появления эндотермического пика сокращается ~ в 2,2 раза с 96 минут до 44 минут.

Из зависимости времени появления эндотермического пика от избытка ЛАГ можно сделать предположение, что ЛАГ является катализатором процесса формирования целевого комплекса ГА.

После эндотермического пика температура в реакторе начинает самопроизвольно расти, переходя во второй (экзотермический) пик (рисунок 2), при этом РМС разжижается.

Величина экзотермического пика зависит от избытка ЛАГ в системе (рисунок 5).



Рисунок 5. Влияние избытка ЛАГ на экзотермический пик.

При избытке ЛАГ < 18 % экзотермический пик отсутствует (рисунок 5), при увеличении избытка ЛАГ с 18 до 25 % величина экзотермического пика возрастает на $0,6^{\circ}$ С.

Вероятнее всего, появление экзотермического пика связано с растворением ЛАГ в выделяющемся эфире, после «перегруппировки» комплекса AlH_3 cEt₂O в целевой комплекс ГА состава LiCl·AlH₃·dEt₂O (где c > d) при этом происходит разжижение РМС. Процесс растворения ЛАГ в эфире является экзотермическим, поэтому увеличение избытка ЛАГ приводит к росту величины экзотермического пика.

Выводы

1. Исследовано влияние концентрации РМС и избытка ЛАГ на характер и интенсивность температурных пиков при формировании целевого комплекса ГА. 2. Установлено, что повышение концентрации РМС приводит к более глубокому минимуму на термограмме время – температура.

3. Показано, что повышение избытка ЛАГ позволяет сократить время формирования целевого комплекса ГА, а следовательно сократить время синтеза.

4. Установлена вероятная причина возникновения экзотермического пика после формирования целевого комплекса ГА.

Литература:

1. Булычев Б.М., Стороженко П.А. Молекулярные и ионные гидриды металлов как источники водорода для энергетических установок // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology ISGAEE. 2004 г., N_{2} 4 (12).

2. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив / Цуцуран В. И., Петрухин Н. В., Гусев С. А. Учеб. - М.: МО РФ, 1999. - 332 с.

3. В.Н. Аликин, А.В.Вахрушев, В.Б.Голубчиков, А.С.Ермилов, А.М.Липанов, С.Ю. Серебренников. Твердые топлива реактивных двигателей. М.: Машиносторение, 2011. Т. 4, с 70 - 77.

4. С.А. Атясов, Д.Г. Перменов, В.Б. Забродин, А.И. Глушков, В.Н. Алфимов, М.В. Мараев, М.М. Смирнова, В.Э. Мельников. Методы синтеза гидрида алюминия // Вопросы оборонной техники. – серия 14.

5. Finholt A.E., Barbaras G.D., Barbaras G.K., Urry G.K. The preparation of Sodium and Galium Aluminium Hydrides. Inorgan. Nucl. Chem. 1955, V.1, p. 317-325.

6. А.С. 44693 СССР, Способ получения гидрида алюминия // Гавриленко В.В., Захаркин Л.И., Маслин Д.И., Солодов А.В., 1968.

7. А.С. 55853 (СССР) Стабилизация гидрида алюминия // Захаркин Л.И., Гавриленко В.В., 1969.

8. Б.М. Булычев, В.Н. Вербецкий, А.И. Сизов, Т.М. Звукова, В.К. Гечель, В.Н. Фокин. Несольватированный гидрид алюминия. Кристаллизация из эфир-бензольных растворов // Известия Академии наук. Серия химическая, 2007, №7.

9. Холиков С.С. Взаимодействие гидридов щелочных металлов с хлористым алюминием и получение гидрида алюминия в одностадийном процессе: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. / Холиков Сафар Сайфидинович. – Душанбе, 2010. – 120 с.

ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ, БОРИДОВ АЛЮМИНИЯ, КРЕМНИЯ И ФТОРОПЛАСТА Ф-42

А.Ю. Тузов, С.Г. Федоров, Ш.Л. Гусейнов

ГНЦ РФ «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», г. Москва

Одним из направлений создания высокоэнергетических композиционных материалов (ВЭМ) повышенной эффективности является использование в них компонентов с высокой объемной теплотворной способностью. Наиболее перспективным компонентом, практически вне конкуренции, является бор и некоторые его соединения, в частности бориды алюминия. Энергоёмкость элементного бора составляет 136 980 кДж/л, боридов алюминия (AlB₂, AlB₁₀, AlB₁₂) – 127 975 – 135 905 кДж/л, алюминия – 83760 кДж/л. [1]

Основным фактором, сдерживающим внедрение порошка бора в ВЭМ, является

недостаточная полнота его сгорания, а также высокая температура воспламенения. Это связано с образованием при горении на поверхности частиц бора жидкой оксидной пленки, которая препятствует диффузии кислорода к бору и тормозит процесс его воспламенения, т.к. для её удаления требуется высокая до (2000°С) температура. С целью устранения этого недостатка предлагается включить в кристаллическую решётку бора алюминий или магний, что, по мнению некоторых исследователей, позволит устранить на стадии воспламенения ингибирующее действие оксида бора. [2]

В последнее время многими исследователями [3] было показано, что использование порошка нанодисперсного алюминия заметно улучшает энергетические характеристики ВЭМ. Поэтому можно ожидать, что применение в ВЭМ нанодисперсных порошков боридов алюминия также позволит повысить эффективность ВЭМ за счёт повышения скорости и полноты горения этих компонентов.

В АО «ГНИИХТЭОС» разработана технология и создана установка, позволяющая получать нанодисперсные порошки алюминия, кремния, бора и других элементов, которые нельзя получать другим способом в количестве до сотен килограмм, методом электродуговой плазменной переконденсации смеси микронных порошков бора и алюминия, кремния и др. Технология позволяет получать наноразмерные порошки из смеси микронных порошков алюминия и бора получая так называемые порошки борида алюминия (диборида алюминия (A1B₂) и додекаборида алюминия (A1B₁₂)) при этом в смеси могут присутствовать наночастицы сплавов бора и алюминия. Было найдено, что в зависимости от соотношения бора и алюминия микронного размера в исходной смеси можно получать бориды алюминия разного состава. [4]

В настоящее время исследованы три образца борида алюминия: БА-34, БА-43 и БА-62, отличающиеся друг от друга удельной поверхностью и соотношением бора и алюминия в нанопорошке. Свойства продуктов, а также определенные экспериментально теплоты их сгорания приведены в таблице 1.

Нано- порошок	S _{уд.} ,	Средний размер	Теплота блока Ме/	сгорания ПЭ**, Дж/г	Теплота с эксп.	горания Ме, в блоке	A, %
металла м ² /г		частиц, нм	эксп	расчет	кДж/кг	кДж/л	,
АСД-4	0,4	5500	43250	43300	30170	81460	98,9
н-Al	12,0	180	42730	43300	27650	74650	90,6
БА-62*	19,0	130	44240	44480	35120	87800	96,3
БА-43*	23,0	105	45370	45600	40770	101900	96,7
БА-34*	16,0	150	45060	45895	39220	98050	89,8
н-В	41	60	45950	48880	41170	96340	70,5
В _{ам}	12	-	48090	48880	54370	127220	93,1

Таблица 1. Теплоты сгорания нанопорошков боридов алюминия.

*- Цифра в обозначении боридов алюминия соответствует содержанию алюминия, масс. **- Ме – металл, ПЭ – полиэтилен.

Теплоту сгорания определяли с помощью калориметра С-200 фирмы IKA. Экспериментальные образцы состояли из смеси 20 % нанопорошка металла и 80 % порошка полиэтилена с размером частиц менее 0,5 мм.

Для сравнения были определены также теплоты сгорания смесей полиэтилена с порошками наноалюминия (н-Al), нанобора (н-B), микронного алюминия АСД-4 и бора аморфного (B_{av}).

Из найденной экспериментально теплоты сгорания таблетки из металла и полиэтилена (Ме/ПЭ) вычитали теплоту сгорания полиэтилена и определяли теплоту сгорания металла и содержание активного металла. Как видно из таблицы теплота сгорания боридов алюминия близка к расчетной величине.

В последнее время в литературе опубликован ряд работ по исследованию взаимодействия пленок и порошков алюминия с пленками и порошками фторсодержащих полимеров, в частности, с политетрафторэтиленом (ПТФЭ). Этот интерес вызван тем, что, несмотря на высокую химическую стойкость ПТФЭ, он в определенных условиях способен реагировать с алюминием по реакции

$$4Al + 3(-C_2F_4) = 4AlF_3 + 6C, \Delta H^0 = -3612,76 кДж (или 8854,8 кДж/кг)$$
 (1)

При этом адиабатическая температура горения смеси порошков Al/ПТФЭ превышает 3000°С С, а реакция протекает с высокой скоростью.

Как правило, композиты фторопласт/металл получают прессованием порошков фторопласта и металла в заданном соотношении и последующем спекании при нагревании. В большинстве работ по исследованию активных материалов в качестве фторопласта использовали политетрфторэтилен (ПТФЭ), в котором содержится наибольшее количество фтора (76 %). Однако, ПТФЭ имеет температуру плавления около 385 °C, поэтому спекание смеси порошков проводят при этой температуре и даже выше. В результате в композите могут происходить предвоспламенительные реакции (ПВР), активизирующие композит, что делает процесс небезопасным.

Нами в качестве фторсодержащего полимера был выбран фторопласт Ф-42В, являющийся сополимером тетрафторэтилена (ТФЭ) и винилиденфторида (ВФ), содержащего 29 % звеньев ТФЭ и 71 % звеньев ВФ. Фторопласт Ф-42В имеет температуру плавления 149 °C, что позволяет снизить температуру прессования до 200 °C и уменьшить или избежать ПВР.

В отличие от реакции ПТФЭ с алюминием звенья ВФ взаимодействую с алюминием по другой схеме.

2 Al + 3(-CH₂-CF₂-)_n
$$\rightarrow$$
 3H₂ + 2AlF₃ + 6C + 7580 кДж/кг (2)

Поскольку водород в отличие от углерода легко воспламеняется в довольно широких концентрационных пределах с воздухом, то к теплоте реакции (2) следует добавить и теплоту сгорания образовавшегося количества водорода. В этом случае теплота реакции составит 9655 кДж/кг.

Нами было проведено исследование свойств композитов, полученных на основе стехиометрической смеси наноразмерных порошков боридов алюминия (н-БА), а также алюминия (н-А), бора (н-Б), и фторопласта Ф-42В ГОСТ 25428-82 (ФП) при нагреве до температур 600-800 °C.

Композиты н-БА/ФП, н-А/ФП, н-Б/ФП и получали при интенсивном перемешивании порошков нанодисперсных металлов в растворе фторопласта Ф-42В в ацетоне. После испарения ацетона получали пленку толщиной 0,5-2 мм, которую измельчали на специальной мельнице фирмы IKA MF10 с просеиванием частиц через сито с размером ячеек 0.25 мм.

Термогравиметрическое исследование композитов показало, что их термодеструкция довольно значительно отличается от термодеструкции фторполимера Ф-42В в аргоне и на воздухе. Следует отметить, что при малой скорости нагрева (в нашем случае 10 °C в минуту) не наблюдается высокоскоростной взрывной реакции, что согласуется с литературными данными. Однако нами было отмечено, что при скорости нагрева 20 °C в минуту происходит бурная реакция с выбросом продуктов реакции из кюветы. При

поджоге порошка композита н-А/ФП (пламенем газовой горелки с поддувом воздуха или раскаленной нихромовой проволокой, через которую пропущен электроток) на воздухе происходит его бурное сгорание с образованием хлопьев углерода.

По сравнению с композитами на основе наноалюминия и нанобора композиты на основе наноборидов алюминия и Ф-42В имеют температуру начала разложения ниже на 30-100 °C, причем чем больше содержание алюминия в бориде алюминия, тем раньше начинается разложение. Композиты БА/Ф имеют более широкий интервал наибольшей скорости потери массы. Кроме того, потеря массы сопровождается двумя, а в случае БА-62, тремя экзотермическими процессами.

Таким образом, все композиты начинают разлагаться при температуре на 20-50 °C ниже температуры начала разложения Ф-42В, что свидетельствует о начале взаимодействия наноразмерных порошков металлов с фторопластом уже в интервале температур 350-400 °C

В интервале 420-520 °С в реакцию успевает вступить до 40-42 % Ф-42В, остальная часть деполимеризуется, не успев вступить в реакцию. Активность металлов в исследованном интервале температур примерно одинакова.

На рис.1 показано влияние температуры на задержку самовоспламенения композитов. По сравнению с порошками металлов микронных размеров нанодисперсные порошки воспламеняются более активно.



Рис. 1. Задержка самовоспламенения при температуре 600-800 °С

Была определена скорость горения образцов композитов изготавленных прессованием смеси порошков алюминия и фторопласта Ф-42В при температуре 200 °C образцы размером 100x10x5 мм.

Образцы закрепляли в вертикальном положении. Верхний конец обматывали нихромовой проволокой, на которую подавали напряжение. Процесс снимали на видеокамеру (25 кадров/с). По данным видеосъемки определяли начало и конец горения. Поскольку после начала горения торцевое горение быстро переходило в горение по всей поверхности образца, определить скорость горения было затруднительно, поэтому активность образов определяли по среднему времени его сгорания из 3-4 экспериментов. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. Время горения композитов Al/Ф-42

Композит	АСД-1/Ф-42	АСД-4/Ф-42	м-АІ/Ф-42	н-АІ/Ф-42
Время горения, с	Не воспламенился	11,5	4,0	2,5

Для инициирования горения композитов ФП/А1 необходима высокая температура (около 900 °C). На задержку воспламенения и время горения композитов ФП/А1 большое влияние оказывает диаметр частиц алюминия. Задержка воспламенения при переходе от микронного алюминия к нанодисперсному уменьшается в 5,7 раза, а время горения в 4,6 раза. Следует отметить почти мгновенное распространение пламени по всей поверхности образца, что не позволяет определить скорость горения (мм/с), а только время или массовую скорость выгорания (г/с).

Было проведено исследование скорости горения смесей на основе нанопорошков алюминия, борида алюминия, кремния с фторопластом при их стехиометрическом соотношении. Эксперименты по измерениям скоростей горения проводили в тонкостенных (1 мм) стальных (нержавейка) трубках с внутренним диаметром 10 мм длиной 120 мм (см. рис.2). Исходные смеси загружали порциями в трубки и слегка уплотняли. Инициирование проводилось электрическим нагревом нихромовой нити. Скорость процесса измеряли по регистрации свечения продуктов реакции с помощью световодов. Состав н-АІ/ФП горит в режиме взрывного горения с достижением скорости более 300 м/с, нарастание сигнала до максимального значения 12-15 мкс. Выявлено, что состав н-БАІ-62/ФП горит с вдвое меньшей скоростью 150 м/с, при этом сигналы имеют ступенчатую форму, что свидетельствует о постепенном (возможно стадийном) развитии процесса. Трубки в этих опытах покрываются большим количеством углерода, что свидетельствует о достаточно полном реагировании смеси. Состав на основе алюминия горит со скоростью 310 м/с, на основе борида алюминия– 150м/с.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что композиты на основе наноразмерных порошков бора и алюминия, а также наноразмерных порошков боридов алюминия представляют большой интерес в качестве компонентов высокоэнергетических материалов и пиротехнических составов.

Литература:

1. Энергоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей. // Под ред. Л.С.Яновского. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 400 с.

2. [J.M. Mota, J. Abenojar, M.A. Martinez F. et al. Borides and vitreous compounds sintered as high-energy fuels Journal of Solid State Chemistry, V. 177, № 2, 2004, Pages 619–627]

3. Федоров С.Г., Гусейнов Ш.Л., Стороженко П.А. Наноразмерные порошки металлов в высокоэнергетических конденсированных системах. Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 7-8. С. 1-13.

4. Гусейнов Ш.Л., Федоров С.Г., Тузов А.Ю. и др. Нанодисперсные бориды алюминия, полученные плазменной переконденсацией микронных порошков алюминия и бора. // Российские нанотехнологии, 2015, т. 10, № 5-6, с. 71-77.

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ТОПЛИВ С ДОБАВКАМИ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА

М.В. Комарова, А.Г. Вакутин, А.Б. Ворожцов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

Введение

Порошки металлов широко применяются для увеличения значимых характеристик высокоэнергетических материалов (ВЭМ). Использование их в составе высокоэнергетических систем обусловлено высокой теплотой сгорания [1]. Наиболее распространенным является алюминий, полноты сгорания которого добиваются за счет других активных металлов, выступающих в качестве модификаторов [2]. При этом при уменьшении размера металлических частиц снижается температура воспламенения, растет скорость прогрева частиц, в разы увеличивается скорость горения ВЭМ [2 – 4].

Поскольку использование нанокомпонентов несомненно является перспективным, то поиски и разработки компонентной базы для таких систем актуальны. Одним из наиболее освоенных направлений применения металлического горючего является традиционный метод непосредственного внесения готового порошкообразного материала в топливную матрицу. Используются в основном порошки алюминия с различными небольшими добавками (1%:3 %) меди, никеля, титана, железа и т.п., предназначенными для регулирования скорости горения основного состава [5 – 8].

Применение нанопорошков железа в составах энергетических систем сталкивается с такими проблемами как агломерация наночастиц в исходных порошках, агрегация отдельных частиц и агломератов в процессе приготовления топливной массы, высокая химическая активность наножелеза в отношении других компонентов ВЭМ [9]. Для решения указанных проблем используются различные приемы и методы нанесения функциональных покрытий на поверхность наночастиц, хранение и внесение в композиции в виде специальных паст, что не всегда удобно [10 – 12]. Альтернативным методу смешивания нанопорошка со связующим можно считать метод получения наночастиц железа непосредственно в топливной матрице в процессе прогрева слоя топлива, предшествующем его горению [13]. Образование наножелеза возможно за счет термораспада неорганических солей – железа щавелевокислого (оксалата) либо муравьинокислого (формиата) [14, 15].

Целью настоящей работы является исследование свойств высокоэнергетических материалов, в состав которых включены вышеуказанные соединения железа.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовались нанопорошки алюминия (Al) и (Fe), полученные методом электрического взрыва проводников; кристалличекие порошки оксалата железа (кристаллогидрат состава FeC₂O₄•2H₂O) и формиата железа – Fe(CHO₂)₃; микронный алюминий марки «ACД-4» и карбонильное железо.

Топливные матрицы получали механическим смешиванием указанных порошков с активным тетразольным связующим в соотношении 1:2 (т. е. ≈ 33 % масс. твердой фазы от общей массы композиции). Добавка железа к алюминию варьировалась в различных пропорциях (от 10 % масс. до 50 % масс.).

Для получения кинетических характеристик отдельных компонентов и энергетиче-

ских составов проводились измерения термоаналитических и термогравиметрических кривых. Использовались термоанализаторы TGA/SDTA851^e и DSC822^e («Mettler Toledo», Швейцария). Измерения проводились в диапазонах температур 25 °C:700 °C, 25 °C:1000°C и 25 °C:1200 °C со скоростями нагрева от 0,4 К·с⁻¹ до 0,8 К·с⁻¹, в различных газовых средах (воздух, азот, аргон).

Результаты оцифровывались и обрабатывались стандартным программным обеспечением термоаналитического комплекса «STAR^e Software 11.0», на основании которых вычислялись значимые характеристики энергетических конденсированных систем: ΣQ (суммарное тепло), V_{max} (максимальная скорость тепловыделения), Δm (изменение массы), T_{uo} (температура начала окисления).

Процесс горения составов исследовали фотографическим методом (FUJIFILM FinePix HS50 EXR). Образцы топливных матриц сжигали на воздухе при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены результаты термогравиметрических исследований образцов топливных матриц с различным содержанием микронного алюминия марки «АСД-4» и оксалата железа (Fe(окс)).

Свойства	Добавка Fe(окс) к АСД-4, % масс.							
	13	17	25	33	50			
ΣQ , кал/г	1201	1331	1417	1515	1233			
<i>V_{тах},кал/г∙с</i>	1,61	1,76	2,08	2,72	2,62			
<i>Т_{но}</i> , °С	640	640	635	618	620			

Таблица 1. Параметры ΣQ , V_{max} и $T_{\mu o}$ композиций с микронным алюминием

Составы с микронным алюминием АСД-4 использовались в качестве модельных для отработки метода определения оптимального соотношения алюминия и порошка железа или соли железа.

Согласно данным таблицы 1, композиция в составе твердой фазы которой содержится 33 % Fe(окс) имеет наилучшие характеристики по общему количеству выделяющегося тепла ($\Sigma Q = 1515$ кал/г) и максимальной скорости тепловыделения ($V_{max} = 2,72$ кал/гс). При этом прирост массы на шкале температур фиксируется раньше, чем для составов с иными соотношениями АСД-4 и Fe(окс). Правомерно предположить, что линейная скорость горения топливной матрицы состоящей из 1/3 металлического порошка и 2/3 активного связующего вещества, будет иметь наибольшее значение при содержании в ней 11 % оксалата железа. С учетом, того что сама топливная матрица –это \approx 30 % масс. от общей массы топлива, то для улучшения термических свойств достаточно добавки Fe(окс) в количестве 3,3 % масс., т.е. в качестве модифицирующей добавки способствующей более полному сгоранию алюминия.

Все порошки железа в той или иной степени оказывают влияние на тепловые характеристики композиций. Так Fe(окс), Fe(фор) и Feyдп способствуют увеличению значения параметра ΣQ , в то время как добавка Fe(кар) приводит к обратному эффекту.

Исследование составов на основе активного связующего и алюминия марки «Alex» с варьируемым количеством добавок оксалата и формиата железа (10 % : 50 % от массы порошка алюминия) показало, что как и в случае с АСД-4 основные термические параметры зависят от соотношения солей железа и наноалюминия. Как показано на рисунке

1 и в таблице 2, получение максимального количества тепла в процессе химических реакций вероятно в случае добавки к Alex 25 % Fe(окс) либо Fe(фор). При этом кривая зависимости ΣQ от процентного содержания формиата железа лежит выше кривой зависимости от оксалата, что говорит о некотором преимуществе составов с Fe(фор).

На рисунке 2 также показаны кривые зависимости значимого параметра высокоэнергетических композиций $V_{\rm max}$ от количества солей железа.



Рисунок 1. Зависимости *ΣQ* от % содержания *Fe(okc)* и *Fe(фop)*



Рисунок 2. Зависимости V_{тах} от % содержания Fe(окс) и Fe(фор)

Согласно рисунку 2 интенсивность тепловыделения достигает максимального значения при содержании алюминия 70 %, соли железа 30 %. Величины параметра V_{max} для композиций с формиатом железа превышают значения композиций с оксалатом.

В таблице 2 приведены также значения температур начала увеличения массы образцов топливных матриц, соответ соответствующие точке перегиба на термогравиметрической кривой и относительные значения этого увеличения (Δm) в процессе линейного нагрева в температурном промежутке от $T_{\mu \alpha}$ до 1000 °C.

Метод прогнозирования увеличения скорости горения при нормальном атмосферном давлении, основанный на экспериментальных данных термического анализа [7, 8] позволяет, варьируя количественное соотношение компонентов ВЭМ определить оптимальный для данного типа топлива вариант. В данном исследовании увеличение скорости горения правомерно связать со следующими изменениями основных параметров:

- увеличение общего количества тепла (базовая характеристика);
- увеличение значения интенсивности тепловыделения (актуально для данного типа топлива);
- температура Тно (характеризует процесс подготовки алюминия к взаимодействию с окружающей средой), чем она ниже, тем активнее происходит окисление наноалюминия;
- прирост массы ∆m (количественный показатель результата химических реакций в топливной матрице), чем больше значение, тем интенсивнее идёт процесс влияющий на воспламенение и горение топлива.

	ΣQ, кал/г	V _{max} , кал/г∙с	Т _{но} , °С	Δm, %						
Fe(фор) + Al(Alex) + связующее										
10%Fe	1707	2,95	610	5						
20%Fe	1887	3,24	570	7						
30%Fe	1879	3,43	604	5						
40%Fe	1739	2,91	620	4						
50%Fe	1439	2,37	626	4						
	Fe(ок	c) + Al(Alex) + связу	иющее							
10%Fe	1225	2,09	620	4						
20%Fe	1804	2,72	600	5						
30%Fe	1796	2,75	598	6						
40%Fe	1578	2,43	610	4						
50%Fe	1188	1,96	620	3						

Таблица 2. Термические параметры топливных матриц

Анализ данных таблицы 2, позволяет сделать вывод о том, что для получения максимального значения скорости горения топливной матрицы, включающей 1/3 твердой фазы (наноалюминий + соль железа) и 2/3 активного тетразольного связующего, оптимальным соотношением алюминия и Fe(фор) будет смесь 80 % –75 % Al + 20 % : 25% формиата Fe, алюминия и оксалата железа –75 % : 70 % Al + 25 % : 30 % Fe(окс).

В таблице 3 приведены результаты экспериментов по измерению линейной скорости горения. Для наглядности данные таблицы отражены графически (рисунок 3).

Таблица 3. Линейная скорость горения ВЭМ с добавками оксалата и формиата железа

	V _{гор} , мм/с					
Содержание дооавки к Аі, 76	Формиат Fe	Оксалат Fe				
10	1,81	1,32				
20	1,95	1,74				
30	1,98	1,85				
40	1,54	1,53				
50	0,91	0,90				



Рисунок 3. Зависимости V_{гор} от % содержания Fe(окс) и Fe(фор)

На основании графических и табличных данных, можно отметить следующее:

- Скорости горения топливных матриц с формиатом железа превышают скорости горения аналогичных составов с оксалатом железа при содержании добавки к алюминию от 10 % до 35 % (таблица 3, рисунок 3);
- Для получения равных значений скоростей горения топливных матрицы с солями железа потребуется меньше Fe(фор), чем Fe(окс);
- Добавки щавелевокислого и муравьинокислого железа правомерно считать модификаторами [2], поскольку для получения оптимального эффекта требуется малое количество соли железа от общей массы топлива (Fe(фор) –2,4 %, Fe(окс) –3,0 %).

Заключение

Экспериментально исследованы термические свойства высокоэнергетических материалов с оксалатом и формиатом железа. Определены значения линейных скоростей горения топливных матриц на основе активного связующего и наноалюминия с добавками Fe(окс) и Fe(фор).

Показано, что соли железа за счет модифицирующих свойств по отношению к наноалюминию позволяют регулировать скорость горения.

При использовании солей железа в высокоэнергетических составах с целью увеличения линейной скорости горения, муравьинокислое железо позволяет получить более высокие показатели.

Литература:

1. Паушкин, Я.М. Жидкие и твердые химические ракетные топлива / Я.М. Паушкин. – М.: Наука. – 1987. – 192 с.

2. Шевченко, В.Г. Перспективы применения УДП сплавов алюминия в энергетических конденсированных системах / В.Г. Шевченко, В.И. Кононенко, Г.Я. Павловец, А.Е. Салько // Материалы VI Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем». – М.: МИФИ. – 2002. – С. 345 – 346.

3. Архипов, В.А. Применение ультрадисперсных металлических порошков в топливных композициях / В.А. Архипов, А.Г. Коротких, В.Т. Кузнецов, В.Г. Сурков // Материалы VI Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем». М.: МИФИ. – 2002. – С. 368 – 369.

4. Архипов, В.А. Влияние дисперсности добавок металлов на скорость горения смесевых композиций / В.А. Архипов, А.Г. Коротких, В.Т. Кузнецов, Л.А. Савельева // Химическая физика. – 2004. – Т. 23. – № 9. – С. 18 – 21.

5. Павловец, Г.Я. Направленное формирование и способы регулирования баллистических характеристик твердых топлив пониженной стоимости /Г.Я. Павловец, В.Ю. Мелешко, В.А. Атаманюк, В.И. Цуцуран // Материалы докладов международной научнотехнической конференции «Современные проблемы специальной технической химии». Казань. – 2006. – С. 500 – 503.

6. Комарова, М.В. Влияние наноразмерных биметпллических частиц на характеристики горения смесевого топлива / М.В. Комарова, В.Ф. Комаров, А.Г. Вакутин, А.В. Ященко // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4. – 1. – С. 112 –116.

7. Комарова, М.В. Наносплавы для энергетических материалов / М.В. Комарова, А.Б. Ворожцов, М.И. Лернер // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4. – Т. 1. – С. 136 –140.

8. Комарова, М.В. Исследование скорости горения высокоэнергетических материалов, содержащих модифицированный алюминий / М.В. Комарова, А.Б. Ворожцов, А.Г. Вакутин // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4. – Т. 1. – С. 88 – 91.

9. Комарова, М.В. Процессы, протекающие в высокоэнергетических системах, содержащих наноразмерные порошки металлов / М.В. Комарова, В.Ф. Комаров, А.Б. Ворожцов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 12. – С. 107 – 111.

10. Komarov, V.F. Stabilizing Coatings for Nanodimensional Aluminum / V.F. Komarov, M.V. Komarova, A.B. Vorozhtsov, M.I. Lerner // Russian Physics Journal. – 2013. – V. 55. – № 10. – P. 1117 – 1122.

11. Громов, А.А. Пассивирующие покрытия на частицах электровзрывных нанопорошков алюминия (обзор) / А.А. Громов, Ю.И. Строкова, А.А. Дитц // Химическая физика. – 2010. – Т. 29. – № 2. – С. 77 – 91.

12. Павловец, Г.Я. Способы и технологические основы подготовки нанокомпонентов к применению в энергетических конденсированных системах /Г.Я. Павловец, В.Ю. Мелешко, Д.А. Микаскин, Л.А. Михайловская // Труды Всероссийской научно-технической конференции: Успехи в специальной химии и химической технологии. – М.: РХТУ им. Д.И, Менделеева. –. 2010. – С. 265–269.

13. Степанов, Р.С. Влияние формиатов и оксалатов металлов на скорость распада октогена / Р.С. Степанов, Л.А. Круглякова, А.М. Астахов, К.В. Пехотин // Физика горения и взрыва. – 2004. – Т. 40. – № 5. – С. 86 – 90.

14. Платонов, Ф.П. Лекционные опыты и демонстрации по общей и неорганической химии / Ф.П. Платонов. М.: Высшая школа. – 1976. – 214 с.

15. Hermanek, M. Thermal behaviour of iron(II) oxalate dehydrate in the atmosphere of its conversion gases / M. Hermanek, R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala, O. Schneeweiss // Journal of Materials Chemistry. $-2006. - N_{0} 16. - P. 1273 - 1280.$

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ЗАЖИГАНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ДОБАВКАМИ МЕТАЛЛОВ ПРИ НАГРЕВЕ

А.Г. Коротких^{1,2}, В.А. Архипов², В.Т. Кузнецов², И.В. Сорокин¹

¹Томский политехнический университет, г. Томск ²Томский государственный университет, г. Томск e-mail: korotkikh@tpu.ru

Согласно результатам исследования [1] на окисление частиц алюминия при горении высокоэнергетических материалов (ВЭМ) значительное влияние оказывает наличие на поверхности частиц огнеупорного слоя оксида алюминия. Температура плавления оксида алюминия значительно выше температуры плавления алюминия. Горение частиц

алюминия возможно при высоком значении градиента температуры вблизи поверхности горения ВЭМ за счет образования трещин и разрушения оксидного слоя и последующего окисления активного металла. Известно [2], что разрушение слоя оксида алюминия на поверхности частиц алюминия возможно при взаимодействии с углеродом с образованием карбида алюминия.

Анализ полученных результатов [3] показал, что основная роль добавки порошка железа сводится к ускорению процесса термического разложения окислителя и горючего-связующего в реакционном слое ВЭМ. Кроме того, порошки железа и титана, используемые для интерметаллических соединений, при нагревании с порошком алюминия реагирует с высоким экзотермическим эффектом. Косвенным подтверждением является снижение температуры поверхности пластины при одинаковом значении времени задержки зажигания образцов ВЭМ при добавке порошков металлов [4]. Добавка бора снижает агломерацию наночастиц алюминия на поверхности реакционного слоя ВЭМ при зажигании, что позволяет снизить двухфазные потери и увеличить удельный импульс [5] при стационарном горении смесевых твердых топлив. Кроме того, согласно термодинамическим расчетам и экспериментальным данным [6] добавки бора и железа позволяют уменьшить массовые доли конденсированных продуктов сгорания алюминизированных ВЭМ.

В данной работе представлены экспериментальные данные процессов термического разложения и зажигания ВЭМ, содержащих нанопорошок (НП) алюминия Alex (базовый состав) и смеси нанопорошков алюминия/железа и алюминия/бора в массовом соотношении 87/13.

Для исследования основных характеристик зажигания использовали три смесевых состава твердого топлива. Первый – базовый состав ВЭМ, содержащий 64.6 масс. % бидисперсный перхлорат аммония (ПХА) (фракции мельче 50 мкм и 160–315 мкм в соотношении 40/60); 19.7 масс. % бутадиеновый каучук марки СКДМ-80, пластифицированный трансформаторным маслом; 15.7 масс. % металлическое горючее – нанопорошок алюминия Alex, полученный в аргоне по технологии электрического взрыва проводников. Во втором и третьем смесевых составах ВЭМ Alex частично замещался на 2 масс. % нанопорошка железа и бора. Согласно измерениям на БЭТ-анализаторе Nova 2200е в азоте удельная площадь поверхности НП алюминия Alex составляет 7.04 м²/г, железа – 1.08 м²/г и аморфного бора – 8.63 м²/г. Плотность отвержденных образцов ВЭМ в зависимости от компонентного состава составляла 1.53–1.56 г/см³.

Исследование процесса зажигания ВЭМ осуществлялось с использованием установки лучистого нагрева на основе CO₂-лазера непрерывного действия с длиной волны излучения 10.6 мкм и максимальной мощности 200 Вт (рис. 1). Перед опытом образцы ВЭМ нарезались на таблетки высотой 5 мм. При этом торцевая поверхность образцов визуально контролировалась на отсутствие пор, углублений и трещин.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки на основе CO2-лазера: 1 – CO2-лазер; 2 – полупрозрачное зеркало; 3 – измеритель мощности излучения; 4 – затвор; 5 – линза; 6 – образец ВЭМ; 7 – фотодиоды; 8 – измеритель реактивной силы; 9 – АЦП; 10 – ПК; 11 – видеокамера

Исследуемый образец (6) ВЭМ крепился к подложке измерителя величины реактивной силы (8) оттекающих от поверхности горения продуктов газификации. При открытии затвора (4) излучение фокусировалось линзой (5) из хлорида натрия на исследуемый образец ВЭМ (6). Сигналы от измерителя величины реактивной силы (8), фотодиодов (7) передавались через АШП сигналов L-card E-14-440 (9) и записывались в персональный компьютер (10), а затем обрабатывались с помощью программного приложения LGraph2. Время задержки начала газификации t_{eas} образца ВЭМ определяли по разности моментов изменения сигнала фотодиода (7) у затвора (или термопары, установленной перпендикулярно к оси лазерного луча после затвора) и измерителя величины реактивной силы (8). Фотодиод (7) регистрировал момент открытия затвора (4), измеритель (8) регистрировал появление реактивной силы продуктов газификации оттекающих от торцевой (облучаемой) поверхности образца. Время задержки зажигания t_{ign} ВЭМ определяли по разности моментов времени изменения сигналов от фотодиодов (7), один из которых регистрировал появление пламени на торцевой поверхности образца. Относительная погрешность разброса данных времени задержки t_{eas} и t_{ien} составляла 5-12 % при величине доверительной вероятности 0.9.

Величина реактивной силы оттока продуктов газификации с торцевой поверхности образца в процессе прогрева реакционного слоя и зажигания ВЭМ определялась с помощью измерителя реактивной силы [7].

Мощность лазерного излучения, падающего на образец ВЭМ, измерялась с помощью термоэлектрического датчика Ophir FL400A (3). Через диафрагму диаметром 2 мм определялось максимальное значение мощности излучения в центре лазерного луча.

Для определения реакционной способности ВЭМ предварительно проводился термический анализ исследуемых образцов ВЭМ с использованием совмещенного ТГ-ДТА анализатора NETZSCH STA 449 F3 Jupiter в аргоне при скорости нагрева в печи 10 °С/ мин. Результаты анализа исследуемых образцов ВЭМ представлены на рис. 2.



(B) **Рис. 2.** Данные термического анализа образцов ВЭМ с Alex (a), Alex/Fe (б) и Alex/B (в)

Результаты анализа показали, что при добавке 2 масс. % НП железа в базовый состав с Alex температура начала интенсивного разложения ВЭМ уменьшается на ~20 °C за счет возможного каталитического эффекта оксида железа с перхлоратом аммония, снижающего температуру начала высокотемпературного разложения окислителя. При добавке 2 масс. % НП бора в состав ВЭМ температура начала интенсивного разложения ВЭМ не изменяется и составляет ~310 °C.

Определены значения времени задержки зажигания ВЭМ в воздухе при нормальных условиях с использованием установки лучистого нагрева на основе CO₂-лазера. На рис. З представлены экспериментальные значения времени задержки зажигания в зависимости от плотности теплового потока излучения.



Рис. 3. Времена задержки зажигания ВЭМ в зависимости от плотности теплового потока излучения

Добавка 2 масс. % НП железа в ВЭМ с Аlex приводит к уменьшению времени задержки зажигания в 1.3–1.9 раза в диапазоне плотности теплового потока излучения 55–220 Вт/см². Добавка НП бора в состав смесевого твердого топлива уменьшает времена задержки зажигания в 1.2–1.4 раза. При этом время задержки газификации ВЭМ с Alex в 24 раза меньше, чем для состава с железом и в 35 раз меньше, чем для состава с бором, и составляет $t_{gas} = 14$ мс при значении плотности теплового потока 65 Вт/см². Отметим, что значения времени задержки зажигания и газификации для составов ВЭМ с Alex/Fe и Alex/B равны, для состава с Alex t_{gas} меньше t_{ign} в 39 раз. Значения реактивной силы оттока продуктов газификации с торцевой поверхности образцов в процессе зажигания ВЭМ составляет 3.3 мН для состава с Alex, 4.2 мН для состава с Alex/Fe и 3.6 мН для состава с Alex/B.

Таким образом, добавка НП железа в состав ВЭМ с Alex приводит к увеличению реактивной силы оттока продуктов газификации с торцевой поверхности образца в 1.3 раза и к уменьшению времени задержки зажигания в 1.3–1.9 раза в зависимости от плотности теплового потока за счет каталитического эффекта оксида железа с окислителем, уменьшающего температуру начала интенсивного разложения ВЭМ. Добавка НП бора в состав ВЭМ с Alex уменьшает времена задержки зажигания в 1.2–1.4 раза и увеличивает значение реактивной силы оттока продуктов газификации в 1.1 раза.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00630а.

Литература:

1. Горение порошкообразных металлов в активных средах / Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В. Логачев В.С., Коротков А.И. – М.: Наука, 1972. – 294 с. 2. Energetic Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Application / Edited by V.E. Zarko and A.A. Gromov. – Elsevier, 2016. – 392 p.

3. Комарова М.В., Комаров В.Ф., Вакутин А.Г., Ященко А.В. Влияние наноразмерных биметаллических частиц на характеристики горения смесевого топлива // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4-1. – С. 112–116.

4. Архипов В.А., Бондарчук С.С., Коротких А.Г., Кузнецов В.Т., Громов А.А., Волков С.А., Ревягин Л.Н. Влияние дисперсности алюминия на характеристики зажигания и нестационарного горения гетерогенных конденсированных систем // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48. – № 5. – С. 148–159.

5. V.E. Zarko, O.G. Glotov Formation of Al oxide particles in combustion of aluminized condensed systems (Review) // Science and Technology of Energetic Materials. -2013. -Vol. 74. -P. 139–143.

6. Korotkikh A.G, Arkhipov V.A., Glotov O.G., and Slyusarskiy K.V. Combustion and agglomeration of aluminized high-energy compositions // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 93. – P. 012032-1–6.

7. Архипов В.А., Кискин А.Б., Зарко В.Е., Коротких А.Г. Лабораторная методика измерения единичного импульса твердого ракетного топлива // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50 – № 5. – С. 134–137.

8. Коротких А.Г., Архипов В.А., Глотов О.Г., Кискин А.Б., Зарко В.Е. // Влияние порошка железа на характеристики зажигания и горения смесевых твердых топлив // Химическая физика и мезоскопия. – 2015. – Т. 17. – № 1. – С. 12–22.

АНАЛИЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ В ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

А.Г. Коротких^{1,2}, И.В. Сорокин¹, С.А. Басалаев², Н.Н. Золоторев², Е.А. Селихова¹

¹ Томский политехнический университет, г. Томск ² Томский государственный университет, г. Томск e-mail: korotkikh@tpu.ru

Процессы зажигания и горения высокоэнергетических материалов (ВЭМ) с ультрадисперсными порошками (УДП) металлов интенсивно исследуются в ряде стран [1–5], т.к. добавки УДП металлов могут существенно модифицировать основные характеристики горения смесевых твердых топлив. Так, например, заменой порошка алюминия марок АСД со средним диаметром частиц 4–10 мкм в составе ВЭМ на ультрадисперсный со средним диаметром частиц 0.1–0.2 мкм можно достичь увеличения линейной скорости горения ВЭМ на порядок. При этом химический состав топлива остается неизменным, т.е. УДП металлов играют роль модификаторов скорости горения. Одновременно, добавки УДП металлов позволяет существенно улучшить характеристики зажигания ВЭМ [6–8].

Одним из способов увеличения характеристик горения ВЭМ является использование в составе смесевых твердых топлив катализаторов горения или порошков металлов и их оксидов. Целью данной работы является определение возможных добавок порошков металла в ВЭМ, позволяющих увеличить основные параметры горения топлива и снизить количество, размер частиц конденсированных продуктов сгорания.

Для определения круга возможных добавок металлов и их эффективности использования с помощью программы термодинамического расчета Терра [9] проведена серия расчетов параметров горения и равновесного состава конденсированных продуктов сгорания (КПС) на примере модельного состава ВЭМ, содержащего 64.6 масс. % перхлората аммония (ПХА), 19.7 масс. % бутадиенового каучука и 15.7 масс.% порошка алюминия различной дисперсности. В расчетах дисперсность порошка алюминия варьировалась, при этом массовая доля активного алюминия в составе используемых порошков алюминия (марок АСД и Alex) изменялась от 0.85 до 0.99 в зависимости от размера частиц (марки порошка). На основе анализа результатов проведенных экспериментальных исследований по горению ВЭМ, опубликованных в открытой литературе, в качестве добавок были отобраны порошки металлов: бора, магния, титана, железа, меди, циркония, борида алюминия и алюмино-магниевого сплава. Первоначальное окисление используемых металлических добавок считалось равным нулю, а массовое отношение компонентов в рассматриваемых сплавах принималось равным для A1/B = 0.55/0.45 и A1/Mg = 0.50/0.50. Также предполагалось, что добавки металлов вводятся в модельный состав ВЭМ путем частичной или полной замены порошка алюминия.

В табл. 1. приведены значения энтальпии I, температуры горения Tad модельного состава ВЭМ, равновесного показателя адиабаты k, молекулярной массы газообразных продуктов сгорания μ, коэффициента избытка окислительных элементов α, Для газодинамической степени расширения потока использовали отношение давлений в камере сгорании и на срезе сопла pc/pa = 4.0/0.1 МПа. Также здесь приведены значения скорости истечения продуктов сгорания w и пустотного удельного импульса J.

ВЭМ с порош- ком металла	I, кДж/ кг	T _{ad} , K	k	μ	α	w, м/с	J, м/с
B*	-1841	2215	1.210	19.09	0.33461	2228	2482
Mg*	-1841	2603	1.171	18.395	0.42210	2289	2509
Al*	-1841	2638	1.184	17.107	0.40637	2351	2590
АСД-1	-1854	2636	1.184	17.097	0.40689	2349	2588
АСД-4	-1893	2631	1.184	17.071	0.40844	2346	2582
АСД-6	-1937	2624	1.183	17.043	0.41020	2341	2575
АСД-10	-1979	2617	1.183	17.018	0.41192	2336	2568
Alex	-2228	2561	1.186	16.947	0.42201	2299	2519
Alex+2 % B	-2179	2366	1.197	18.041	0.40874	2285	2517
АСД-4+2 % В	-1886	2408	1.196	18.207	0.39730	2329	2571
AlB ₂	-1841	2353	1.151	18.967	0.36312	2303	2558
Al\Mg (сплав)	-1841	2567	1.171	18.12	0.41409	2325	2552
Alex+2 % Cu	-2179	2463	1.203	17.481	0.42562	2244	2456
АСД-4+2 % Си	-1886	2564	1.189	17.319	0.41359	2302	2523
Alex+2 % Fe	-2179	2477	1.201	17.529	0.42404	2244	2455
АСД-4+2 % Fe	-1886	2576	1.186	17.358	0.41206	2303	2523
Alex+2 % Ti	-2179	2530	1.192	17.011	0.42193	2278	2496
АСД-4+2 % Ті	-1886	2608	1.184	17.077	0.41003	2325	2552
Alex+2 % Zr	-2179	2540	1.194	17.012	0.42475	2275	2489
АСД-4+2 % Zr	-1886	2621	1.185	16.99	0.41274	2328	2553

* Примечание: здесь и в табл. 2 В, Мg и Аl не содержат оксидный слой.

При повышении дисперсности порошка алюминия по ряду АСД-4g→АСД-6→ АСД-10→ Alex происходит снижение удельного импульса J и температуры горения Tad

смесевых твердых топлив за счет уменьшения массовой доли активного алюминия в исходных порошках. Частичная или полная замена алюминия на добавки других металлов или сплавов (B, Mg, AlB2, Al\Mg, Cu, Fe, Ti и Zr) в составе ВЭМ также приводит к снижению значений J и Tad.

В табл. 2 представлены расчетные значения параметров конденсированных продуктов сгорания ВЭМ: массовые доли m_c и m_a , фазовый состав конденсированных частиц, содержащихся в продуктах сгорания.

ВЭМ с		
порошком	m _, m _	Фазовый состав и массовая доля к-фазы
металла		
D.t	0.17175	$[B_2O_3]_2 = 0.01904; [BN]_2 = 0.13587; [B_4C]_2 = 0.01684$
B*	0.37286	$[B_2O_3]_c = 0.19266; [BN]_c = 0.13643; [B_4C]_c = 0.02746; [C]_c = 0.01631$
	0.19665	[MgO] = 0.19665
Mg*	0.25803	$[MgO]_{c} = 0.25803$
A 1.4	0.25272	$[Al_{2}O_{2}]_{a} = 0.25272$
Al*	0.29605	$[Al_2O_3]_a = 0.28825; [C]_a = 0.00780$
	0.25325	$[Al_2O_3]_c = 0.25325$
АСД-1	0.29575	$[Al_2O_3]_a = 0.28823; [C]_a = 0.00752$
	0.25478	$[Al_2O_3]_c = 0.25478$
АСД-4	0.29460	$[Al_2O_3]_a = 0.28798; [C]_a = 0.00662$
	0.25642	$[Al_2O_3]_{\kappa} = 0.25642$
АСД-0	0.29283	$[Al_2O_3]_a = 0.28735; [C]_a = 0.00548$
АСЛ 10	0.25787	$[Al_2O_3]_c = 0.25787$
АСД-10	0.29062	$[Al_2O_3]_a = 0.28638; [C]_a = 0.00424$
Alex	0.26253	$[Al_2O_3]_c = 0.26253$
Altx	0.27569	$[Al_2O_3]_a = 0.27569$
Alex+	0.20036	$[Al_2O_3]_c = 0.20036$
2 % B	0.29253	$[Al_2O_3]_a = 0.24039; [B_2O_3]_a = 0.02685; [BN]_a = 0.02529$
АСД-4+	0.19089	$[Al_2O_3]_c = 0.19089$
2 % B	0.29821	$[Al_2O_3]_a = 0.25594; [B_2O_3]_a = 0.00045; [BN]_a = 0.04182$
AIB	0.16798	$[Al_2O_3]_c = 0.07914; [BN]_c = 0.08884$
	0.33444	$[Al_2O_3]_a = 0.12644; [BN]_a = 0.13171; [B_2O_3]_a = 0.07629$
Al\Mg	0.20855	$[MgAl_2O_4]_c = 0.20611; [MgO]_c = 0.00244$
(сплав)	0.26815	$[MgAl_2O_4]_a = 0.20695; [MgO]_a = 0.06120$
Alex+	0.23721	$[Al_2O_3]_c = 0.23721$
2 % Cu	0.25903	$[Al_2O_3]_a = 0.24057; [Cu]_a = 0.01846$
АСД-4+	0.24307	$[Al_2O_3]_c = 0.24307$
2 % Cu	0.27369	$[Al_2O_3]_a = 0.25641; [Cu]_a = 0.01728$
Alex+	0.23744	$[Al_2O_3]_c = 0.23744$
2 % Fe	0.24058	$[Al_2O_3]_a = 0.24058$
АСД-4+	0.24355	$[Al_2O_3]_c = 0.24355$
2 % Fe	0.25641	$[Al_2O_3]_a = 0.25641$
Alex+	0.26037	$[Al_2O_3]_c = 0.23207; [Ti_3O_5]_c = 0.02830$
2 % Ti	0.27392	$[Al_2O_3]_a = 0.24057; [TiO_2]_a = 0.03335$
АСД-4+	0.25617	$[Al_2O_3]_c = 0.23146; [Ti_3O_5]_c = 0.02471$
2 % Ti	0.28128	$[Al_2O_3]_a = 0.25541; [Ti_2O_3]_a = 0.02442; [C]_a = 0.00145$
Alex+	0.26008	$[Al_2O_3]_c = 0.23317; [ZrO_2]_c = 0.02691$
2 % Zr	0.26759	$[Al_2O_3]_a = 0.24057; [ZrO_2]_a = 0.02702$
АСД-4+	0.25954	$[Al_2O_3]_c = 0.23283; [ZrO_2]_c = 0.02671$
2 % Zr	0.28274	$[Al_2O_3]_a = 0.25555; [ZrO_2]_a = 0.02660; [C]_a = 0.00059$

По рядуАСД-1→АСД-4→АСД-6→АСД-10→ Alex вследствие предположения о наличии оксида в исходном порошке алюминия, массовая доля к-фазы в продуктах сгорания возрастает. Отметим, что при горении ВЭМ с бором в камере доля конденсированного оксида бора невелика и в продуктах сгорания преобладает нитрид бора. Вследствие особенностей добавок В и Mg (соотношение молярных масс элементов и оксидов, стехиометрических коэффициентов реакций окисления), частичная замена алюминия на В и Mg (как в механической смеси, так и в механосплаве) приводит к снижению массовой доли m_c КПС. Так, для составов ВЭМ с В и AlB₂ m_c уменьшается на 24 и 36 %, соответственно, относительно базового состава ВЭМ с чистым алюминием Al*.

Для составов ВЭМ с добавками Fe и Cu также имеет место снижение m_c на 4–10 % в зависимости от дисперсности порошка алюминия. При горении топлива в камере эти соединения не образуют конденсированных продуктов. В результате в КПС содержится меньше Al₂O₃ и массовая доля к-фазы снижается. Соответственно, в составах ВЭМ с добавками Fe, Cu эффект снижения m_c более выражен в случае с Alex, чем с АСД-4, за счет большего содержания оксида Al₂O₃ в Alex. При добавке Ti и Zr в случае состава ВЭМ с АСД-4, напротив, оксиды Ti₃O₅ и ZrO₂ вносят дополнительный вклад в КПС и m_c увеличивается. Анализируя данные расчетов, относящихся к выходному сечению сопла, отметим увеличение m_a на 13 % для состава ВЭМ с AlB₂ за счет образования B₂O₃ в КПС. В случае составов ВЭМ с Alex и ACД-4 добавки металлов снижают массовую долю КПС на выходе из сопла.

Таким образом, результате термодинамического расчета параметров горения ВЭМ установлено, что при повышении дисперсности алюминия по ряду АСД-4—АСД-6—АСД-10—Аlex происходит снижение удельного импульса J и температуры горения Tad смесевых твердых топлив за счет уменьшения массовой доли активного алюминия в исходных порошках. Частичная или полная замена алюминия на добавки других металлов металлов или сплавов (B, Mg, AlB2, Al\Mg, Cu, Fe, Ti и Zr) в составе ВЭМ также приводит к снижению значений удельного импульса и температуры горения. Замена порошка алюминия на B и AlB2 приводит к снижению массовой доли mc конденсированных частиц в продуктах сгорания на 24 и 36 %, соответственно, относительно базового состава ВЭМ с Al*.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00630а.

Литература:

1. Де Лука Л.Т., Галфетти Л., Саверини Ф., Меда Л., Марра Ж., Ворожцов А.Б., Седой В.С., Бабук В.А. Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41. – № 6. – С. 80–94.

2. Архипов В.А., Бондарчук С.С., Коротких А.Г., Кузнецов В.Т., Громов А.А., Волков С.А., Ревягин Л.Н. Влияние дисперсности алюминия на характеристики зажигания и нестационарного горения гетерогенных конденсированных систем // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48. – № 5. – С. 148–159.

3. Jayaraman K., Anand K.V., Chakravarthy S.R., Sarathi R. Effect of nano-aluminium in plateau-burning and catalyzed composite solid propellant combustion // Combustion and Flame. – 2009. – Vol. 156. – P. 1662–1673.

4. Бернер М.К., Зарко В.Е., Талавар М.Б. Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства (обзор) // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49. – № 6. – С. 3–30.

5. Комарова М.В., Комаров В.Ф., Вакутин А.Г., Ященко А.В. Влияние наноразмерных биметаллических частиц на характеристики горения смесевого топлива // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4-1. – С. 112–116.

6. Архипов В.А., Коротких А.Г., Кузнецов В.Т., Раздобрев А.А., Евсеенко И.А. Влияние дисперсности порошка алюминия на характеристики зажигания смесевых композиций лазерным излучением // Химическая физика. – 2011. – Т. 30. – № 7. – С. 68–76.

7. V.A. Arkhipov, A.G. Korotkikh The influence of aluminum powder dispersity on composite solid propellants ignitability by laser radiation // Combustion and Flame. -2012. - Vol. 159. - P. 409–415.

8. Коротких А.Г., Архипов В.А., Глотов О.Г., Кискин А.Б., Зарко В.Е. // Влияние порошка железа на характеристики зажигания и горения смесевых твердых топлив // Химическая физика и мезоскопия. – 2015. – Т. 17. – № 1. – С. 12–22.

9. Трусов Б.Г. Программная система моделирования фазовых и химических превращений // Инженерный журнал: наука и инноваций. – 2012. – № 1. – С. 21–30.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОТЕРМИТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В.В. Гордеев, Н.В. Козырев, М.В. Казутин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

С развитием промышленных методов получения веществ в наноразмерном состоянии начались активные исследования высокоэнергетических композиций типа «окислитель-горючее», усредненных на наноуровне. К подобным композициям относятся и металл-металлоксидные смеси, т.н. нанотермиты [1]. По сравнению с термитными смесями, изготовленными с использованием микронных компонентов, нанотермиты обладают рядом уникальных характеристик, в том числе низкими критическими параметрами и высокой скоростью взрывчатого превращения при относительно низком газовыделении [2].

В таблице 1 представлены энергомассовые характеристики ряда нанотермитных смесей по литературным данным.

Цанатаринт	Расчетные	данные	Экспериментальные данные			
панотермит	Q ¹ , кДж/г	Ta², K	P _{cp} ³ , psi	и, м/с (р, г/см ³) ⁴		
CuO/Al	4,07 [3]	2843 [4]	250 [5]	525 (0,311) [5] 737 (0,18) [8]		
MoO ₃ /Al	4,70 [3]	3820 [4]	240 [5]	320 (0,498) [5} 420 (0,178) [6]		
Bi ₂ O ₃ /Al	2,11 [3]	3319 [3]	365 [5]	425 (1,24) [1] 617 (0,160) [4]		
Fe ₂ O ₃ /Al	3,95 [3]	3135 [4]	-	120 (0,297) [9]		
WO ₃ /Al	2,91 [3]	3476 [4]	260 [5]	365 (0,522) [5] 250 (0,680) [7]		

Таблица 1. Энергомассовые характеристики нанотермитов по литературным данным

Примечания:

¹ – Q – теплота горения;

² – Та – адиабатическая температура горения;

 $^{3} - P_{_{CD}}$ – пиковое давление при сжигании навески 50 мг в закрытом объеме 0,15 см³;

⁴ – и – линейная скорость горения при плотности р.

Нанотермиты рассматриваются в качестве перспективной основы воспламенительных, замедлительных, ударных и накольных составов средств инициирования, где они могут заменить современные токсичные составы, содержащих соединения свинца [2, 10]. Низкие бризантные свойства и малые критические параметры взрывчатого превращения позволяют использовать нанотермиты в микроэлектромеханических системах, в том числе и корректирующих микродвигателях космических аппаратов [1].

Вместе с тем, широкому применению нанотермитных композиций препятствует ряд специфических недостатков, среди которых нестабильность свойств во времени [11, 12], резкая зависимость энергомассовых характеристик от плотности, размерных факторов и качества усреднения компонентов, наличия примесей и т.п. [13-16]. Чувствительность нанотермитов к механическим воздействиям и электростатической искре превосходит чувствительность инициирующих взрывчатых веществ [17-19], что при массовом производстве требует специальных технологических способов переработки.

Ведутся широкие исследования по решению перечисленных проблем. Например, снижение чувствительности к трению может быть достигнуто введением добавок графита [20], а при добавлении фторполимеров снижается чувствительность к искре [21]. На чувствительность влияют и технологические режимы изготовления нанотермитных смесей: так, в работе [16] показано, что нанотермит Fe₂O₃/Al, полученный золь-гель методом, значительно менее чувствителен к электростатическому разряду и обладает повышенной скоростью горения по сравнению с нанотермитом, полученным при смешении нанопорошков под слоем органического растворителя при ультразвуковом воздействии.

Ультразвуковое смешение является основным и наиболее простым способом изготовления нанотермитов [3-9]. Другие методы, основанные на наноструктурировании [22], более сложны и имеют ограниченные перспективы широкого использования.

В свете вышеизложенного, актуальными научными задачами, которые необходимо решить до разработки нанотермитных составов практического применения, являются как установление влияния типа и количества добавок на энергомассовые и эксплуатационные характеристики, так и разработка заделов для создания безопасной технологии переработки.

Ряд исследований ИПХЭТ СО РАН в этих направлениях представлен в настоящей работе.

Методы экспериментальных исследований

Теплота горения Q и адиабатическая температура горения исследованных смесей определялись расчетным путем при использовании программного комплекса REAL [23].

Скорость взрывчатого превращения (СВП) определялась на зарядах насыпной плотности, снаряженных в полиэтиленовую трубку внутренним диаметром 2,4 мм и толщиной стенки 0,2 мм. Скорость регистрировалась методом ионизационных датчиков на базе 30 мм при тепловом инициировании заряда с одного из торцов. Первый датчик располагался на расстоянии 15 мм от плоскости инициирования. Трубка в процессе опыта разрушалась. Дополнительно СВП определяли в тонком слое при помощи специальной сборки, формирующей плоский заряд насыпной плотности фронтальными размерами 10х20 мм заданной толщины s, мм, ограниченный стальными пластинами. Инициирование исследуемого образца тепловым способом осуществлялось с одного из торцов заряда, ионизационные датчики размещали на торцах.

Чувствительность к статическому разряду исследовалась методом, аналогичным описанному в [24-25] определением минимальной энергии зажигания W_{min} . Через слой образца насыпной плотности толщиной 4,5±0,5 мм, находящийся между электродами, пропускали искровой разряд заданной энергии от заряженного конденсатора. Регистрировали реакцию или ее отсутствие. Результаты экспериментов фиксировали в виде: $W_1 < W_{min} < W_2$, где W_1 – энергия искры, при которой не происходит воспламенения ни в одном из двадцати опытах; W_2 – энергия искры, при которой воспламенение

происходит в каждом из двадцати опытов. Нижний предел измерения данного метода равен 0,022 мДж.

Чувствительность к трению определяли на копре К-44-III по ГОСТ 50835-95 (нижний предел, НПтр, кгс/см²); чувствительность к удару – на приборе К-44-II согласно ГОСТ 4545-88 (нижний предел при грузе 10 кг, НПуд, мм).

Результаты экспериментов

На первом этапе получены базовые характеристики двойных смесей нанопорошков: CuO/Al, MoO₃/Al, Bi₂O₃/Al, WO₃/Al и SnO₂/Al, изготовленных смешением порошков под слоем гексана под действием ультразвука в течение 30 минут с последующей отгонкой гексана под вакуумом. Использовались следующие компоненты: нанопорошок алюминия марки Alex (Передовые Порошковые Технологии, Россия) со средним размером частиц 150 нм, содержащий около 85 % масс. неокисленного (активного) алюминия; нанопорошок: Bi₂O₃ (Sigma Aldrich, USA) с размером частиц 90-210 нм; CuO (Плазмотерм, Россия) – 30-110 нм; MoO₃ (Плазмотерм, Россия) – 65-130 нм; SnO₂ (Плазмотерм, Россия) – 40-130 нм; WO₄ (Плазмотерм, Россия) – 50-100 нм.

В таблице 2 представлены результаты базовых исследований двойных смесей.

Полученные результаты в достаточной мере согласуются с известными из литературных источников (см. таблицу 1), расхождения объясняются различиями компонентной базы, плотностью зарядов, условиями изготовления и постановки опытов.

С уменьшением толщины заряда СВП всех исследованных смесей в той или иной мере снижается, тогда как для нанотермита ${\rm Bi_2O_3/Al}$ получен обратный результат, который можно объяснить низкими критическими параметрами взрывчатого превращения этого нанотермита. Полиэтиленовая трубка разрушается по мере прохождения волны горения, тогда как при постановке опыта в тонком слое заряд жестко ограничен стальными пластинами. Такие условия способствуют росту скорости только в том случае, если не достигнуты толщины заряда, близкие к критическим, при которых скорость снижается. Взрывчатое превращение нанотермитов ударным воздействием вызывается с трудом, при этом очень высока чувствительность к трению и статическому разряду.

	Расчетные данные ¹		Экспериментальные данные						
Состав смеси,			n n/	СВП, м/с		Чувствительность			
% масс.	Q, кДж/г	Та, К	р, 17 см ³	в трубке 2,4 мм	в слое 0,1 мм	НПтр, кгс/см ²	НПуд, мм	W _{min} , мДж	
CuO/Al 76/24	3,84	3930	0,9	570-650	30-70	400	380		
MoO ₃ /Al 65/35	4,20	3770	0,8	350-450	10-40	500	>500		
Bi ₂ O ₃ /Al 85/15	2,00	3730	1,2	200-300	300-350	400	>500	<0,022	
WO ₃ /Al 75/25	2,70	3580	0,8	150-250	40-80	500	>500		
SnO ₂ /Al 78/22	2,78	3640	0,7	420-490	130-170	1000	>500		

Т	аблина	2	Результаты	исслелования	лвойных	нанотермитных	смесей
-		_	1.00,0000000000	ne en ego bannin	AD 01111DILL		•••••

Примечание:

¹ – в расчетах учитывался состав нанопорошка алюминия, как Al/Al₂O₃ 85/15 % масс.

Известным способом снижения чувствительности к трению является введение в составы взрывчатых композиций флегматизирующих добавок – как правило, воскопо-

добных веществ, полимерных связующих и т.п. В качестве последних нами опробовано введение изопренового каучука (СК), кремнийорганического полимера ПМС-20 (ПМС) и фторированного полимера Ф-42л (Ф) в состав CuO/Al. Композиции изготовлены ультразвуковым смешением в среде органического растворителя: составы с добавками СКИ и ПМС – в гексане.

В некоторых работах [10] указывается, что снижение чувствительности нанотермитов к статическому разряду достигается введением в состав углеродных нанотрубок, обладающих электропроводными свойствами. Для оценки влияния последних на чувствительность и взрывчатые характеристики исследован ряд композиций на основе CuO/ Al с добавкой многослойных углеродных нанотрубок (УТ) марки «Таунит-М» (производства «Нанотехцентр») наружным диаметром 8-15 нм, внутренним 4-8 нм, средней длиной 2 мкм.

Результаты экспериментов представлены в таблице 3.

Из представленных результатов видно, что добавки каучука и кремнийорганического полимера способны значительно снизить чувствительность к трению, однако при этом снижается скорость горения вплоть до полной потери уникальной способности к самораспространению реакции в тонких слоях. В наименьшей степени скорость горения снижается при введении фторированного полимера, что объясняется его способностью к высокоэкзотермической реакции с алюминием. Однако при этом чувствительность к трению снижается незначительно. Вопреки ожиданиям, чувствительность к статическому разряду композиций как с добавками фторированного полимера, так и углеродных нанотрубок остается на очень высоком уровне. Снижение чувствительности к трению и статическому разряду получено только при совместном введении этих добавок, но при этом теряется способность к горению в тонких слоях (до 0,5 мм).

Вследствие высокой чувствительности, технологическая переработка нанотермитов возможна только в суспензированном состоянии. Вместе с тем, переработка в водной среде невозможна по причине взаимодействия наноалюминия с водой, а использование органических растворителей (гексан, спирты, ацетон и т.п.) создает дополнительные риски и удорожает производство.

	0.1	Скорость	горения, м/с	Чувствительность		
состав композиции	г/см ³	в трубке 2,4 мм	в слое (s, мм)	НПтр, кгс/см ²	W _{min} , мДж	
CuO/Al 76/24	0,9	570-650	30-70 (0,1)	400	<0,022	
CuO/Al/CK 73/21/6	0,8	-	-	1600	-	
CuO/Al/ПМС 76/21/3	0,9	150-250	0 (0,5)	800	-	
CuO/Al/Ф 76/21/3	0,9	250-350	10-50 (0,1)	400	-	
CuO/Al/Ф72/24/4	0,9	-	-	500	-	
CuO/Al/Ф 70/23/7	0,8	30-70	10-50 (0,1)	900	<0,022	
СиО/АІ/УТ 69/22/9	0,9	-	20-60 (0,1)	400	<0,022	
СиО/АІ/УТ/Ф 68/19/10/3	0,4	50-150	0 (0,5)	2000	0,032 <w<sub>min<7,36</w<sub>	

Таблица 3. Характеристики нанотермита CuO/Al с добавками

Примечание: ¹ – все композиции испытывались при насыпной плотности

Стабилизация наноалюминия в водной среде, по крайней мере, на время переработки, возможна при использовании растворов некоторых солей, в частности фосфатов – такой способ описан в патенте [10]. Нами проведена оценка стабилизирующего действия солей по отношению к наноалюминию в водной среде. В качестве стабилизаторов использовались бихроматы аммония и калия $(NH_4)_2Cr_2O_7$ и $K_2Cr_2O_7$, а также аммоний- и диаммонийфосфаты $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$. Навеска нанопорошка алюминия (85 % основного вещества) массой 1 г выдерживалась в 30 мл раствора соли концентрацией 3 % масс. в течение 30 мин, после верхний слой жидкости декантировался. Полученная суспензия, содержащая около 7 г раствора соли, высушивалась под вакуумом. В полученном порошке определяли содержание алюминия методом, основанным на выделении водорода при реакции алюминия с водой в щелочной среде.

Полученные результаты представлены в таблице 4.

Среда выдержки	Остаточное содержание Al, %	Потери Аl, %
вода	0	100
раствор $(NH_4)_2 Cr_2 O_7$	67,2	21
раствор K ₂ Cr ₂ O ₇	55,0	35
раствор NH ₄ H ₂ PO ₄	51,4	40
раствор $(NH_4)_2 HPO_4$	62,8	26

Таблица 4. Содержание активного алюминия после выдержки в солевом растворе

Таким образом, все исследованные соли в той или иной мере стабилизируют наноалюминий в водной среде. Наилучшие результаты получены при использовании бихромата аммония и диаммонийфосфата.

Стабилизирующий эффект солей проверен при ультразвуковом смешении нанотермита Bi₂O₃/Al (85/15%) в растворах бихромата калия и аммонийфосфата концентрацией 3% в течение 30 минут. После смешения суспензии отстаивались, верхний слой воды декантирован, влажные порошки высушены под вакуумом и испытаны на скорость взрывчатого превращения в полиэтиленовой трубке внутренним диаметром 2,4 мм. Результаты экспериментов представлены в таблице 5.

Технология изготовления: ультразвуковое смешение в среде:	и, м/с
гексана	200-300
водного раствора $NH_4H_2PO_4$ (3%)	20-120
водного раствора $K_2 Cr_2 O_7 (3\%)$	100-200

Таблица 5. Скорость горения нанотермита Bi₂O₃/Al, изготовленного с использованием гексана и водных растворах солей

Результаты показывают, что изготовление нанотермита в водном растворе стабилизирующей соли, возможно, однако сопровождается снижением скорости горения по сравнению с образцами, изготовленными под слоем гексана.

Заключение

Экспериментально определены значения скорости взрывчатого превращения в разных условиях и параметры чувствительности ряда нанотермитных составов. Результаты согласуются с литературными данными.

Исследовано влияние добавок – ряда полимеров и углеродных нанотрубок на скорость горения и параметры чувствительности нанотермита CuO/Al. Показано, что совмест-

ным введением фторированного полимера и углеродных нанотрубок в относительно больших количествах способно снизить чувствительность нанотермитной композиции, однако при этом теряется уникальное свойство нанотермита: способность к горению в тонком слое. Таким же негативным эффектом обладают и инертные добавки каучука и кремнийорганического полимера при их содержании от 3 %.

Изучена возможность стабилизации наноалюминия в водной среде в присутствии хроматов и фосфатов. Показано, что изготовление нанотермита в водной среде возможно со снижением скорости взрывчатого превращения.

Литература:

1. Apperson S. J. Characterization and MEMS applications of nanothermite materials / *PhD dissertation* - University of Missouri - Missouri - 2010 - 91 p.

2. Пат. 2007/0095445 A1 USA. Ordered nanoenergetic composites and synthesis method / S. Gangopadhyay, R. Shende, S. Subramanian, K. Gangopadhyay, S. Hasan// Опубл. 03.05.2007 – 13 p.

3. Puszynski J. A. Processing and Ignition Characteristics of Aluminum–Bismuth Trioxide Nanothermite System. / J. A. Puszynski, C. J. Bulian, J. J. Swiatkiewicz // Journal of Propulsion and Power – 2007 - V. 23, No. 4 – P. 698-706.

4. Valliappan S. Reactivity of aluminum nanopowders with metal oxides. / S. Valliappan, J. Swiatkiewicz, J.A. Puszynski // Powder Technology – 2005 - V. 156 – P. 164-169.

5. Reaction propagation of four nanoscale energetic composites (Al–MoO3, Al–WO3, Al–CuO, and Bi2O3) / V.E. Sanders & Co. // Journal of Propulsion and Power. -2007 - V. 23, N $_{2}$ 4 - P. 707–714.

6. Puszynski J. A. Processing and Ignition Characteristics of Aluminum–Bismuth Trioxide Nanothermite System. / J. A. Puszynski, C. J. Bulian, J. J. Swiatkiewicz // Journal of Propulsion and Power – 2007 - V. 23, No. 4 – P. 698-706.

7. Nano-Scale Tungsten Oxides for Metastable Intermolecular Composites / W. L. Perry & Co. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics – 2004 – V. 29, No. 2 – P. 99-105.

8. Effects of nano-Ag on the combustion process of AleCuO metastable intermolecular composite / J. Shen & Co. // Applied Thermal Engineering – 2014 – V. 62 – P. 732-737.

9. K. B. Plantier. Combustion wave speeds of nanocomposite Al/Fe2O3: the effects of Fe2O3 particle synthesis technique / K. B. Plantier, M. L. Pantoya, A. E. Gash // Combustion and Flame -2005 - V. 140 - P. 299–309.

10. Пат. 8277585 B1 USA. Electric primer. / .R. Yalamanchili, J. Hirlinger, C. Csernica // Опубл. 02.10.2012 – 6 р.

11. Puszynski J. A. Reactivity of nanosize aluminum with metal oxides and water vapor / J. A. Puszynski // Materials Research Society Symposium Proceedings – 2004 - V. 800 - P. AA6.4.1- AA6.4.10.

12. Puszynski J. A. The Effect of nanopowder attributes on reaction mechanism and ignition sensitivity of nanothermites / J. A. Puszynski, C. J. Bulian, J. J. Swiatkiewicz // Materials Research Society Symposium Proceedings – 2006 – V. 806 – 0896-H04-01.1- 0896-H04-01.12.

13. Egorshev V.Y. Combustion of high-density CuO/Al nanothermites at elevated pressures / V.Y. Egorshev, V.P. Sinditskii, K.K. Yartsev // 2013 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics – P. 287-290.

14. Combustion velocities and propagationmechanisms of metastable interstitial composites / B. S. Bockmon & Co. // Journal Applied Physics – 2005 - V. 98, No. 6 – P. 064 903/1–064 903/7.

15. Brown M. E. Fuel-oxidant particle contact in binary pyrotechnic reactions / M. E. Brown, S. J. Taylor, M. J. Tribelhorn // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1998 - V. 23, No. 6 - P 320–327.

16. Self-assembled nanoenergetic composite / S. Subramaniam & Co. // Materials Research Society Symposium Proceedings – 2006 - V. 896 – P. 0896-H01-05.1–0896-H01-05.6.

17. Piercey D. G. Nanoscale Aluminum - Metal Oxide (Thermite) Reactions for Application
in Energetic Materials / D. G. Piercey, T. M. Klapotke // Central European Journal of Energetic Materials – 2010 – V. 7, No. 2 - P 115-129.

18. Stamatis D. Aluminum burn rate modifiers based on reactive nanocomposite powders / D. Stamatis, X. Jiang, E. Beloni, E. L. Dreizin // Propellants, Explosives, Pyrotechnics -2010 – V. 35, No. 3 - P. 260–267.

19. Matyas R. Primary Explosives / R. Matyas, J. Pachman - Springer, 2013. - P. 29-32.

20. Bach A. Modulation of the reactivity of a WO_3/Al energetic material with graphitized carbon black as additive / A. Bach & Co. // Journal of Energetic Materials – 2015 – V. 33 – P. 260-276.

21. Foley T. Development of nanothermite composites with variable electrostatic discharge ignition thresholds / T. Foley, A. Pacheco, J. Malchi, R. Yetter // Propellants, Explosives, Pyrotechnics -2007 - V 32, N_{2} 6 - P. 434-434.

22. Rossi C. Nanoenergetic Materials for MEMS: A Review / C. Rossi & Co. // Journal of Microelectromechanical Systems – Vol. – 16 - No. 4 - 2007 - p. 919-931.

23. Белов Г.В. Термодинамические моделирование: методы, алгоритмы, программы / Г.В Белов – М.: Научный мир, 2002. – 184 с.

24. MIL-STD-1751A. Safety and Performance Tests for The Qualification of Explosives (High Explosives, Propellants, and Pyrotechnics). – 11 December 2011. – Department of Defense, USA. – 201 p.

25. ГОСТ 12.1.018-93. ССБТ. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования. Введ. 1995.01.01 М.: Изд-во стандартов, 2001. – 7 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ВЗРЫВЧАТЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ CL-20 С ВКЛЮЧЕНИЯМИ МЕТАЛЛОВ

Г.В. Теплов, Н.В. Бычин, Ю.А. Пивоваров, В.Н. Попок

АО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», г. Бийск

Металлические частицы являются основными горючими элементами многих смесевых энергетических материалов. Процессы их окисления и горения приводят к резкому увеличению объемного удельного импульса.

При компоновке твердых смесевых композиций основной объем заполняют дисперсные кристаллы окислителя (перхлорат аммония, нитрат аммония и др.) и различные энергетические добавки (октоген, гексоген, CL-20 и др.), а частицы металла с высокой концентрацией занимают оставшееся межкристаллическое пространство. Все это приводит к высокому скоплению и тесному контакту частиц металла друг с другом, что является необходимым условиям для развития процессов агломерации, характерных для большинства современных высокоэнергетических СРТТ.

Настоящая работа направлена на создание принципиально нового подхода в решении проблем, связанных с использованием частиц металлов в составах смесевых энергетических материалов. В результате исследований получены кристаллы CL-20 с включениями частиц алюминия или оксида железа (III) разного размера. Данный подход позволяет вывести часть активного металла из прямого контакта с жидкими связующими компонентами и тем самым снизить концентрацию металла в межкристаллическом пространстве композиции.



а) В) Рисунок. Поверхность кристаллов CL-20 с включениями: а,б) алюминий марки АСД-6; в) алюминий марки ALEX.

На примере комплексов CL-20 исследовано влияние добавления частиц металлов на химическую стойкость, термические свойства, характеристики чувствительности к механическим воздействиям, удельное электрическое сопротивление и минимальную энергию зажигания.

Исследовано влияние полученных кристаллов на характеристики горения и агломерации в составе энергетических композиций.

Развитие данного подхода в модифицировании существующих штатных компонентов СРТТ за счет включения частиц металлов позволит эффективно регулировать основные механические, реологические и баллистические характеристики смесевых материалов, а также решить ряд технологических проблем, возникающих при формовании изделий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (мол_нр №15-33-51156 и №16-33-50120)

МЕТОДИКА ЭКСПРЕСНОЙ ОЦЕНКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ СТРТ ПО ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЮ

П.Н. Столяров*, Ю.А. Мисюрин*, Л.К. Астахова**, А.К. Кузьмичев**

* ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт химии и механики», г. Москва ** ФЦДТ «Союз» г. Дзержинский

Введение

В общем случае, эффективность любого энергоемкого материала (ЭМ) обратно пропорциональна его чувствительности к механическим и тепловым воздействиям. Соответственно, обеспечение высокой эффективности ракетного топлива находится в некотором противоречии с возможностью их безопасной эксплуатации в изделиях. По этой причине остро стоит вопрос температурно-временных режимом безопасного изготовления изделий.

Вместе с тем, полный цикл исследования термической стабильности топливного состава и прогнозирование безопасных режимов изготовления зарядов может занимать значительное время. Необходимо на стадии лабораторной проработки рецептуры отсеивать те композиции, которые не обеспечат в дальнейшем безопасное изготовление зарядов топлива.

Обзор подходов к определению термической стабильности

Исторически первые качественные методы оценки стойкости ЭМ (пробы Абеля, Вьеля) были разработаны во второй половине 19 века. Причиной их появления послужили

неоднократные самовоспламенения партий пироксилина и порохов на разных стадиях производства и хранения. Критериями для этих проб послужили сравнительные тесты стойких и нестойких партий пироксилина.

Параллельно проводилась наработка статистического материала, когда параметры партий ЭМ, безопасно хранившихся многие годы, принимались за эталон или реперные точки. Стойкость вновь разрабатываемых материалов сравнивалась с параметрами уже известных и зарекомендовавших себя партий ЭМ.

Ряд наиболее важных тестов на тепловую стойкость, используемых в настоящее время:

- Определение температуры вспышки ЭМ.
- Дифференциально-термический анализ (ДТА).
- Дифференциально сканирующая калориметрия (ДСК).
- Термогравиметрический анализ (ТГА).
- Тесты на термостойкость (вакуум-тест и т.д.).
- Тесты на сохраняемость свойств в процессе хранения (ускоренное старение).

Определение температуры вспышки – это традиционный метод оценки стойкости ЭМ, возникший еще в 19 веке. Численно он равен температуре, при которой вещество вспыхивает с задержкой в 5 или (реже) 10 секунд после введения навески испытуемого ЭМ в контакт с нагретыми поверхностями.

С разработкой новых видов измерительной техники появилась возможность не только осуществлять равномерный нагрев навески ЭМ с определенной скоростью, но и при помощи температурного датчика отслеживать разницу температур навески и изолированной от внешней среды ампулы, в которую помещен образец. Это позволяет контролировать все температурные изменения в образце, вызванные не только процессами термического разложения, но и фазовыми переходами. Таким образом удается разделить стадии разложения вещества на начало разложения с поглощением тепла Тнр и прогрессивное термическое разложение с выделением тепла (характеризуется температурой интенсивного разложения - Тнир).

Конструктивно ампула в ДСК содержит несколько термодатчиков, позволяющих точно измерять тепловой поток с поверхности ампулы с образцом.

Испытание ДСК и ДТА стандартизованы НАТО (STANAG 4515). Масса навески составляет обычно доли грамма (1-10 мг). Стандартная скорость нагревания – 5°/мин. К использованию допускаются БВВ, у которых Т_{нир} превышает 170°С при скорости нагрева 5°/мин.

ТГА-прибор представляет собой точные весы с возможностью контролируемого равномерного нагрева ампулы с образцом. Изменения массы образца в процессе нагревания записывается. Существуют комбинированные приборы, позволяющие осуществлять ДТА и ТГА анализ одновременно.

В отечественной практике при помощи графика ТГА измеряют температуре начала разложения. За Т_{нр} принимают температуру, при которой на кривой ТГА регистрируется 1% убыль массы образца. О величине Т_{нир} судят по пересечению базисной линии с касательной, проведенной через точку перегиба восходящей ветви пика экзотермического разложения ЭМ на ДТА- диаграмме. В зарубежной литературе также встречается параметр T (DSC) или «DSC onset», обычно это ни что иное, как аналоги Т_{нир}.

Процессы химического разложения начинаются при гораздо меньших температурах, нежели температура вспышки или показатели ДТА/ДСК/ТГА. Строго говоря, и при обычной температуре ЭМ испытывают некоторое термическое разложение, тем не менее, этот процесс настолько медленный, что можно говорить о стойкости данного материала. Поэтому на практике имеет значение лишь сохранение свойств ЭМ в течение срока гарантийного хранения ЭМ и/или изделия. В национальных школах условия проведения тестов на термостойкость могут существенно различаться, однако, в целом, можно выделить 5 типов испытаний:

- Качественные (химические) тесты
- Волюметрические тесты
- Манометрические тесты
- Гравиметрические тесты
- Порог термостойкости

В СССР/России с середины 20 века традиционно этот тест проводится в манометрическом приборе Бурдона, который позволяет легко контролировать изменение давления внутри запаянной ампулы. Главный недостаток измерений при помощи манометра Бурдона – это необходимость аккуратной пайки стекла при сборке и разборке прибора. По подводимому извне давлению можно легко определить объем выделившегося в результате разложения навески газа, исходя из положения стеклянной стрелки.

С 80-х годов прошлого века в СССР нашел широкое применение манометрический метод контроля стойкости порохов с использованием установки типа измерительновычислительный комплекс (ИВК) «Вулкан-2000», который используется и в настоящее время.

Принцип действия ИВК основан на измерении давления газов и паров, образующихся либо поглощающихся в результате физико-химических превращений в герметичной реакционной камере - первичном преобразователе (ПП) с последующей регистрацией в автоматическом режиме. ПП с образцом может предварительно быть вакуумирован, либо заполнен инертным газом. Масса вещества может варьироваться в зависимости от необходимой точности измерений, необходимой глубины разложения вещества и местоположения термостата. Обычно навеска не превышает 5 грамм. Объем ячейки - до 28 см³; диапазон измерения абсолютного давления паров и газов - 0 - 0,25 мПа; температура - 35 - 400°С; Определяется нарастание давления продуктов разложения во времени при заданной температуре.

Компоненты смесевых ЭМ могут взаимодействовать между собой или с конструкционными материалами изделий.

В США для оценки химической совместимости ЭМ с другими веществами применялся видоизмененный вакуум-тест.

В этом тесте на совместимость 5 г тонко измельченного ЭМ смешивают с 0,5 г тонко измельченного материала или какого-либо компонента. Затем проводится выдержка в течение 40 часов при 120°С. Тот же эксперимент проводится с ЭМ и испытуемым материалом по отдельности. Увеличение объема в совместной пробе на 1 мл сверх суммы парциальных объемов ЭМ и материала считается допустимым, 3-5 мл – означает неопределенную стабильность. Если выделяется свыше 5 мл, то материалы признаются несовместимыми.

В настоящее время данное испытание прошло модификацию и стандартизовано НАТО (STANAG 4147). Приняты навески: 2,5 г ЭМ и 2,5 г испытуемого материала. Выдержка в вакууме составляет 40 часов при 100°С для пироксилиновых порохов и большинства ВВ. Если применяются ЭМ пониженной стойкости (баллиститные пороха и некоторые ВВ), то выдержка составляет 240 часов при 80°С. Критерии прохождения теста – выделение менее 3 мл газа для ВВ или смесей ВВ с испытуемыми материалами и 5 мл для смесей испытуемых материалов с порохами.

Таким образом, в настоящее время имеется множество методов для определения сравнительной стойкости энергоемких веществ, однако они имеют бракующий критерий, иногда достаточно жесткий.

Поэтому нами для решения частной задачи определения безопасных температурновременных режимов процесса отверждения модельного состава был использован прибор для термического анализа «Тепло» и разработана методика ее решения.

Сущность метода

Для решения поставленной задачи были проведены исследования кинетики разложения модельного состава при максимальной плотности заполнения ампул веществом, рассчитано кинетическое уравнение его разложения. С использованием полученного уравнения проведено математическое моделирование кинетики разложения модельного состава в условиях линейного нагрева (прибор «Тепло»). Затем, последовательно увеличивая скорость разложения, были рассчитаны параметры теплового взрыва изделия из модельного состава и кривые его разложения в условиях линейного нагрева. Это позволило определить допустимое снижение стойкости состава по сравнению с исходной стойкостью и определить предельную кривую разложения в условиях линейного нагрева.

Зная время до воспламенения изделия при данной температуре, был определен критерий безопасного термостатирования заряда. Он определялся как отношение времени термостатирования, после завершения которого происходило остывание изделия до температуры окружающей среды без возникновения теплового воспламенения к времени до воспламенения при заданной температуре.

Была разработана методика прогнозирования термической безопасности изделий из модельного состава по тепловыделению.

Были исследованы процессы разложения модельного состава в условиях линейного нагрева при различных плотностях заполнения реакционной ячейки прибора «Тепло», а также в условиях не герметичной ячейки. Это позволит в течении рабочего дня определять уровень стабильности новых партий модельного состава.

Была исследована термическая стойкость модельного состава в условиях стационарного нагрева в негерметичной ампуле при различных температурах. Это еще один из возможных методов быстрой оценки стабильности новых партий модельного состава.



Рисунок 1 – Комплекс для тепловых исследований «Тепло» (КТИ «Тепло»)

Исследование кинетики разложения модельного состава проводилось в условиях максимального заполнения реакционной ячейки веществом и при отсутствии отвода газообразных продуктов разложения из зоны реакции в температурном диапазоне 70°С - 110°С. Обработка экспериментальных данных, полученных в неизотермических условиях, позволила получить параметры кинетического уравнения. Расчет теплового состояния изделия проводились по специально разработанной программе, основанной на решении системы уравнений теплопроводности, кинетики разложения вещества, граничных и начальных условий.

Для определения безопасных условий переработки модельного состава была рассчитана критическая температура для максимального размера изделия, а также времена до воспламенения при различных начальных температурах.

Используя полученные кинетические параметры и критерий Франк-Каменецкого, было получено, что критическая температура изделия, снаряженного модельным составом для выбранного размера составляет менее 50°С.

Полученные расчетные данные по времени до воспламенения состава при различных начальных температурах (Т) представлены в таблице 1.

Начальная температура (T _o),°C	Время до воспламенения, час
90	15
80	150
70	816
60	4000
50	20000

Таблица 1. Время до воспламенения состава

Для определения допустимого уровня снижения стойкости модельного состава были проведены расчеты времени до воспламенения изделия при различных скоростях его разложения. Кинетические параметры (k, и k,) увеличивались в 2 раза, для полученной кинетики рассчитывались времена до воспламенения состава в изделии, а также температуру максимума разложения в условиях линейного нагрева (для прибора «Тепло»). В таблице 2 представлены времена до воспламенения состава в изделии.

	2(k ₁ и k ₂)	4(k ₁ и k ₂)	8 (k ₁ и k ₂)	16(k ₁ и k ₂)	32(k ₁ и k ₂)	64(k ₁ и k ₂)			
T₀,°C	Время до воспламенения, час								
80	62	19	4						
70	387	173	72	25	6				
60	2008	964	455	208	91	36			
50	11000	5100	2529	1225	586	275			
40				6750	3500	1727			
	Температура максимальной скорости разложения на приборе «Тепло»,								
			скорость нагр	ева 1°С/мин (7	(max)				
	137.5	129.6	123.1	116	109.9				

Таблица 2. Расчетные времена до воспламенения состава

С учетом полученных данных, для модельного состава можно сделать следующую градацию по термической стойкости:

высокая стойкость образца - Т_{max} не ниже 130°С;
средняя стойкость образца - Т_{max} не ниже 116°С;

- низкая стойкость образца - Т_{тах} ниже 116°С.

Оперативный контроль вновь выпускаемых партий можно проводить с использованием прибора «Тепло» в условиях линейного нагрева путем сравнения температуры достижения максимальной скорости разложения исследованного модельного образца и новых образцов при максимальной плотности заполнения реакционной ячейки.

Однако практика исследования кинетики разложения при больших плотностях заполнения реакционного объема ячейки показала, что при этом происходит разрушения сменного блока ДТА.

Чтобы избежать этого, были проведены исследования термической стабильности модельного состава в герметичных и негерметичных реакционных ячейках при уменьшенных навесках, а также в негерметичных ячейках в условиях стационарного нагрева.

На рисунке 2 представлена экспериментальная кривая тепловыделения при разложении модельного состава при скорости нагрева 1°С/мин и массой навески 22 мг в условиях герметичной ампулы.



Рисунок 2 - Кривая тепловыделения при разложении образца модельного состава

Температура максимума первого пика 156.9°С, второго – 204.2°С.

На рисунке 3 представлена кривая тепловыделения образца модельного состава при скорости нагрева 1°С/мин в негерметичной ампуле и массе навески 50 мг.



Рисунок 3 - Кривая тепловыделения при разложении образца модельного состава

Температура максимума первого пика 158°С, второго – 184.3°С, третьего – 211.7°С.

Проведенные исследования показывают, что сравнительную стойкость образцов без разрушения блока ДТА можно проводить в условиях герметичного объема с навесками порядка 20 мг и в условиях негерметичной ампулы с навесками порядка 50 мг. При этом четко определяется температура максимума первого пика.

Следует отметить, что значения температур пиков для навески 22 мг в герметичной ампуле и 52 мг в открытой близки. Положение пиков описывается в обоих случаях одинаковым набором параметров.

В таблице 3 представлены данные по температуре максимума тепловыделения при различных значениях скорости разложения образца 25 при скорости нагрева 1°С/мин.

Volopus on to	Температура максимума тепловыделения, °С						
условия опыта	$d\eta/d\tau$	$2 \cdot d\eta/d\tau$	$4 \cdot d\eta/d\tau$	$8 \cdot d\eta/d\tau$	$16 \cdot d\eta/d\tau$		
Герметичная ампула, навеска 22 мг	156.9	151.1	145.3	139.5	133.7		
Не герметичная ампула, навеска 52 мг	158	153	148	143	138		

Таблица 3	. Значения	температур	для	максимумов	пиков
-----------	------------	------------	-----	------------	-------

Для данных, полученных в негерметичной ампуле и массе навески 52 мг, на рисунке 4 представлена зависимость температур для максимумов пиков от коэффициента увеличения скорости разложения состава.



Рисунок 4 – Зависимость температуры максимума разложения от скорости распада состава

Выводы

Используя полученные данные, можно в условиях динамического нагрева проводить предварительное определение уровня стабильности вновь нарабатываемых образцов.

Предложенная методика является быстрой и достаточно объективной. Позволяет сократить время и повысить безопасность процессов отработки новых составов, содержащих энергетические материалы.

ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА БАЛЛИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ С ПЛАТО- И МЕЗОЭФФЕКТОМ

А.В. Кубасов¹, А.И. Тимошенко²,

¹⁾АО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», г. Бийск ²⁾Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, Бийск

Для современных и перспективных высокоэнергетических конденсированных систем (ВКС) (на основе «активных» ГСВ (АГСВ) и нитраминного окислителя) барический показатель v в законе скорости горения колеблется от 0,5 до 0,8 [1]. Его высокое значение может привести к нестационарному горению и, следовательно, к пульсациям давления, развиваемого в камере при сгорании ВКС, что может стать причиной разрушения ВКС и неработоспособности ракетной двигательной установке (РДУ) [2]. Снижение значения барического показателя $v \le 0$ приведёт к исключению данного явления, однако данный вопрос по-прежнему не решён и остаётся актуальным.

В большинстве работ снижение показателя v и образование плато- и мезоучастков на кривой зависимости скорости горения от давления обеспечивалось за счет применения инертных ГСВ с высоким (до 80%) содержанием перхлората аммония (AP) и широким бимодальным распределением его частиц. Как известно, AP имеет область горения с отрицательным показателем v однако данный наклон на графике зависимости скорости горения от давления находится в области высоких давлений (более 10 Мпа) (рис. 1). Реализация плато- и мезоучастков возможна лишь в узком диапазоне соотношения крупной и мелкой фракции AP либо при использовании баллиститных составов на основе нитратов целлюлозы пластифицированных нитроглицерином при введение в них модификаторов горения, которые оказывали высокое каталитическое действие на перхлорат аммония. Данные составы не обеспечивают высоких показателей энергомассовых характеристик [2, 3, 4]



Рисунок 1 – Зависимость скорости горения от давления окислителей и энергетических компонентов как монотоплив [4]

Для выявления реализации плато- и мезоучастков на кривой зависимости скорости горения от давления была проведена тестовая серия экспериментов с различным типом АГСВ: «НГУ» (РU/НГЦ), «СКН-ДП» (СКН-40/ДНДЭГ/ДБФ), «ДС» (МПВТ-А/ Этил-3H/ДНП), «ЛД» (МПВТ-А/ДНДЭГ/ДНТЭГ), «Н» (МПВТ-А/НГЦ). Показано, что только связующее на основе тетразольного полимера МПВТ-А пластифицированное НГЦ, позволяет реализовать максимальную скорость горения с мезоучастком на зависимости скорости горения от давления ВКС в области давлений 8-16 МПа.

На рис. 2 показана графическая зависимость баллистических характеристик от замены АГСВ в базовом составе ВКС. Соотношение компонентов по массе: 27 % ГСВ/ 20 % AP ($S_{y_{T}} = 5600 \text{ см}^2/\Gamma$) / 19 % Al ($S_{y_{T}} = 5000 \dots 6500 \text{ см}^2/\Gamma$) / 34 % HMX ($d_{cp} = 120 \text{ мкм}$).



Рисунок 2 – Зависимость скорости горения ВКС с различными типами АГСВ на основе полимера МПВТ-А

В качестве основы базовой ВКС в дальнейших исследованиях использовалось АГСВ марки «Н», так как оно позволяет обеспечить наиболее высокую скорость горения базового состава и более высокие значения энергомассовых характеристик (таблица 1).

Характеристики	«H»	«ЛД»	«ДС»	«НГУ»	«СКН- ЛП»
ρ, г/см ³	,89	,82	,81	,88	,79
J, кгс·с/кг	56,10	56,40	44,20	54,70	55,60
a _{0.9}	0,63	0,52	0,41	0,62	0,46

Таблица 1. Расчетные энергомассовые характеристики ВКС с различными типами АГСВ

Скорость горения исследовали в приборе возрастающего давления в атмосфере азота при P=8...16 Мпа методом угловых точек. На каждую точку проведено 3 – 5 измерений, погрешность измерения скорости горения не превышает 3 % при доверительной вероятности 0,95. Исследовались образцы цилиндрической формы, высотой 10 мм, диаметром 14 мм. Отверждение систем проводилось с помощью низкотемпературного отверждающего агента ди-N-оксид1, 3-динитрил-2, 4, 6-триэтилбензол [5], формование, отверждение и сжигание образцов проводили в текстолитовых стаканчиках. Вязкость смесей определяли с использованием реовискозиметра Гепплера, все ВКС имеют вязкость в пределах 2·10²...8·10³ Па·с.

Экспериментальная часть

На рис. 3 приведены графические зависимости баллистических характеристик ВКС от содержания АГСВ.





Рисунок 3 – Влияние содержания АГСВ на баллистические характеристики ВКС

Установлено, что ВКС с содержанием ГСВ 25 % до P=13 Мпа горит на 10 % медленнее базового состава, а после достижения 13 Мпа скорость горения увеличивается на 10 %. Дальнейшее снижение ГСВ до 23 % в интервале P=7...12 Мпа скорость горения соответствует скорости горения базового состава, далее возрастает на 20 %. Еще интереснее оказалось снижение до 20 % с соответствующим пропорциональным увеличением окислителя в ВКС. Это позволило снизить скорость горения базового состава на 25 % до 13 МПа, после этого участок на кривой зависимости скорости горения от давления выходит на плато.

На рис. 4 приведены зависимости скорости горения базовой смеси и ВКС с уменьшенным содержанием АР.



U, мм/с

Рисунок 4 – Влияние снижения содержания АР на баллистические характеристики ВКС

Для базовой смеси характерно наличие слабой (в том числе с отрицательным значением v. На рис. 5 приведены зависимости скорости горения базовой смеси и ВКС с различным размером частиц AP.



Рисунок 5 – Влияние дисперсности АР на баллистические характеристики ВКС

Полная замена в ВКС на AP (d_{cp} <50 мкм) позволяет снизить скорость горения на 12,5% и обеспечить плато на зависимости скорости горения от давления в интервале 7 – 17 Мпа. Использование в составе ВКС AP с d_{cp} = 315 – 160 мкм приводит к уменьшению скорости горения в два раза, при этом её зависимость скорости горения от давления приобретает вид горения нитраминных составов. Предположительно, что такая зависимость формируется в результате того, что при замене AP на AP с большим значением d_{cp} происходит сначала выгорает ГСВ, а потом совместное горение AP и HMX, как единой системы. Продукты горения AP и HMX не взаимодействуют с продуктами разложения металлического горючего, происходит горение по газофазной модели.

На рис. 6 приведены зависимости скорости горения базовой смеси и ВКС с НМХ (d_{ср} = 60 мкм).



Рисунок 6 – Влияние дисперсности НМХ (d_{cp}=60 мкм) на баллистические характеристики ВКС

Уменьшение d_{ср} HMX устраняет эффект мезо на зависимости скорости горения от давления базовой смеси и приводит к образованию платообразного участка при P=12...16 МПа со средней скоростью горения 50 мм/с.

На рисунке 7 приведены зависимости скорости горения базовой смеси и ВКС с уменьшенным до 10 % в составе Al.





Рисунок 7 – Влияние уменьшения содержания в составе ВКС Al на баллистические характеристики ВКС

Уменьшение в составе количества Al позволяет сохранить мезозависимость скорости горения в P=12...16 Мпа и одновременно повысить скорость горения до 52...53 мм/с. Предположительно, повышение скорости горения с сохранением мезо эффекта обеспечивается за счет увеличения содержания HMX. В этом случае, выгорая по прослойкам ГСВ, инициирует горение AP, горение идёт по эстафетной модели, воспламеняются крупные частицы HMX, что мгновенно провоцирует полное испарение мелких частиц, тем самым создавая пространство для полного сгорания и моментального испарения крупных частиц, что и является первопричиной увеличения скорости горения.

На рисунке 8 приведены зависимости скорости горения базовой смеси и ВКС с различной удельной поверхностью Al.



U, мм/с

Рисунок 8 – Влияние дисперсности Al на баллистические характеристики ВКС

Введение в состав ВКС Al ($S_{ya} = 9000 \text{ см}^2/\Gamma$) приводит к увеличению скорости горения на 10 %, при этом обеспечивается участок с платогорением при $U_{cp} = 50 \text{ мм/c}$ при P=7...16 МПа. Объяснить данное влияние дисперсности можно следующим. Так как Al имеет более высокую удельную поверхность, частицы успевают прогреться в приповерхностной слое и, минуя к-фазу выносятся в газовую фазу, где они догорают без передачи тепла в к-фазу. Происходит совместное взаимодействие продуктов разложения ГСВ, АР, HMX,

которое приводит к снижению температуру горения поверхности, и следовательно к обеспечению постоянной скорости горения во всем интервале давлений.

При замене на Al ($S_{yg} = 100 \text{ см}^2/\Gamma$) до 11 Мпа скорость возрастает на 20 % после 11 Мпа она увеличивается в два раза. В этом случае крупные частицы Al, разогревшись в приповерхностном слое, начинают плавиться и испаряться, в к-фазе взаимодействуя с продуктами разложения ВКС и передовая свою энергию. В результате данного взаимодействия происходит мощное взаимодействие компонентов в к-фазе и как следствие существенное увеличение скорости горения.

Выводы

1. Впервые получены ВКС на «активном» ГСВ и с большим содержанием НМХ с высоким уровнем скорости горения и показателем v≤0 в законе скорости горения.

2. Установлены концентрационные пределы по содержанию ГСВ, АР и Аl, позволяющие обеспечивать платообразные участки на кривой зависимости скорости горения от давления в интервале давлений 7...16 МПа и скоростью горения 35...50 мм/с.

Литература:

1. Kubota, N. Flame structures and bumming rate characteristics of CMDB propellants / N. Kubota, T. Masamoto // Proceedings of the 16th Symp. (Inter.) on Combustion / Combustion Institute, Pittsburgh. – 1977. – P.1201 – 1209.

2. Банерджи. С. Смесевые твердотопливные составы на основе перхлората аммония с плато на зависимости скорости горения от давления / С. Банерджи, С. Р. Чакраватри // Физика горения и взрыва – 2007. – Т. 43. – № 4. – С. 73 – 81.

3. Кубасов А.В, Попок Н.И, Никонов А.И. Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов // Сборник тезисов II научно-технической конференции молодых ученых –2008. – С. 99 – 101.

4 Beckstead. M.W. Lectures on fundamentals of combustion and detonation. Fundamentals Gas Combustion., #1., April 2000.

5. Белоусов А. М, Пазников Е. А, Денисов Ю. Н, Калмыков П. И. Особенности процесса отверждения поли- N- метил- 5- венилтетразола с повышенным содержанием NH- фрагментов ди- N- оксид- 1,3- динитрил- 2,4,6- триэтиленбензолов // Перспективные материалы. – 2003. – Т. 36. – № 5. – С. 34 – 47.

6. Попок В. Н, Попок Н. И. Перколяция в смесевых энергетических материалах. Характеристики горения, зажигания и чувствительности смесей к механическим воздействиям // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 39. –№ 8. – С.16.

ГИПЕРГОЛЬНОЕ РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО

В.А. Косых, Ш.Л. Гусейнов

ГНЦ РФ «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», г. Москва

Самовоспламеняющиеся (гипергольные) топливные системы, которые включают горючее, растворенные в нем добавки и окислитель, применяются для решения широкого спектра задач: в маршевых двигателях, в ракетно-космической технике для ориентации космических аппаратов. Такое топливо также может использоваться как пусковое горючее. Использование таких топливных систем позволяет повысить устойчивость сгорания компонентов, облегчить запуск и упростить конструкцию жидкостного ракетного двигателя (ЖРД), из-за отсутствия системы зажигания. [1,2] Традиционно в ракетно-космической технике в качестве самовоспламеняющегося ракетного топлива используются горючие на основе ароматических и алифатических аминов в паре с азотнокислотными ракетными окислителями, например несимметричный диметилгидразин в паре с тетраоксидом азота и другие топлива [3].

Вышеупомянутые топлива имеют отличные эксплуатационные характеристики с точки зрения удельного импульса, плотности, задержки воспламенения и надежности.

Однако использование таких самовоспламеняющихся топлив на практике связано со значительным риском из-за их чрезвычайной токсичности и коррозионной активности.

В качестве окислителя в составах самовоспламеняющихся топлив используют концентрированную азотную кислоту, которая является мощным окислителем благодаря большому содержанию в ней кислорода. От всех широко используемых окислителей она выгодно отличается большим удельным весом. Главный ее недостаток - высокая коррозийная активность по отношению к большинству материалов. Хранение и транспортировка ее производится с использованием специальных емкостей. Также азотная кислота ядовита. Попадание ее на кожу человека вызывает появление болезненных, долго незаживающих язв.

Для устранения указанных недостатков в составах самовоспламеняющихся топлив используют тетраоксид азота, являющийся более эффективным окислителем, чем азотная кислота. Топлива на ее основе имеют удельную тягу примерно на 5 % больше, чем азотнокислотные. По отношению к материалам тетраоксид азота значительно менее агрессивна, чем азотная кислота, но более ядовита. Главный его недостаток – низкая температура кипения и высокая температура затвердевания, что резко уменьшает возможность его использования в ракетных топливах в чистом виде. Условия его применения улучшаются в смесях с другими оксидами азота.

В составах самовоспламеняющихся топлив применяют также жидкий фтор, который обладает лучшими окислительными свойствами, чем кислород. Из всех химических элементов он наиболее активен, вступая в соединения почти со всеми окисляющимися веществами при обычной комнатной температуре. Из-за своей исключительно высокой химической активности фтор со всеми горючими образует самовоспламеняющиеся смеси.

Однако, фтор очень ядовит. Он сильно разъедает кожу, глаза, дыхательные пути. Поэтому в ракетной технике он пока используется только в опытных двигателях.

Известно также использование в указанных целях гидразина и его производных (метилгидразин, несимметричный диметилгидразин и их смеси – так называемого аэрозина) в паре с самыми разными окислителями сопровождаются со значительными трудностями эксплуатационного характера. Гидразин и большинство его производных очень токсичны и определены как канцерогены. Пары гидразина вызывают раздражение глаз, дыхательных путей, при повышении концентрации приводит к коме и смерти человека. [4]

Хранение высокотоксичных топлив на борту летательных аппаратов в течение длительных космических полетов представляет собой серьезную угрозу безопасности.

В связи с этим создание самовоспламеняющегося топлива с гораздо меньшей токсичностью и сопоставимой эффективностью является актуальной задачей.

Для решения указанной задачи разработано гипергольное ракетное топливо, самовоспламеняющееся при контакте с окислителем, состоящее из горючего с пиротехнической добавкой и окислителя, в качестве которого используют водные растворы пероксида водорода с концентрацией 81,5-98 %. В качестве горючего используют керосин с растворенной в нем пирофорной высокоактивной добавкой, содержание которой составляет 10-15 % масс. от веса горючего, причем добавка представляет собой смесь, в состав которой входит 87 % масс. триэтилбора и 13 % масс. триэтилалюминия, в количестве 12-17% масс. от горючего. На рис. 1. показана блок схема экспериментального стенда с автоматизированной вытеснительной системой подачи компонентов, которая была использована при испытаении разработанного топлива.

Стендовая установка оборудована расходными баками хранения высококонцентрированного пероксида водорода 5 и керосина 6. Электроклапаны 9 и 10 обеспечивают подачу компонентов топливной системы через форсунки 13, 14 в камеру сгорания 15. Для измерения времени выхода на режим по температуре и давлению установка оборудована датчиками измерения давления наддува 3, 4, 11, 12, а также датчиками контроля температуры 7 и 8. Регулировку подачи сжатого азота для наддува компонентов, осуществляют через пульт управления, расположенный в помещении управления стендом.

Для установления физической картины воспламенение распыленных компонентов организовали при нормальных условиях, в инертной газовой среде, в среде газообразного кислорода и вакууме. Процесс смешения и воспламенения фиксировали на кинокамере. На рис. 2 показано расположение центробежных форсунок 16 и 17 для организации смешения распыленных компонентов.

Как показали эксперименты, при одной о той же концентрации пирофорной добавки в керосине (15 %) в инертной среде азота воспламенение не происходит, в кислородной среде реализуется надежное воспламенение. При распыливании компонентов центробежными форсунками происходит надежное воспламенение на воздухе с 12 % пирофорной добавки, а в кислородной среде - при 9 % добавки в керосине.

Для дальнейших испытаний использовалась в цилиндрическая камера сгорания без критического сечения.. Эксперимент проводили только в атмосфере воздуха при нормальных условиях, без создания дополнительной инертной или окислительной среды. Концентрация ВПВ составляла 81,5 %, 85,7 % и 93%, наддув осуществляли при помощи азота. Схема расположения смесительных головок 18, 19 и камеры двигателя 20 показана на рисунке 3. Полученные данные показаны в таблице.



16 17 90°

Рисунок. 1. Блок схема экспериментального стенда с автоматизированной вытеснительной системой подачи компонентов

Рисунок 2. Расположение центробежных форсунок

№ испы-	Концентра- ция ВПВ, %	Концентрация пирофорной добавки в	Давл надд ат	ение ува, м	Расход окисли- теля,	Расход Горю- чего,	Воспла- менение
Тания		керосине, %	Ο	Γ	г/с	г/с	
1	81.5	18.7					5 из 5
2	81.5	14					5 из 5
3	81.5	10					4 из 5
4	81.5	9					1 из 5
5	85.7	18.7					5 из 5
6	85.7	14					5 из 5
7	85.7	10					5 из 5
8	85.7	9					3 из 5
9	85.7	8]				0 из 5
10	93	18.7					5 из 5
11	93	14	6-10	4-8	14-65	10-30	5 из 5
12	93	10]				5 из 5
13	93	9					3 из 5
14	93	8]				1 из 5
15	93	7					0 из 5

Из приведенных данных следует, что надежное воспламенение при струйном смешении в цилиндрической камере, достигается при концентрации пирофорной добавки в керосине >9 % в атмосфере воздуха. Установлено, что увеличение концентрации гипергольной высокоактивной добавки выше 20% не целесообразно, поскольку это может привести к самовоспламенению горючего при контакте с воздухом, и ухудшению технологических и эксплуатационных свойств горючего из-за закоксовывания трубопроводов и форсунок оксидами алюминия и бора.



Рисунок 3. Схема смесительной головки и камеры двигателя

Новый технический результат состоит в том, что нами разработано и испытано новое гипергольное топливо токсичность, коррозионная активность и эффективность которого,

приближается к характеристикам традиционных, не самовоспламеняющихся ракетных топлив. Используемый высококонцентрированный пероксид водорода не токсичен, образующаяся при разложении парогазовая смесь состоит из экологически чистых компонентов: кислорода и перегретого водяного пара. ВПВ можно хранить при нормальных условиях в алюминиевых емкостях, широко используемых в ракетно-космической технике, допускается кратковременный контакт с материалами из нержавеющей стали [5,6].

Данная разработка имеет высокий потенциал для применения ракетно-космической технике, в системах ориентации космического аппарата, маршевых ЖРД для вывода большей массы полезной нагрузки на орбиту.

Литература:

1. Космонавтика: Энциклопедия / Гл. ред. В. П. Глушко...

2. А.А, Козлов, А.Г. Воробьев, И.Н. Боровик, Жидкостные ракетные двигатели малой тяги. /Москва, изд-во МАИ, 2013. – 208 с.

3. Цуцуран В. И., Петрухин Н. В., Гусев С. А. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив: Учеб. - М.: МО РФ, 1999. - 332 С.

4. Одрит Л., Огг Б. Химия гидразина = The Chemistry of Hydrazine. – М.: ИИЛ, 1954. — 238 с., ил.

5. Гусейнов Ш.Л., Косых В.А., Тандура Т.А., Ефимова Л.А., Арчакова Е.Н. Способ дополнительной стабилизации высококонцентрированного пероксида водорода для его хранения и транспортировки в емкостях из нержавеющей стали/ Химическая промышленность сегодня, №1 Москва 2016 с 7-12.

6. Косых В.А. Гусейнов Ш.Л. Ефимов Н.К. Новый катализатор разложения высококонцентрированного пероксида водорода многоразового действия // Химическая промышленность сегодня, №12 Москва 2015, с 7-13.

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ НИТРАМИНОВ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И БАЛЛИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПОРОХА

А.Н. Попенко, А.В. Сергиенко, Е.М. Попенко

Бийский технологический институт (филиал) Алт. ГТУ имени И.И. Ползунова, г. Бийск

Для повышения мощности нитроцеллюлозных порохов в их состав вводят бризантные BB – октоген и тетранитрозотетраазадекалин. Недостатком таких порохов является низкая скорость горения, а так же повышенная ее зависимость от давления и начальной температуры заряда. Для устранения этих недостатков в пороха вводят катализаторы горения – оксиды и соли меди, свинца, никеля совместно с сажей [1]. Однако это инертные вещества, снижающие силу пороха. В связи с этим, в настоящей работе были использованы в качестве каталитических добавок энергонасыщенные вещества – калиевая соль нитраминопропионитрила (К-НАПН) и медно-калиевая соль этилендинитрамина.

Целью работы являлся расчет термодинамических характеристик порохов, содержащих соли нитраминов, и экспериментальная оценка их каталитической эффективности.

В работе были поставлены и решены следующие задачи:

1) рассчитаны термодинамические характеристики порохов, содержащих смесь октогена и тетранитрозотетраазадекалина и каталитические добавки;

2) проведен анализ зависимости силы пороха и температуры горения от содержания и природы добавок;

3) проанализировано влияние содержания добавок на скорость горения опытных порохов и ее зависимость от начальной температуры заряда;

4) определено оптимальное содержание добавок, обеспечивающее высокий каталитический эффект при незначительном изменении силы пороха.

Расчетную оценку влияния солей на силу пороха и температуру его горения проводили на примере модельной рецептуры, включающей нитроцеллюлозу с 12% азота (К «Н»), нитроглицерин, октоген (Ок), тетранитрозотетраазадекалин (4-НА), индустриальное масло (ИМ), централит №2 (Ц№2), мел. Содержание компонентов приведено в таблице 1.

Содержание компонентов, % масс.									
K «H»	НГЦ	ИМ	Ц№2	Ок	4-HA	Мел			
33	33	1	1	10	20	2			

Таблица 1. Рецептура исходного пороха

Расчет проводили для рецептур, содержащих индивидуальные катализаторы, а также их смеси с сажей. Содержание индивидуальных катализаторов менялось от 0,5 до 3,0 % масс. Содержание комбинированного катализатора было равно 3 %. При этом соотношение «катализатор : сажа» менялось в пределах 2:1, 1:1, 1:2.

Соли К-НАПН и К[Сu-ЭДНА] содержат энергообогащенные функциональные группы и характеризуются уровнем энтальпии образования, приемлемым для их использования в энергетических композициях. Так, К-НАПН имеет положительную энтальпию образования (75 кДж/кг), а К[Cu-ЭДНА] – небольшую отрицательную энтальпию образования (- 326 кДж/кг). Для удобства проведения сравнительного анализа результаты термодинамических расчетов представлены графически (рисунки 1-4). При использовании индивидуальных солей сила пороха монотонно понижается с увеличением содержания добавок. Однако вследствие энергонасыщенности солей это снижение незначительно (таблица 2).

При использовании солей в смеси с сажей происходит более значительное снижение силы пороха (рисунки 1, 2, таблица 2).

Параметр	К-НАПН	К[Си-ЭДНА]	К-НАНПН +С	К[Си-ЭДНА] +С
Снижение силы пороха, $\Delta f_1, \%$	0,95	0,43	4,2	2,2

Таблица 2. Величина снижения силы пороха при введении катализаторов.

Данные в таблице 2 приведены при содержании индивидуальных катализаторов, равном 2%, в случае смеси «катализатор : сажа» их соотношение составляло 1:2.

На рисунках 1-4 шкала по оси абсцисс, показывающая содержание сажи, относится к зависимостям, полученным для комбинированной добавки «катализатор + сажа», общее содержание которого во всех опытах было равно 3%. Шкала, характеризующая содержание солей нитраминов относится к зависимостям полученным для порохов, содержащих индивидуальные катализаторы.



Рисунок 1 – Влияние добавок К-НАПН и К-НАПН + С на силу пороха



Рисунок 2 – Влияние добавок К[Си-ЭДНА] и К[Си-ЭДНА] + С на силу пороха

В случае смеси, содержащей 1% катализатора и 2% сажи, сила пороха снижается на 2...4.2 %. Аналогичное влияние добавки оказывают на температуру горения. Наблюдается незначительное снижение температуры горения в присутствии индивидуальных солей. Существенное снижение температуры происходит при введении смеси катализатора с сажей (рисунки 3, 4).



Рисунок 3 – Влияние добавок К-НАПН и К-НАПН + С на температуру горения пороха



Рисунок 4 – Влияние добавок К[Си-ЭДНА] и К[Си-ЭДНА] + С на температуру горения пороха

Таким образом, выбор химического состава и содержания каталитических добавок будет обусловлен конкретными задачами, которые нужно решить при проектировании пороховых зарядов. Если нужен малоградиентный порох с высокой скоростью горения и умеренным значением силы то целесообразно использовать смесь солей с сажей. Если требуется получить малоградиентный быстрогорящий порох при сохранении уровня энергетических характеристик, то целесообразно использовать соли нитраминов без сажи.

Для оценки каталитической эффективности добавок были изготовлены пороховые элементы в форме одноканальных трубок с бронированными торцами. Скорость горения опытных образцов определяли при сжигании в модельном ракетном двигателе в диапазоне давлений от 10 до 30 МПа и начальныхтемператур заряда ±50°С.

Результаты определения влияния добавок на скорость горения пороха приведены на рисунке 5 (а, б).



Рисунок 5 – Влияние добавок на скорость горения пороха при давлении 20МПа и начальной температуре заряда 25°С

Обе соли являются эффективными катализаторами и значительно повышают скорость горения опытных порохов. Из рисунков видно, что вначале, при увеличении содержания добавок от 0,5 до 2 %, каталитический эффект возрастает. Дальнейшее увеличение содержания добавок не обеспечивает заметного роста скорости горения. Как известно, сажа усиливает каталитическое действие добавок. На рисунке 56 приведены данные по скорости горения составов с комбинированной добавкой – катализатор + сажа. При этом соотношение «катализатор : сажа» менялось в пределах 2:1, 1:1, 1:2. Содержание смесевого катализатора было равно 3%... Добавки с сажей характеризуются большей каталитической эффективностью по сравнению с индивидуальными солями.

Наибольшее увеличение скорости горения получено в случае добавки, содержащей 2% соли нитрамина и 1% сажи. Таким образом из приведенных данных следует:

 – соли нитраминов являются эффективными катализаторами порохов, содержащих смесь тетранитрозотетраазадекалина и октогена;

 нецелесообразно увеличивать содержание солей нитраминов свыше двух процентов;

в присутствии сажи каталитический эффект возрастает;

 увеличение содержания сажи в составе катализатора свыше одного процента не дает существенного прироста скорости

Влияние каталитических добавок на показатель степени v в законе скорости горения u=A·p v и на температурный коэффициент скорости горения $\beta_{\pm 50}$ показано в таблицах 3 и 4.

	катализатор							
показатель	К-НАПН, содержание, % масс.			К[Си-ЭДНА], содержание, % масс				
	1	2	3	1	2	3		
Δν, %	-34	-37	-30	-20	-28,6	-24,3		
$\beta_{\pm 50}^{*}, \%$	-61	-62	-72	-67	-41	-62		
К* при 25°С	1,6	1,7	1,9	1,5	1,7	1,6		

Таблица 3. Влияние индивидуальных катализаторов на характеристики горения пороха

Примечание:* – приведены для давления 10МПа.

Таблица 4. Влияние смесей «катализатор : сажа» в соотношении 2:1 на характеристики горения пороха при общем содержании добавки, равном 3%.

	катал	изатор
показатель	К-НАПН+С	К[Си-ЭДНА]+С
Δν, %	-46	-30
$\beta_{\pm 50}^{*}, \%$	-67	-50
К* при 25°С	2,0	1,8

Примечание:* – приведены для давления 10МПа.

Значения Δv , $\Delta \beta + -_{50}$ и коэффициентов катализа К рассчитаны по формулам:

$$K = \frac{u_{\text{xcm}}}{u_0}; \Delta v = \frac{v_{\text{xcm}} - v_0}{v_0} \cdot 100, \%; \Delta \beta_{\pm 50} = \frac{\beta_{\text{xcm}} - \beta_0}{\beta_0} \cdot 100, \%,$$

где $u_{\text{кат}}$, u_0 – скорости горения состава с катализатором и базового состава без добавок; $v_{\text{кат}}$, v_0 – показатель степени в законе скорости горения состава с катализатором и базового состава; $\beta_{\text{кат}}$, β_0 – температурный коэффициент состава с катализатором и базового состава.

Результаты экспериментов показывают, что соли нитраминов и их смеси с сажей значительно снижают зависимость скорости горения от давления и начальной температуры заряда.

В присутствии К[Сu-ЭДHA] и ее смесей с сажей показатель степени v снижается на 20 - 30%, коэффициент $\beta_{\pm 50}$ снижается на 41 - 67%. При введении в порох соли К-НАПН и ее смесей с сажей происходит снижение v на 30 - 46%, коэффициент $\beta_{\pm 50}$ снижается на 61 - 72%.

Выводы

1) Рассчитаны сила и температура горения порохов, содержащих смесь октогена и тетранитрозотетраазадекалина и каталитические добавки – соли нитраминов и сажи.

2) Установлено, что калиевая соль нитраминопропионитрила и медно-калиевая соль этилендинитрамина незначительно снижают силу пороха (на 0,43...0,95 %) и температуру горения (на 3...52 K).

3) При использовании смесей катализаторов с сажей происходит заметное снижение силы пороха (на 2...4,2 %) и температуры горения (на 169...192 К).

4) Проведен анализ влияния химического состава и содержания катализаторов на скорость горения. Показано, что при повышении содержания солей нитраминов до двух процентов каталитический эффект увеличивается.

5) Установлено, что добавка сажи усиливает каталитическое действие солей нитраминов.

6) При введении в порох солей К-НАПН и К[Си-ЭДНА], а также их смесей с сажей, барический коэффициент v снижается на 20 – 30%, температурный коэффициент скорости горения уменьшается на 60 – 72%.

Литература:

1. Зенин, А. А. К механизму катализа в волнах горения современных баллиститных порохов / А. А. Зенин, С. В. Финяков, Н. Г. Ибрагимов, Е. К. Афиатуллов // Физика горения и взрыва. – 1999г. – Т.35. – №5. – С.75–85.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИЕ СПЛАВЫ. СТРУКТУРА, ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА

Н.И. Косова^{1,2,3}, Л.А. Казанцева¹, А.С. Сачкова⁴, В.И. Сачков^{1,4}, И.А. Курзина¹

¹Национальный Исследовательский Томский государственный университет, г. Томск ²Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа – филиал Федерального научного центра агробиотехнологий Российской академии наук (СибНИИСХиТ – филиал СФНЦА РАН), г. Томск

³Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, г. Тамбов ⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

5Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

Титан и его сплавы применяются в промышленности благодаря таким их свойствам, как малый удельный вес, высокая удельная прочность, коррозионная стойкость и жаропрочность. Алюминий – основной легирующий элемент для титана, который повышает температуру аллотропического превращения титана. Система Ti-Al является базисной при создании многих титановых сплавов промышленного применения, обладают целым рядом ценных свойств, в частности повышенными прочностными характеристиками в сочетании с низкой плотностью, а также высокой жаростойкостью и склонностью к пассивации. Благодаря этим свойствам такие сплавы широко применяются в аэрокосмической, химической и нефтехимической промышленности.

В настоящее время в России отсутствует производство сплава этого класса. Современные методы производства бинарных и многокомпонентных сплавов основываются на технологиях плавки (индукционной, электродуговой или электронно-лучевой), либо порошковой металлургии. Каждое из этих направлений характеризуется заметной трудоемкостью и аппаратурными сложностями (применение глубокого вакуума и создание инертной среды при высоких температурах, продолжительность и многократность процессов и др.). Методы порошковой металлургии характеризуются особой длительностью, поскольку скорость взаимодействия металлов в исходных смесях в основном определяется скоростями диффузии в твердом состоянии. Специфические сложности получения качественных сплавов связаны также с наличием на поверхностях частиц тугоплавких металлов плотной пассивирующей пленки, препятствующей процессам взаимной диффузии. В этой связи поиск новых эффективных методов получения бинарных и многокомпонентных сплавов с заданными физико-техническими свойствами является актуальным в современном материаловедении.

Целью работы является разработка метода синтеза композиционных сплавов системы Ti-Al, содержащих интерметаллиды, при вариации содержания Ti и Al с добавками редких и редкоземельных металлов. Предлагается новая технология, которая позволит получать высокопрочные, градиентные по свойствам сплавы. Предлагаемая технология позволит вводить редкие и редкоземельные металлы в сплав еще на начальном этапе, путем прессования исходных гидридов металлов. Таким способом можно получать многослойные сплавы, лигатуры и интерметаллидные соединений переходных (редкоземельных) металлов, образующих гидриды и изделий из них, работающих при температурах до 800 °C, в частности лопаток газотурбинных двигателей, клапанов моторов, вентиляторов для горячих газов.

РАЗРАБОТКА НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ОСНОВ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ СУШКИ АМИКСИНА В ВАКУУМ-ПУЛЬСИРУЮЩЕМ СЛОЕ

Д.Б. Иванова, М.С. Василишин, А.А. Кухленко, О.С. Иванов, С.Е. Орлов, А.Г. Карпов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск e-mail: ivanovadasha84@mail.ru

Расширение номенклатуры выпуска лекарственных препаратов неразрывно связано с совершенствованием отдельных стадий их производства и, в частности, сушки. Известно, что подавляющее большинство субстанций фармацевтических препаратов является высоковлажными тонкодисперсными материалами, обладающими значительными силами адгезионно-когезионного взаимодействия. Отмеченные обстоятельства вызывают определённые трудности при их тепловой обработке в установках с псевдоожиженным (кипящим) слоем. Применение для этих целей техники пульсирующего (импульсного) слоя устраняет недостатки, свойственные псевдоожиженному слою, позволяет достичь гидродинамической стабилизации процесса и значительно сократить его продолжительность [1].

Нашими исследованиями в рамках настоящей работы установлены основные гидродинамические закономерности поведения пульсирующего слоя амиксина (тилорона). Показано, что для него во всём исследованном диапазоне частот пульсации (f=1–7 Гц) характерен поршневой режим псевдоожижения, при котором слой совершает вынужденные колебания как единое целое, без значительного перемещения отдельных частиц друг относительно друга. При сушке в таком режиме материал склонен к агломерации, что снижает его качество, а сам процесс становится неустойчивым и его продолжительность возрастает.

Устранение отмеченных недостатков может быть достигнуто за счёт того, что импульсное псевдоожижение тилорона происходит в результате периодического вакуумирования рабочей камеры сушилки, а тепло, необходимое для удаления влаги, подводится к материалу кондуктивно через греющие стенки. При этом в слое возникает волна давления, эффективно перемешивающая материал, а создающееся над слоем понижение давления интенсифицирует процесс удаления влаги. При этом исключается возможность перегрева тилорона и обеспечивается высокое качество фармакопейного продукта.

В этой связи разработка научно-технических основ перспективной технологии сушки субстанции тилорона представляется актуальной задачей.

Нами исследовано влияние режимных параметров обработки на кинетику нагрева и сушки тилорона в установке с вакуум-пульсирующим слоем. На рисунке 1 показана схема лабораторной установки.

В состав установки входит аппарат для сушки 1, имеющий цилиндро-коническую рабочую камеру, снабжённую рубашкой для обогрева. Диаметр газоподводящего патрубка d=0,01 м, внутренний диаметр цилиндрической части D=0,04 м при общей высоте камеры H=0,32 м. Рабочая камера выполнена из кварцевого стекла и снабжена газораспределительным устройством в виде сетки из нержавеющей стали с размером ячейки 25·10⁻⁶ м.



1 – аппарат для сушки; 2 – циклон; 3 – водоструйный насос; 4 – насос-дозатор Рисунок 1 – Схема лабораторной установки

Очистка воздуха от пыли тилорона производилась в циклоне 2, также выполненном из кварцевого стекла. Обогрев стенок рабочей камеры осуществлялся горячей водой, подаваемой от термостата. Разрежение в аппарате поддерживалось водоструйным насосом 3. Периодическое открывание канала для подачи воздуха в рабочую камеру производилось при помощи плунжера насос-дозатора 4.

Ввиду ограниченного количества исходного материала, разовая загрузка рабочей камеры не превышала 0,018–0,02 кг. В экспериментах использовался тилорон, выпускаемый опытным производством ИПХЭТ СО РАН в соответствии с ФСП 42–9469–08. Исходная влажность продукта (изопропиловый спирт + вода) составляла 6–7 % масс., а конечная – не более 0,5 % масс.

В ходе процесса из рабочей камеры отбирали пробы продукта и анализировали их влажность по методу сушки до постоянного веса. Температуру в слое тилорона определяли при помощи термопары в комплекте с потенциометром КСП. Кроме того, фиксировали температуру горячей воды на входе в рубашку сушилки и на выходе из неё.

Исследовали влияние частоты вакуумирования рабочей камеры, температуры греющей стенки и величины давления над слоем на кинетику нагрева и сушки тилорона.

Изменение частоты вакуумирования в диапазоне от 0,5 до 2 Гц не выявило существенного влияния этого фактора на кинетику процесса, хотя при прохождении импульсов давления через слой материала наблюдалось его полное перемешивание. Поршневого режима псевдоожижения не отмечалось. В то же время, увеличение температуры греющей стенки с 70 °С до 90 °С (рисунок 2) приводило к сокращению длительности процесса на 25 %. Наблюдаемое в эксперименте сокращение длительности сушки объясняется, прежде всего, увеличением коэффициента диффузии влаги в материале с ростом температуры.



 − t_{CT}=70 °C; 0 − t_{CT}=90 °C; f=0,5 Гц; Р_{СЛ}=300 Па Рисунок 2 – Кинетика нагрева и сушки тилорона

Определённый вклад в интенсификацию процесса вносит и периодическое понижение давления в газоотводящем тракте установки, за счёт чего увеличивается эффективная разность парциальных давлений пара над поверхностью тилорона и в окружающей среде.



Увеличение остаточного давления над слоем обрабатываемого материала (рисунок 3) с 300 до 450 Па увеличивало продолжительность его сушки и способствовало снижению уноса из рабочей камеры.

Изучено влияние частоты вакуумирования рабочей камеры сушилки и величины давления над слоем на коэффициент теплоотдачи от греющей стенки к вакуум-пульсирующему слою тилорона. Высота плотного слоя в экспериментах составляла H_{сл}=0,07 м. Скорость воздуха в пересчёте на свободное сечение рабочей камеры изменялась в диапазоне w=0,01–0,025 м/с при частоте пульсации f=0,5–2,0 Гц. Температуру греющей стенки t_{ст} поддерживали равной 90 °C. Температуру слоя измеряли термопарой в комплекте с потенциометром КСП. Тепловой поток от греющей стенки фиксировали датчиком измерителя плотности теплового потока ИПП–2. Коэффициенты теплоотдачи от греющей стенки к вакуум-пульсирующему слою тилорона определяли по методике, изложенной в [2].

Как показали эксперименты (рисунок 4), в исследованном диапазоне изменения частоты вакуумирования и скорости воздуха при фиксированном уровне давления над слоем, коэффициенты теплоотдачи от греющей стенки к слою продукта практически не изменяются или изменяются незначительно.



В то же время, понижение давления над слоем продукта с 450 до 300 Па увеличивает средние значения α_{crr} на 7–8 %.

Объективная информация по теплофизическим характеристикам тилорона необходима для выполнения обоснованных расчётов сушильного оборудования. В ходе выполнения исследований определены численные значения теплоёмкости продукта и коэффициента теплопроводности в диапазоне температур от минус 75 °C до плюс 75°C.

Измерение теплоёмкости материала проводили с использованием прибора ИП–С–400 (Россия, завод «Эталон»). Скорость нагрева образца составляла 2,5 °С/мин. Воздушно-сухой материал помещался в измерительную кювету цилиндрической формы, внутренним диаметром 15·10⁻³ м и высотой 1·10⁻² м. Образец предварительно уплотнялся, после чего ячейку охлаждали до температуры минус 125 °С жидким азотом и далее равномерно нагревали до максимальной температуры.

Измерение коэффициента теплопроводности тилорона проводили с использованием прибора ИТ–λ–400 (Россия, завод «Эталон»). Скорость нагрева образца составляла 2,5 °С/мин. Исследуемый материал помещался во фторопластовую ячейку внутренним диаметром 14,5·10⁻³ м и высотой 5·10⁻³ м, которая располагалась между рабочими цилиндрами прибора. Образец предварительно уплотнялся. Измерительную ячейку охлаждали до температуры минус 125 °С, после чего равномерно нагревали до максимальной температуры.

В таблице 1 представлена зависимость теплоёмкости тилорона от температуры образца.

T f 1 D	••	_
	Γ ΤΑΠΠΛΑΝΙΚΛΛΤΙΙ ΤΙΙΠΛΌΛΙΙΟ	OT TANTABATUBI I ADBADIA
		гот температуры ооразна
- would be out the time of		i ei i einiepai jpbi eepaeda

Температура t, °С	-75	-50	-25	0	+25	+50	+75
Теплоёмкость С _р , кДж/кг∙К	1,018	1,190	1,282	1,371	1,409	1,498	1,504

Полученные данные свидетельствуют о монотонном увеличении теплоёмкости тилорона в исследованном температурном диапазоном.

В таблице 2 представлена зависимость коэффициента теплопроводности тилорона от температуры образца.

Температура t, °С	-75	-50	-25	0	+25	+50	+75
Коэффициент теплопроводности λ, Βτ/м·К	0,170	0,166	0,162	0,153	0,151	0,150	0,144

Таблица 2. Зависимость коэффициента теплопроводности тилорона от температуры образца

Как следует из представленных данных, в исследованном диапазоне температур имеет место незначительное уменьшение коэффициента теплопроводности материала. Инструментальная погрешность измерения теплоёмкости и теплопроводности тилорона не превышала ±10 %.

Таким образом, применение вакуум-пульсирующего слоя для сушки тилорона позволяет интенсифицировать процесс за счёт импульсного понижения давления в рабочей камере аппарата, обеспечив при этом приемлемый уровень перемешивания материала и получать фармакопейный продукт требуемого качества.

Литература

1. Айнштейн, В.Г. Псевдоожижение / В.Г. Айнштейн, А.П. Баскаков, Б.В. Берг и др. – М.: Химия, 1991. – 398 с.

2. Забродский, С.С. Гидродинамика и теплообмен в псевдоожиженном (кипящем) слое / С.С. Забродский. – М. – Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 488 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОАГУЛЯЦИИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ПОТОКЕ

М.Ю. Степкина, О.Б. Кудряшова, Е.В. Муравлев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

Частицы любого вещества при соприкосновении имеют свойство слипаться или сливаться, тем самым делая аэрозоль более грубым, образуя агрегаты в виде хлопьев. На осаждение таких частиц оказывает существенное влияние их коагуляция. Природой этих процессов давно занимаются в исследованиях Р. Уайтлоу-Грея, А. Эйнщтейна, М. Смолуховского, П. Ланжевена, С. Чандрасекара и др.

Механизмы коагуляции весьма различны, к ним можно отнести: броуновское движение, диффузию, инерционное осаждение, турбулентность, гравитационное осаждение, электростатическую коагуляцию и т.д. [1-3]. Броуновская коагуляция обусловлена осаждением мелких частиц на более крупных за счет столкновений этих частиц в процессе броуновского движения. Конвективная коагуляция будет наблюдаться при одновременном действии броуновской диффузии и конвективном переносе частиц воздушным потоком. Для крупной капли существенное влияние будет оказывать сила инерции. При этом возможны два типа движения: докритическое, когда поведение мелких частиц аналогично движению воздушных и они обтекают поверхность крупной частицы, и сверхкритическое, когда влияние инерции велико и траектория движения мелких частиц пересекает крупные, осаждаясь на них. При сверхкритическом режиме наблюдается инерционное осаждение. Гравитационная коагуляция имеет место, если речь идет о падающих частицах, сравнимых по размеру. Турбулентность способна приводить к пульсациям, при которых происходит переброс частиц из области дальнодействующих сил взаимного отталкивания в область, где действуют силы взаимного притяжения. Если в среде температура неоднородна при размерах частиц, меньше или сравнимых с неоднородностями, возникает термофоретическая сила, пропорциональная градиенту температуры и действующая в направлении ее уменьшения. В среде с неоднородным парциальным давлением, возникает сила, пропорциональная градиенту парциального давления в направлении уменьшения парциального давления – диффузиофорез.

Особый интерес представляет взаимодействие частиц, при котором действуют силы взаимного притяжения разноименно заряженных частиц или между нейтральными, не несущими электрического заряда, частицами и частицами с зарядом любого знака – электростатическая коагуляция.

Факторы, влияющие на процесс коагуляции, можно разделить на две группы: первые влияют на вероятность столкновения между частицами (размер, распределение частиц по размерам и распределение электрического зарядов частиц, температура и давление газа), ко вторым относят форму, структуру частиц и их адсорбционные свойства. Факторы второй группы определяют, слипнутся или диффундируют столкнувшиеся частицы [4].

Анализируя значения экспериментальных констант (таблица 1) для различных типов аэрозолей при нормальных условиях исследования, можно отметить, что процесс коагуляции незначительно зависит от природы вещества [5]. Чем больше значения константы коагуляции (таблица 1), чем выше скорость осаждения взвешенных частиц в измерительном объеме.

Вещество	Константа коагуляции*10 ⁹ , см ³ /с
Хлорид аммония	0,6
Оксид железа	0,66
Оксид магния	0,83
Оксид кадмия	0,8
Стеариновая кислота	0,51

Таблиц	a 1 -	- Значения	коэффициента	а коагуляции	для	различных	веществ
			1 1	2		1	

Электростатическая коагуляция является перспективным направлением исследований, поскольку известно, что частицы, имеющие противоположные заряды, коагулируют быстрее, чем частицы без заряда. Однако нейтральные частицы при этом имеют выше скорость коагуляции, нежели униполярно заряженные. К тому же необходимо рассматривать электростатическую коагуляцию в совокупности с действием гравитационных, гидродинамических сил и броуновского движения частиц. Эффект коагуляции частиц в электрических полях наиболее часто проявляется при заряжении частиц с малым (до 10 Ом·м) и большим (более 20 Ом·м) удельным сопротивлением частиц [6].

Для проверки вышеизложенных теоретических выводов требовалось провести экспериментальные исследования воздействия заряженных мелкодисперсных порошков с нейтральными жидкофазными и твердофазными аэрозольными средами. На практике отследить возникновение и скорость изменения коагуляционных процессов можно, используя лазерный измерительный комплекс ЛИД-2М [7].

Экспериментальные исследования проводятся в измерительной камере объемом 1 м³. Внутри и за пределами камеры установлены (рисунок 1): устройства создания заряженных частиц (1), нейтрального твердофазного (2) и жидкофазного аэрозольного облака (3), оптический комплекс контроля дисперсности и концентрации частиц аэрозоля внутри камеры во времени. Создание заряда на частицах реализуется с помощью электростатического распылителя. Данный прибор содержит генератор высокого напряжения для вырабатывания напряжения до 70кВ с целью получения заряженного порошкообразного материала на выходе устройства [8]. Для создания жидкофазного аэрозольного облака в измерительном объеме камеры используется ударно-волновой метод. Ударно-волновой распылитель позволяет за несколько секунд создать в объеме камеры облако мелкодисперсного аэрозоля [9-12].



Рисунок 1 – Схематичное расположение приборов и устройств измерительной экспериментальной камеры с факелами электростатического (1), пневматического (2) и ударно-волнового (3) распыла

Результаты экспериментальных исследований по взаимодействию заряженных частиц порошка с жидкофазным аэрозолем глицерина представлены на рисунке 2.



Рисунок 2 – Изменения средне-объемно поверхностного диаметра $D_{_{32}}(a)$ и относительной концентрации $C_{_m}(b)$ от времени для талька (1), псевдобемита (2), оксид алюминия (3) при взаимодействии с частицами аэрозоля раствора глицерина

Анализируя рисунок 2, можно заметить, что значения D_{32} в процессе эксперимента имеют отклонения от начального размера D_{32} распыляемого твердофазного порошка после 60 с, пик относительной концентрации для исследуемых веществ происходит на 80 с. Таким образом, характер изменения кривой средне-объемно поверхностного диаметра и относительной концентрации носят идентичный характер. Следовательно, коагуляционные процессы не так зависимы от физико-химических параметров распыляемых заряженных частиц, что подтверждает ранее представленные выводы теоретического исследования.

При проведении следующей серии экспериментов по взаимодействию нейтральных (не заряженных) частиц с заряженными частицами твердофазных порошков. На практике коагуляцию таких частиц можно использовать в задачах сорбции частиц загрязняющего вещества на частицах сорбента. В качестве исследуемых веществ использовано: моделирующее загрязняющее вещество – метиленовый синий, а также известный сорбент – оксид алюминия. Пневматическим способом распределено в пространстве измерительной камеры 1,2 г метиленового синего в течении 10 с и через 10 с электростатически распылено 20 г оксид алюминия в течении 30 с. Результат исследования представлен на рисунке 3.



Рисунок 3 – Изменения средне-объемно поверхностного диаметра D₃₂(a) и относительной концентрации C_m (б) от времени для нейтральных частиц аэрозоля метиленового синего и заряженных частиц оксида алюминия

В результате анализа рисунка 3,а видно, что метиленовый синий, распределённый в измерительном объеме камеры, в первые 30 с регистрации процесса имеет высокую дисперсность $D_{32} \approx 5$ мкм; после электростатического распыления сорбента в районе 50 с происходит увеличения размера частиц в камере до значений, соответствующих оксиду алюминия; уже после 60 с образуется резкий скачок – до $D_{32} \approx 40$ мкм – обусловленный электростатической коагуляцией. Такой же скачок после 60 с наблюдается и для относительной концентрации аэрозоля (рисунок 3,6), обусловленный нахождением большого числа крупных частиц в камере. Однако уже после 150 с концентрация частиц в камере стремиться к нулевому значению – из-за гравитационного осаждения. Процесс осаждения частиц длился приблизительно 120 с, таким образом, произошло значительное ускорение процессов осаждения за счет введения заряженных частиц, по сравнению с результатами проведенных ранее опытов [13].

Таким образом, электростатическая коагуляция вносит значительный вклад в ускорение процессов осаждения твердофазных и жидкофазных аэрозолей. Динамические характеристики процесса от физико-химических свойств распыляемых конденсированных сред зависят незначительно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант мол_а 16-38-00581).

1. Волощук В.М. Кинематическая теория коагуляции. Гидрометеоиздат, 1984.

2. Волощук В.М., Седунов Ю.С. Процессы коагуляции в дисперсных системах, Гидрометеоиздат, 1975.

3. Грин Х., Лейн В. Аэрозоли – пыли, дымы и туманы, Химия, 1969.

4. Физика атмосферных аэрозольных систем: учебное пособие Довгалюк Ю.А., Ивлев Л.С., Санкт Петербург, 1999 г.

5. Панасенко А.И. Технология очистки от аэрозолей учебное пособие, Донецк, 2008.

6. Санаев Ю.И. Обеспыливание газов электрофильтрами, Семибратово «Кондор-Эко», 2009.

7. Akhmadeev I.R. et all. Remote optical diagnostics of nonstationary aerosol media in a wide range of particle sizes. In book: Photodetectors. Rijeka, Croatia: InTech, 2012. – Pp. 341-364.

8. Степкина М.Ю., Кудряшова О.Б., Муравлев Е.В. Использование электрического поля для очистки поверхностей // Ползуновский вестник. – 2015 г. – № 4, Т 2. – С. 95-100.

9. Несветайлов Г. А., Серебряков Е. А. Теория и практика электрогидравлического эффекта. – Минск: Наука и техника, 1966.

10. Кудряшова О.Б., Ворожцов Б.И., Муравлев Е.В., Ишматов А.Н., Павленко А.А. Ударно-волновая генерация высокодисперсных жидкокапельных аэрозолей // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4, Т 1. – С. 95-100.

11. Ворожцов Б.И., Кудряшова О.Б., Павленко А.А. Физико-математическое моделирование ударно-волновой генерации жидкокапельных аэрозолей в конструкции центробежной форсунки // Известия вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 12/2. – С. 102-108.

12. Коровина Н.В., Кудряшова О.Б., Антонникова А.А., Ворожцов Б.И. Распыление жидкости при импульсном воздействии // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 9/3. – С. 169-172.

13. Степкина М.Ю., Кудряшова О.Б. Управление процессом осаждения конденсируемой фазы с использованием электрического поля // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326, № 5. – С. 28-37.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЛАКОВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ ВЭМ

Е.В. Муравлев, Н.В. Коровина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск e-mail: evvimv@gmail.com

Высокоэнергетические материалы (ВЭМ) нашли широкое применение в различных областях науки и техники (горное дело, авиация, промышленность и т. д.) [1]. Однако, при их использовании образуются газы (продукты сгорания ПС), оказывающие вредное воздействие на организм человека. При размере частиц ПС менее 5 мкм они легко попадают в легкие и могут вызвать отравление.

Поэтому возникает необходимость в проведении исследований процессов изготовления, использования и утилизации ВЭМ. К сожалению, химический состав продуктов сгорания зависит от типа ВЭМ и зачастую не поддается контролю. Но есть возможность контролировать облако продуктов сгорания с помощью методик измерения геометрических, тепловых и дисперсных характеристик, а также измерения скоростей распространения фронта облаков ПС [2]. Исследование работы крупногабаритных генераторов затруднено большой стоимостью и временем подготовки экспериментов вследствие чего необходима отработка методик и аппаратуры на модельных малогабаритных устройствах.

Процессы, в которых используются ВЭМ, зачастую, характеризуются большими скоростями. Поэтому их исследование требует специфического и дорогостоящего оборудования.

Для проведения исследований был разработан и изготовлен специализированный экспериментальный измерительный стенд, структурная схема которого представлена на рис.1

Для регистрации геометрических параметров выбрана скоростная камера VideoScan/C/G4 со скоростью записи от 500 до 10000 кадров в секунду и экспозицией от 2 мкс до 50 мс.

Для исследования тепловых полей облаков ПС использовался бесконтактный метод регистрации тепловизором ThermoPro TP8 с диапазоном измерения от -20 до 800 градусов Цельсия. и частотой кадров 50 Гц.

Регистрация дисперсных характеристик облака ПС производилась установкой ЛИД2 [3, 4].

В ходе работы проведена серия постановочных экспериментов с использованием разработанного стенда. Схема генератора, в который закладывалось ВЭМ, приведена на рисунке 2.



Рис. 1 – Схема стенда

1 - лазер; 2 – измерительный объем; 3 – генератор; 4 – пульт запуска; 5 – видеокамера; 6 - линейка фотодиодов; 7 – KWS; 8 – тепловизор; 9 - APM



Рис. 2 – схема генератора соплового типа

На рисунке 3 представлены кадры видеосъемки сжигания состава №2. Время регистрации порядка 0.15 секунды.

На рисунке 4 приведены кадры тепловизионной съемки



t := •0.05 •сек¶ t = •0.025 сек¶ t-=-0.075 cek¶

Рис. 3 - Видеосъемка сжигания состава №2



Рис. 4 – Тепловизионная съемка состава №2

После проведения экспериментов, полученные результаты обрабатывались следующим образом:

С видеосъемки облака ПС были сняты геометрические размеры облака и с помощью масштабного коэффициента определены реальные размеры облака ПС.

Обработанные данные показаны в зависимости: объем облака ПС – время (рисунок 5) и скорость распространения фронта ПС – время (рисунок 6). Для тепловизионной съемки фиксировалась максимальная температура облака ПС в различные моменты времени. Обработанные данные показаны в зависимости: максимальная температура облака ПС – время (рисунок 7).

С помощью уравнения состояния рассчитано давление (рисунок 8)

При исследовании дисперсного состава облака ПС производилась обработка сигналов фотодатчиков через промежуток времени 1.5 секунд. Полученные данные представлены на рисунке 9.



Рис. 5 - Зависимость объема облаков от времени



Рис. 6 -Зависимость скорости распространения фронта облаков от времени


Рис. 7 - Зависимость максимальной температуры облаков от времени





Рисунок 9 - Счетная и массовая функции распределения частиц

Из графиков видно, что за кривая объема за время эксперимента увеличивается более чем в 3 раза. Кривая скорости имеет параболический характер, образование и рост облака

происходят в момент взрыва, и в дальнейшем скорость распространения фронта облака ПС весьма и практически не меняется. Максимальная температура в момент взрыва увеличивается почти в 10 раз и практически мгновенно становится равной температуре окружающей среды.

Выводы:

- Таким образом, представленный метод позволяет определять характеристики облаков ПС, полученные при срабатывании различных ВЭМ в генераторах, что может использоваться для оценки влияния ПС ВЭМ на организм человека.
- Определены начальные скорости облаков ПС и зависимости изменения скоростей во время развития облака.
- Показано значительное (в 2 раза) снижение скоростей распространения фронта облака ПС за незначительный (0.1 с) промежуток времени для быстрогорящих составов (1 и 2) и медленное (за 2 с) для медленно горящих.

Литература:

1. Дубнов Л. В., Бахаревич Н. С., Романов А. И. Промышленные взрывчатые вещества. М.: Недра, 1988.- 358 с.

2. Грин Х, Лейн В. Аэрозоли-пыли, дымки, туманы. Л.: Химия, 1969.- 428 с.

3. Беляев С.П., Никифорова Н.К., Смаров В.В., Щелов Г.И. Оптико-электронные методы изучения аэрозолей. М.: Энергоиздат, 1981.– 231 с.

4. Голубев А.Г., Ягодкин В.И. Оптические методы измерения дисперсности аэрозолей / Труды ЦИАМ, 1978. № 828.– С. 1–21.

ИМПУЛЬСНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ ПОРОШКОВ В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

Н.В. Коровина¹, И.К. Жарова²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск ²Томский государственный университет, г. Томск

В связи с развитием химических технологий и опасностью выбросов вредных и токсичных газов в процессе производства или вследствие аварийных ситуаций техногенного характера актуальной является задача быстрой и эффективной нейтрализации токсикантов. Наиболее распространенный способ нейтрализации токсичных веществ – их сорбция с помощью фильтров, содержащих сорбенты. При этом загрязненный воздух должен быть полностью пропущен через такие фильтры, что не всегда технически осуществимо в условиях конкретного производства.

Более перспективным является другой способ очистки воздуха от токсичных газов – адсорбция с помощью нанодисперсных аэрозолей, распыленных в загрязненном помещении. Посредством адсорбции принципиально возможно извлечь из выбросов любой загрязнитель в широком диапазоне концентраций. Определяющим фактором эффективности нейтрализации токсиканта является высокая дисперсность распыленных аэрозолей, поскольку скорость адсорбции возрастает вследствие увеличения удельномассовой поверхности частиц сорбента. Следует отметить, что в последние годы созданы сорбенты с использованием наночастиц с сильно развитой удельной поверхностью и высокими сорбционными свойствами, например, сорбент на основе гидроксида алюминия – псевдобемита, представляющий собой рыхло связанные пористые агрегаты.

В реальных условиях эффективное использование порошков, обладающих высокой сорбционной активностью, для дегазации замкнутых помещений или дезактивации поверхностей зависит от применяемого способа распыливания и реализующего его технического устройства.

Анализ научно-технической и патентной информации показал, что в настоящее время отсутствуют методы скоростного создания высокодисперсного однородного порошкового аэрозоля, что требует ряд практических приложений. Основной принцип распыления в существующих конструкциях распылительных устройств заключается в пропускании потока воздуха через объем, содержащий порошок. Дополнительно используют вибрацию, перемешивание, акустические колебания, электризацию, предварительную обработку порошка гидрофобными составами для снижения агрегации частиц. Генерируемые таким образом аэрозоли не отвечают требованию постоянства концентрации и дисперсности, только дополнительные устройства (постоянный контроль параметров и управление непрерывной подачей порошка) позволяют удерживать характеристики аэрозоля в течение определённого периода времени.

Уровень физико-математического моделирования процессов распыла твердых порошкообразных материалов не позволяет в настоящее время проводить конструирование эффективных распылителей без привлечения значительного количества поисковых экспериментальных исследований.

Перечисленные выше обстоятельства обуславливают применение импульсных ударно-волновых (взрывных) методов распыления порошков.

В случае взрывного диспергирования порошков происходит их разрыхление, псевдоожижение: ударная волна приводит порошки в состояние рыхлой структуры, связанное с откольными явлениями. Разрыхление порошков ударной волной препятствует их агрегированию, наличие газообразных продуктов сгорания заряда ВЭМ способствует эффективному и полному истечению порошка, более того, ударная волна может дополнительно раздробить частицы на более мелкие фрагменты, а значит, в некоторых случаях в аэрозоле следует ожидать дисперсность твердого вещества менее исходной. Наличие мембраны и воздушной прослойки в верхней части конструкции ударно-волнового распылителя (рисунок 1.1) способствует созданию условий для разрыхления, поскольку при отражении ударной волны от верхней границы раздела «порошок – воздух» формируется волна разрежения, что также исключает выброс порошка в виде единого массива и обеспечивает постепенность и полноту истечения.

Однако применение таких методов создания аэрозоля приводит к воздействию на распыливаемый материал, находящийся в камере генератора, высокой температуры в течение очень короткого промежутка времени. Этот нагрев для большинства материалов снимается резким охлаждением при выбросе материала из камеры за счёт его расширения. Измерение температуры потока распыливаемого материала на выходе из генератора показало, что материал при распылении не нагрет. Температура частиц облака аэрозоля практически равна температуре окружающей среды. Однако за время воздействия на материал в камере генератора ударной волны, а также горячих газов с первоначальной температурой ~ 2250 К частицы порошка, особенно с низкой температурой плавления, могут агрегировать, а также частично разлагаться. Это необходимо учитывать при разработке распылителей для конкретных приложений.



Рисунок 1.1 - Схема ударно-волнового распылителя: 1 – корпус, 2 – камера с пиротехническим зарядом, 3 – порошок, 4 – ограничивающие мембраны, 5 – ограничители, 6 – сопло, 7 – поток порошка

Для исследования процессов распыления порошкообразных материалов проведены постановочные эксперименты с применением порошков неорганических веществ: оксид кремния (SiO2), мел, алюминий (АСД-6), карбамид.

Исходные порошки SiO₂ и мела имели размеры, определенные ситовым методом: 63-100 мкм; для порошка алюминия АСД-6 паспортное значение среднемассового диаметра частиц D_{43} равно 8,3 мкм. Масса порошков составляла 1 г. Средний диаметр частиц молотого карбамида D_{43} составил 40 мкм. Масса порошка – 0,5 г.

Результаты измерений размеров частиц в облаке аэрозоля, выполненные с использованием лазерной установки ЛИД-2М, приведены в таблице 1.

Диспергируемое вещество	D ₄₃ , мкм начальное	D ₄₃ , мкм конечное, ЛИД-2М
мел	63-100 (сито)	
SiO ₂	63-100 (сито)	16,5
АСД-6	8,3	7,45
карбамид	40	6,97

Таблица 1 Результаты измерения размеров частиц

Для карбамида массовая доля частиц в облаке, измеренная с помощью ЛИД-2М, составила: до 5 мкм – 31,4 %, до 10 мкм – 83,7 %. Из проведенных измерений видно, что дисперсность порошка карбамида повысилась по сравнению с первоначальной – частицы раздробились.

Из анализа результатов измерений следует, что при импульсном методе диспергирования порошков оксида кремния, мела и карбомида происходит их дополнительное дробление. Размер частиц металлического порошка практически не изменился.

Работа выполнена при поддержки гранта РФФИ мол нр № 16-38-50168.

ИСПАРЕНИЕ КАПЕЛЬ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО АЭРОЗОЛЯ

А.А. Антонникова, О.Б. Кудряшова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

Водные растворы и аэрозоли находят широкое применение в различных областях: осаждение пылей и дымов, медицина (ингаляция, дезинфекция), пожаротушение и т. д. Особенно большой интерес вызывают аэрозоли с характерными размерами частиц, порядка единиц микрометров и менее. В частности, при ингаляции наибольший терапевтический эффект оказывают аэрозоли с диаметром частиц, меньше микрометра. При этом важным практическим вопросом является время «жизни» таких аэрозолей, поскольку, чем меньше размер капли, тем быстрее она испаряется вследствие тепломассообмена с ее поверхности.

Целью данной работы являются экспериментальные исследования испарения жидко-капельного аэрозоля при различных внешних условиях (влажности и температуры окружающей среды). Приводятся экспериментальные результаты, полученные с помощью оптических методов измерений дисперсных параметров и концентрации водного аэрозоля.

Экспериментальные исследования влияния температуры и влажности дисперсной среды на эволюцию параметров жидко-капельного аэрозоля проводились в испытательной климатической камере (рисунок 1).

Создание положительной избыточной температуры в камере осуществляется при помощи нагрева и вентиляции. В качестве нагревательного элемента выступает электрический калорифер мощностью 4,5 Вт. Воздухообмен в камере осуществляется системой вентиляции на базе канального вентилятора с производительностью 400 м³/ч, а также при помощи испарителя системы охлаждения. Измерение и регулирование температуры осуществляется блоком управления систем вентиляции и кондиционирования NED ACE222 с контроллером Siemens RLU2xx. Измерительные датчики расположены в трех точках климатической камеры: на входе и выходе системы вентиляции и на корпусе испарителя системы охлаждения.



Рисунок 1 – Блок-схема климатической испытательной камеры (размеры на рисунке приведены в миллиметрах, мм)

Измерения дисперсных характеристик и концентрации частиц аэрозолей в динамике проводились с помощью лазерного измерительного комплекса ЛИД-2М, основанного на применении метода малоуглового рассеяния [1, 2].

Жидко-капельный аэрозоль создавался с помощью краскопульта КРАТОН R 200 LVLP-02S, настроенного на заданные характеристики (средний размер частиц около 9 мкм). Исследования проводились с дистиллированной водой. В течение 1 минуты экспериментальная камера заполнялась водным аэрозолем, масса распылённой жидкости составила 20 г.

На рисунках 2-4 показаны зависимости среднего объемно-поверхностного диаметра частиц D_{32} (а) и относительной концентрации (б) жидко-капельного аэрозоля при различных значениях влажности и температуры окружающей среды.



Рисунок 2 – Динамика среднего объемно-поверхностного диаметра (a) и относительной концентрации (б) водного аэрозоля при влажности 90 % и температуре 15 °C: точки – эксперимент, кривые – расчет



а) Рисунок 3 – Динамика среднего объемно-поверхностного диаметра (а) и относительной концентрации (б) водного аэрозоля при влажности 70 % и температуре 45 °C: точки – эксперимент, кривые – расчет



Рисунок 4 — Динамика среднего объемно-поверхностного диаметра (а) и относительной концентрации (б) водного аэрозоля при влажности 60 % и температуре 22 °C: точки — эксперимент, кривые — расчет

Как следует из полученных результатов, с понижением температуры и ростом влажности, даже в небольших пределах, время испарения мелкодисперсного аэрозоля уменьшается в несколько раз. Дисперсный состав аэрозоля в опытах и в расчетах менялся незначительно. При увеличении скорости испарения (в экспериментах с более высокой температурой и пониженной влажностью) расчетная концентрация уменьшается практически по линейному закону. В опытах с повышенной влажностью и низкой температурой наблюдается больший разброс экспериментальных значений, что можно объяснить влиянием влажности на точность измерений (запотевание оптических элементов). В целом можно говорить об удовлетворительном согласии теоретических и экспериментальных результатов.

В таблице 1 сведены значения времени испарения аэрозоля, определенные экспериментально и посчитанные теоретически согласно физико-математической модели [3].

Влажность, %	Температура, °С	Время испарения, с		
		эксперимент	расчет	
70	45	60	75	
60	22	170	150	
90	15	190	190	

Таблица 1. Время полного испарения аэрозоля в зависимости от влажности и температуры среды

Выводы

Проведено исследование испарения мелкодисперсных водных аэрозолей, с характерным диаметром частиц, порядка единиц микрометров. Показано, что с ростом влажности и понижением температуры время испарения капель аэрозоля увеличивается в несколько раз. Предложенная физико-математическая модель испарения полидисперсного водного аэрозоля, учитывающая ускорение тепломассопереноса с более развитой поверхности капель, удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Литература:

1. Pavlenko A., Kudryashova O., Vorozhtsov B., Titov S., Akhmadeev I., Muravlev E. Modified Method of Optical Diagnostics of Aerosol Media // http://www.pim-journal.org/paperInfo.aspx?ID=12. – Precision Instrument and Mechanology. – 2012. – Vol. 1, No. 1. – ID12.

2. Пат. 2441218 RU, МКИ G01N 15/02. Способ определения дисперсности и концентрации частиц в аэрозольном облаке / В.А. Архипов, А.А. Павленко, С.С. Титов, О.Б. Кудряшова, С.С. Бондарчук. – № 2010143653; заявлено 25.10.2010; опубл. 27.01.2012, Бюл. № 3. – 10 с.

3. Антонникова А.А., Коровина Н.В., Кудряшова О.Б., Васенин И.М. Физикоматематическая модель испарения капель мелкодисперсных аэрозолей // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 123-126.

АВТОМАТИЗАЦИЯ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЭРОЗОЛЬНЫХ СРЕД

А.А. Жирнов, С.С. Титов, О.Б. Кудряшова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск

В настоящее время в ИПХЭТ СО РАН разработан турбидиметрический высокоселективный метод (ТВСМ) [1]. Данный метод позволяет определять функцию распределения частиц гетерогенной системы по размерам. На основании найденной функции распределения частиц по размерам можно рассчитать средний объёмноповерхностный диаметр и вычислить концентрацию частиц в облаке аэрозоля.

При исследовании процесса эволюции дисперсных сред, особенно созданных пневматическим или взрывным методами, актуально получение эмпирических данных с высоким временным разрешением. Для этой цели в измерительной установке, реализующей ТВСМ, был заменен спектрометр SOLAR TII S125-2048/14 на спектрометр Mightex HRS-BD1-025, который позволяет сохранять спектры в автоматическом режиме. Обработка большого количества файлов спектрометра, содержащих экспериментальные данные о длинах волн и уровнях интенсивности излучения, представляется возможным только с помощью компьютерной программы. Для оптимизации ТВСМ был разработан алгоритм многофайловой обработки экспериментальных данных. Он позволяет выделять и сохранять только необходимую информацию из каждого файла для дальнейших расчётов. На рисунке 1 представлена укрупнённая блок-схема алгоритма многофайловой обработки, в которой: $I_0(\lambda_i)$ – интенсивность спектра излучения прошедшего через дисперсионную среду при отсутствии в ней дисперсной фазы; $I(\lambda_i)$ – интенсивность спектра излучения прошедшего через дисперсионную среду при наличии в ней дисперсной фазы; $\tau_{\lambda}^{_{3KCR}}$ – экспериментально полученный коэффициент спектральной прозрачности; k_{i}^{skcn} – отношение коэффициентов спектральной прозрачности, λ_{i} – длины волн зондирующего излучения.



Рисунок 1 – Блок-схема программы многофайловой обработки и подготовки экспериментальных данных

Реализация этого алгоритма в виде программного кода позволила значительно увеличить количество обрабатываемых файлов в единицу времени, так как осуществляется разовая загрузка и обработка всех файлов в ОЗУ ПК, а не пофайловое обращение к постоянной памяти компьютера.

Для уменьшения времени расчёта, выполняемого основной программой, а также ускорения выдачи итоговых результатов анализа дисперсной среды, была осуществлена оптимизация алгоритма. Протестировано большое количество способов оптимизации с измерением времени выполнения программы, при этом наиболее эффективными оказались следующие:

- сокращение количества используемых длин волн до 30-ти;
- расчёт теоретических функций распределения только один раз (в отличие от многократного повторного расчёта одних и тех же величин);
- оптимизация численного интегрирования (расчёт нормирующего множителя аналитической формулой, а не через интеграл; интегрирование основной формулы методом Симпсона с двойным перерасчётом);
- изменение количества и типов переменных;
- оптимизация компилятора и компоновщика IDE;
- группировка данных по одинаковым типам в памяти;
- расчёт факторов эффективности ослабления излучения до обработки результатов измерений.

Рассмотрим подробнее каждый из способов оптимизации. Наиболее эффективным оказался однократный расчёт всех теоретических функций распределений. Он позволил вычислять все виды распределений только один раз и сохранять их в ОЗУ, вместо их расчётов для каждой экспериментальной точки заново. Этот подход позволил выполнять расчёт одно и то же время и быть независимым от количества экспериментальных точек. Достаточно эффективными оказались способы по уменьшению количества используемых длин волн и предварительный расчёт факторов эффективности ослабления излучения. Сокращение количества используемых длин волн без значительного уменьшения точности определения дисперсных параметров аэрозольной среды возможно исходя из предварительных расчётов [2, 3]. В результате были использованы всего 30 длин волн, которые представлены в таблице 1.

Номер п/п	Длина волны, нм	Номер волны	Длина волны, нм
1	575,835	16	802,500
2	590,909	17	817,476
3	606,155	18	832,451
4	621,224	19	847,427
5	636,500	20	862,401
6	651,605	21	877,377
7	666,710	22	892,351
8	681,869	23	907,327
9	696,981	24	922,302
10	712,015	25	937,276
11	727,035	26	952,252
12	742,187	27	967,226
13	757,349	28	982,203
14	772,512	29	997,177
15	787,515	30	1012,153

Таблица 1 Используемые длины волн после оптимизации

В силу того, что выполнение арифметических операций занимают разное количество процессорного времени [4], было принято решение об изменении типов переменных. Некоторое ускорение удалось достичь группировкой переменных одинакового типа в ОЗУ компьютера, настройкой компилятора и компоновщика среды разработки.

Для расчёта теоретических значений коэффициентов спектральной прозрачности используется формула (1)

$$\tau_{\lambda_i}^{\text{meop}} = \frac{\pi C_n l}{4} \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} \mathcal{Q}\left(\frac{\pi D}{\lambda_i}, m(\lambda_i)\right) D^2 f(D) dD, \text{rge}$$
(1)

с^{жер} – теоретически рассчитанный коэффициент спектральной прозрачности;

С_n – счетная концентрация частиц;

l – длина оптического пути;

D – диаметр частиц;

 λ – длина волны;

і – номер длины волны;

 $m(\lambda_i)$ – комплексный показатель преломления материала частиц;

f(D) – функция распределения частиц по размерам.

В силу того, что в формуле (1) фактор эффективности ослабления излучения $Q\left(\frac{\pi D}{\lambda_i}, m(\lambda_i)\right)$ является подынтегральным выражением и рассчитывается многократно, а также не имеет зависимости по данным, был принят его предварительный

расчёт для всех длин волн и диаметров частиц заранее с сохранением в ОЗУ компьютера. В качестве вида функции распределения частиц по размерам принято гамма-распределение:

$$f(D) = aD^{\alpha} \exp^{-bD}, \tag{3}$$

где α , β – параметры распределения; a - нормирующий множитель, определяемый из условия:

$$\int_{D\min}^{D\max} f(D)dD = 1$$
(4)

Остальные методы оптимизации [4, 5]: векторизация данных; выравнивание данных в памяти; сложение и умножение вперемешку; выравнивание указателя на каждую структуру в массиве; исключение операций приведения типов; операции округления; использование функций inline; операции ввода/вывода; объединение двух переменных; удаление перестановок; размыкание и развёртывание циклов; были менее эффективны, чем ранее описанные и не давали значительного уменьшения времени работы программы, однако при их совместном применении удалось повысить быстродействие программы.

В целом удалось повысить скорость работы программы (не включая многофайловую обработку и расчет всех функции распределения единожды, так как время вычислений несопоставимо) в 5-7 раз и стало составлять около 1,5 минут.

Автоматизация процесса обработки, а также оптимизация расчётов позволяют перейти от описания распределения частиц по размерам в виде аналитической функции гамма-распределения (3), к многопараметрической дискретной функции, что повышает точность определения дисперсных характеристик аэрозоля. Аппроксимация в виде функции гамма-распределения (3) позволяет описать унимодальное распределение частиц по размерам. Поиск решения в виде многопараметрической функции позволит более точно описать исследуемый аэрозоль.

При этом решение необходимо искать не для двух (α, b), а для *n* параметров, где *n* – количество дискретных интервалов области определения функции. Численная реализация ведёт к резкому увеличению времени вычислений. Таким образом, в дальнейшем

требуется создание оптимизированного по времени расчетов алгоритма поиска параметров дискретной функции распределения частиц по размерам.

Литература:

1. Титов С.С. Турбидиметрический высокоселективный метод и быстродействующий измерительный комплекс определения параметров нестационарных многофазных сред [текст] : дис. канд. техн. наук : 01.04.01 защищена 08.12.2011 / Титов Сергей Сергеевич. – Бийск 2011. – 153 с.

2. Архипов В.В., Бондарчук С.С. Оптические методы диагностики гетерогенной плазмы продуктов сгорания [текст]: учеб. пособие. – Томск: Томский государственный университет, 2010. – 265 с.

3. Теоретические и прикладные проблемы рассеяния света / Под ред. Б.И. Степанова и А.П. Иванова. Минск: Наука и техника, 1971. 487 с.

4. Steve McConnel. Code Complete. 2nd ed. — Redmond, Wa.: Microsoft Press, 2004. — 96 p.

5. Касперски К. Техника оптимизации программ. Эффективное использование памяти. – СПб.: БХВ-Петербург, 2003. — 464 с.

ОБРАБОТКА ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ДАННЫХ ОБ ОСЛАБЛЕНИИ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОБЛАКОМ АЭРОЗОЛЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ РАСПЫЛЕНИИ ЖИДКОСТИ

Э.А. Мецлер¹, С.С. Титов¹, Е.В. Муравлев¹, А.А. Павленко¹, В.А. Архипов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск ²Научно-исследовательский институт прикладной математики и механики Томского государственного университета, г. Томск

В настоящее время актуальна задача разработки методов и средств диагностики аэрозольных образований различной природы происхождения. При этом перспективными являются бесконтактные оптические средства диагностики дисперсного состава, как не вносящие возмущений в исследуемую среду. На основе теории рассеяния света малыми частицами разработаны различные подходы к созданию методов определения дисперсности частиц. Существуют три основных подхода к решению задач светорассеяния: основанные на ослаблении, рассеянии под малыми углами и обратном рассеянии оптического излучения дисперсной средой. Такие задачи относятся к классу обратных задач и обычно являются некорректными, основной особенностью которых является то, что даже малое, неконтролируемое изменение исходных значений измерительных данных приводит к значительному изменению решения [1, 2]. Это обуславливает важность оценки и минимизации различных видов погрешностей измерительных систем в целом. Особую сложность представляет обработка измерительных данных в быстропротекающих процессах, например, при импульсном распылении, вследствие быстрого изменения спектральной оптической плотности среды. В работе приведен подход обработки измерительных данных об ослаблении оптического излучения в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне для пироэлектрического фотоприемника. Такое внимание к пироэлектрическому фотоприемнику обусловлено наличием тепловых флуктуаций амплитуды во времени, которые вносят случайную погрешность в результат измерений.

Структурная схема экспериментальной установки приведена на рисунке 1. Блок излучения состоит из двух источников лазерного излучения (1): гелий-неоновый лазер λ =3,39 мкм (ЛГ-126) и гелий-неоновый лазер λ =0,63 мкм (ThorLabs HRP-120).



1 – лазерные источники излучения; 2 – плоскопараллельная пластина из кремния (Si); 3 – отражательная дифракционная решетка; 4 – модулятор (обтюратор)оптического излучения; 5 – фотоприемники; 6 – диафрагма; 7 – измерительный объем Рисунок 1 – Структурная схема измерительной установки

Сведение лазерного излучения в один световой пучок происходит с использованием

плоскопараллельной пластины из кремния (2). Для гелий-неонового лазера с генерацией на длине волны λ=3,39 мкм осуществляется контроль мощности, так как со временем происходит изменение мощности излучения. Лазерное излучение, пройдя через диафрагму (6), попадает в измерительный объем (7), где ослабляется аэрозольным облаком.

Далее пучок лазерного излучение, прошедшего через аэрозольную среду, разделяется на исходные составляющие λ =0,63 мкм и λ =3,39 мкм с использованием отражательной дифракционной решетки (3) (600 штрихов/мм) и кремниевой пластины (2). Регистрация отраженного лазерного излучения осуществляется для нулевого порядка дифракционного максимума λ =3,39 мкм, и первого порядка λ =0,63 мкм. Поскольку фотоприемник для λ =3,39 мкм проявляет спектральную чувствительностью на длине волны λ =0,63 мкм, то для исключения составляющей λ =0,63 мкм нулевого порядка дифракционного максимума используется кремниевая плоскопараллельная пластина (2).

Для регистрации лазерного излучения на длине волны λ =0,63 мкм используется кремниевый фотоприемник ФДУК-11, для регистрации лазерного излучения λ =3,39 мкм используются фотоприемные устройства типа AMP48 на основе гетероструктуры GaSb/GaInAsSb/GaAlAsSb с однокаскадным термоэлектрическим модулем. Фотоприемные устройства типа AMP48 имеют диапазон спектральной чувствительности от 0,8 мкм до 4,9 мкм.

Механический обтюратор (4) модулирует лазерное излучения с частотой $f_{o\delta}$ =420 Гц и коэффициентом заполнения 0,5. Регистрация сигналов с фотоприемников осуществляется аналого-цифровым преобразователем (АЦП) L-502 (фирмы L-Card), имеющим 16 дифференциальных входов с частотой дискретизации до 400 кГц.

Выходной сигнал с фотоприемного устройства AMP48 представляет собой периодический сигнал пилообразной формы с частотой равной частоте механического обтюратора f_{of} . На рисунке 2 приведена временная развертка сигнала с фотоприемника AMP48, значения оси ординат соответствует напряжению на фотоприемнике. Информативным параметром является амплитуда сигнала, прямо пропорциональная интенсивности оптического излучения.



Рисунок 2 – Временная развертка модулированного сигнала с фотоприемника АМР48

Флуктуации амплитуды выходного сигнала во времени обусловлены тепловыми шумами фотоприемника и носят случайный характер. Для снижения вклада случайной составляющей выходного сигнала с фотоприемника используется усреднение по ансамблю реализаций, где под реализацией понимаются значения максимума и минимума сигнала с фотоприемника одного периода. Усреднение по ансамблям реализаций осуществляется методом скользящего усреднения [1]:

$$SMA_t = \frac{1}{m} \sum_{i=0}^{m-1} U_{t-i} ;$$
 (1)

где SMA_t – значение простого скользящего среднего в точке с временем t; m – количество значений исходной функции; U_t – значение функции в момент времени t.

Произведение количества значений исходной функции m на время дискретизации обеспечивает временной интервал сглаживания. Очевидно, чем больше значение временного интервала сглаживания, тем меньшее влияние оказывает случайная составляющая на выходной сигнал. На рисунке 2 приведен пример скользящего усреднения с различным количеством дискретных отсчетов m. Из анализа зависимостей видно, что больший интервал сглаживания обеспечивает большее загрубение амплитудных значений исходного сигнала и наоборот.

Исходный сигнал с фотоприемника разбивается на отдельные временные блоки. Далее задача сводится к выбору оптимального интервала сглаживания для отдельных временных фрагментов. Отдельные временные фрагменты представляют собой функцию времени с ограниченным спектром, то есть эти произвольные функции времени имеют ограниченную скорость нарастания фронта сигнала.



1 – скользящее среднее по 4 дискретным отсчетам; 2 – скользящее среднее по 10 дискретным отсчетам; 3 – скользящее среднее по 20 дискретным отсчетам
 Рисунок 3 – Временная развертка сигнала с фотоприемника (усреднение)

Рассмотрим частотный критерий отбора дискретных отсчетов, согласно которому интервалы между отсчетами выбираются с учетом частотного спектра дискретизируемого сигнала. Правило расчета этого интервала определяется теоремой Котельникова: если непрерывная функция U(t) удовлетворяет условиям Дирихле (ограничена, кусочно-непрерывна и имеет конечное число экстремумов) и ее спектр ограничен некоторой частотой $f_{rp} = f_c$, называемой частотой среза, то существует такой максимальный шаг дискретизации Δt , при котором имеется возможность безошибочного восстановления дискретизируемой функции U(t) по ее дискретным отсчетам. Этот максимальный интервал равен [3]:

$$\Delta t = \frac{\pi}{\omega_c} = \frac{1}{2\pi f_c}.$$
(2)

При этом оптимальной считается такая дискретизация, которая обеспечивает представление исходной функции с заданной точностью при минимальном количестве дискретных отсчетов. В этом случае все отсчеты оказываются существенными для восстановления исходной функции.

Информативным значением сигнала с фотоприемника в выбранный момент времени является амплитуда сигнала за один период сигнала функции U(t). Поэтому массив значений x(k) формируется из значений экстремумов функции U(t). Одному периоду функции U(t) будет соответствовать одно значение x(k), которое определяется половинной амплитудой:

$$x(k) = \frac{MAX[U(t)] + |MIN[U(t)]|}{2};$$
(3)

$$t \in [0, \frac{1}{T}]; \tag{4}$$

где
$$T = \frac{1}{f_{ob}}$$
 – период сигнала.

Таким образом, из исходного периодического сигнала U(t) формируется массив x(k) с половинной амплитудой и временным шагом, равным периоду механического обтюратора f_{of} .

Для определения частоты среза f_c выбранного фрагмента времени массив x(k) разлагается в спектр с использованием прямого дискретного преобразования Фурье (ДПФ) [4]:

$$X(n) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} x(k) e^{-i\frac{2\pi}{N}nk};$$
(5)

где X(n) – коэффициенты разложения ДПФ, определяющие амплитудный спектр дискретного сигнала; N– количество дискретных отсчетов; x(k)– дискретные отсчеты функции; k – номер дискретного отсчета (аналог времени в непрерывном случае); n – номер гармоники (аналог частоты в непрерывном случае).

Произвольному временному фрагменту соответствует свой оптимальный временной интервал сглаживания $(\frac{m}{f_{ob}})$, состоящий из максимально возможного числа дискретных отчетов m, при котором не наблюдается «загрубение» амплитудных значений исходного сигнала, как показано на рисунке 3.

Частота среза отдельного временного фрагмента сигнала определяется графическим методом. На рисунке 4 приведены спектры отдельных временных отрезков сигнала.



Рисунок 4 – Спектры отдельных временных фрагментов сигнала с фотоприемника

Для выбранного фрагмента времени определяется частота среза f_c . далее, используя теорему Котельникова, рассчитывается время дискретизации Δt . Выбор числа дискретных отсчетов т функции скользящего усреднения осуществляется, используя следующее соотношение:

$$\Delta t * S = \frac{m}{f_{\text{ob}}};\tag{6}$$

где S – эмпирический коэффициент равный 5, при частоте обтюратора $f_{ob} = 420$ Гц.

На рисунке 5 приведена временная развертка сигнала с фотоприемника, где выделенные временные фрагменты соответствуют различным значениям оптимального времени сглаживания: фрагмент 1 – 0,0148 с (m = 6), фрагмент 2 – 0,0395 с (m= 16).



1 – усреднение по 6 дискретным отчетам; 2 – усреднение по 16 дискретным отчетам; Рисунок 5 – Временная развертка сигнала с фотоприемника

Таким образом, время регистрации сигнала с фотоприемника разбивается на отдельные временные фрагменты. Где для каждого фрагмента времени используется частотный критерий определения оптимального временного интервала сглаживания, обеспечивающего минимальное значение случайной составляющей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант мол_нр 16-32-50111).

Литература:

1. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. – М.: Наука, 1979. – 285 с

2. Степанов Б.И., Иванов А.П Теоретические и прикладные проблемы рассеяния света. – Издательство Наука и техника, Минск, 1971. – 487 с.

3. Садовский Г.А. Теоретические основы информационно- измерительной техники. – М.: Высшая школа. – 2008. – 478 с.

4. Харкевич А.А. Спектры и анализ. – М.: Физматгиз, 1962. – 236 с.

СМАЧИВАЕМОСТЬ И ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ ЗАРЯД ПОВЕРХНОСТИ

К.В. Жданов, М.С. Ерохин

Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Бийск

Процессы, происходящие на границе раздела трех фаз (твердой, жидкой и газообразной) интересны как с практической, так и с теоретической точки зрения и изучаются уже десятки лет.

На краевой угол смачивания влияет множество факторов: чистота поверхности, шероховатости. Шероховатость уменьшает, а чистота поверхности – увеличивает смачиваемость. Тот факт, что электрический заряд поверхности улучшает смачивание этой поверхности жидкостью, открывает перспективы использования этого явления.

Во многих практических задачах требуется улучшить смачивание поверхности, например:

– в технологических процессах, где необходимо вмешать в жидкость частицы порошка, материал которых не смачивается этой жидкостью (имеет краевой угол смачивания $\theta > 90^\circ$);

- в задачах электростатической очистки поверхностей от загрязнений.

Проблемой является то, что в литературе имеется недостаточно данных по экспериментальному измерению краевого угла при электростатической зарядке поверхности твердого тела, смачиваемой жидкостью. Неизвестно, насколько сильно может изменять зарядка поверхности краевой угол.

Цель работы – исследование краевого угла смачивания при электростатической зарядке смачиваемой поверхности.

На низкоэнергетических поверхностях могут наблюдаться неполное и полное смачивание различными жидкостями.

Краевой угол смачивания определяется выражением (закон Юнга):

$$\sigma 31 = \sigma 23 + \sigma 21 \cos(\theta) , \qquad (1)$$

где σ31 – поверхностное натяжение (удельная поверхностная энергия) твердого тела на границе с воздухом, σ23 – межфазная энергия на границе твердого тела с жидкостью, σ21 – энергия на границе жидкости и газообразной фазы.

Качественно явление улучшения смачиваемости поверхности диэлектриков при ее зарядке можно описать следующим образом. Диэлектрики с удельным электрическим сопротивлением, порядка 10⁸ Ом-м и более накапливают статическое электричество, тем самым повышая поверхностную энергию. Образование электрических зарядов на поверхности диэлектриков может происходить за счет трибоэлектрического эффекта, то есть, трения, когда из-за неровностей поверхности диэлектрика и контактирующего с ним материала происходит многократный контакт и разрыв контакта, сопровождающийся электризацией.

Предположим, что заряд Q распределен по поверхности пластины площади S равномерно, а ее толщина много меньше продольных размеров. Тогда напряженность электрического поля с плотностью заряда Q/S, составит:

$$E = \frac{Q}{2\varepsilon_0 \varepsilon S}$$
 (2)

где ε_0 – диэлектрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость среды. При накоплении электрических зарядов на поверхности материала (электризации) поверхностное натяжение увеличивается на величину:

$$\Delta \sigma = \frac{\Delta F}{I} = \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 Sd}$$
(3)

При увеличении заряда поверхности растет поверхностное натяжение диэлектрика (3), а значит, в соответствии с выражением (1), и косинус угла смачивания – смачиваемость поверхности увеличивается.

Для экспериментальных измерений краевого угла используем метод растекающейся (равновесной) капли. Обеспечим максимальную гладкость и сухость поверхности образцов диэлектриков для устранения эффектов гистерезиса смачивания и размерных эффектов. В цели работы не входит исследование влияния влажности и температуры на смачиваемость. Все эксперименты проводились при относительной влажности воздуха в помещении 30-40 % и при комнатной температуре (22 °C). Схема установки приведена



1 - Осветительный прибор; 2 – фотоаппарат; 3 – пластина из плексигласа (эбонита); 4 – капля исследуемой жидкости (вода, глицерин, моторное масло); 5 – контрастный фон; 6(а, б, в) – штативы. Рисунок 1 – Схема установки для определения краевого угла смачивания

с помощью метода растекающейся капли

На штатив 6(а) строго горизонтально, с помощью уровня, устанавливается плоский образец 3 из определенного материала (эбонит, оргстекло). На штатив 6(б) устанавливается фотоаппарат таким образом, чтобы объектив находился на уровне платины. При этом нужно подобрать такое расстояние между фотоаппаратом и пластиной, чтобы задняя грань пластины визуально совпадала с передней гранью. Делается это для наименьшего искажения угла.

Для измерения величины электростатического заряда поверхности собрана установка, принципиальная схема которой приведена на рисунке 2. Образец диэлектрика на схеме обозначен BB'. Образец заряжается статическим электричеством с потенциалом, измеряемым вольтметром. Щуп вольтметра подносят на расстояние *x* к центру пластины (точка А). Сначала ключ в цепи 1 замкнут, для того, чтобы поверхности сообщался нулевой заряд с земли; после зарядки поверхности образца статическим электрическим (трением) ключ в цепи 1 размыкают. Для получения значений величин разности потенциалов ф использовался мультиметр цифровой АРРА 103N.



Рисунок 2 – Схема установки для определения электростатического заряда поверхности

Потенциал электрического поля ф фиксируется показаниями вольтметра. Электростатический заряд поверхности определяется выражением:

$$Q = \varepsilon_0 ES = \frac{\varepsilon_0 \varphi S}{x} .$$
⁽⁴⁾

Связь между изменением косинуса угла смачивания для капли диаметра d и потенциалом поля на расстоянии х от пластины получим с учетом выражений (1), (3) и (4).

$$\Delta\cos\theta = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{21}} = \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0\sigma_{21}Sd} = \frac{\varepsilon_0S\phi^2}{4\pi\varepsilon\sigma_{21}dx^2}.$$
(5)

Отсюда получим связь экспериментально измеренного изменения краевого угла при зарядке поверхности Δсоsθ с зарядом поверхности пластинки:

$$Q = \sqrt{4\pi\varepsilon\varepsilon_0\sigma_{21}Sd\Delta\cos\theta}$$
 (6)

На рисунке 3 показана зависимость изменения косинуса угла смачивания от заряда поверхности, рассчитанного по формуле (6). Наибольшее изменение угла смачивания продемонстрировал глицерин на образце эбонита и машинное масло на оргстекле. Меньше всего изменилось смачивание поверхности в связи с ее зарядом у глицерина и воды на поверхности оргстекла.



Г-О – глицерин на оргстекле, В-О – вода на оргстекле, В-Э – вода на эбоните, Г-Э – глицерин на эбоните, М-Э – масло на эбоните, М-О – масло на оргстекле Рисунок 3 – Изменение косинуса угла смачивания в зависимости от изменения заряда поверхности для различных пар веществ, расчет

Как видно из рисунка, наибольшее изменение угла смачивания обнаружено для машинного масла на подложке из оргстекла. Но нужно отметить, что масло и в отсутствии заряда поверхности хорошо смачивает оргстекло, а зарядка поверхности еще увеличивает этот эффект.

Таким образом, в работе проведено экспериментальное исследование краевого угла смачивания при электростатической зарядке смачиваемой поверхности диэлектриков (эбонит и оргстекло) для модельных жидкостей (вода, глицерин, машинное масло). Обнаружен эффект повышения смачивания поверхности с зарядом этой поверхности, получена расчетная формула (5), позволяющая оценить увеличение косинуса угла смачивания в зависимости от величины заряда поверхности, поверхностного натяжения жидкости и диэлектрической проницаемости вещества.

МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ГИПЕРСПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ В ЗАДАЧАХ ОБНАРУЖЕНИЯ СЛЕДОВ ВВ

А.В. Диденко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

Процесс получения и обработки наборов спектральных данных относится к неразрушающим методам оптического анализа. Такие методы, в основном, нашли применение в дистанционном зондировании Земли для военной разведки, поиска полезных ископаемых. Однако в настоящее время область их применений постоянно расширяется.

К одним из относительно новых направлений относится метод получения и анализа гиперспектральных данных для дистанционного обнаружения следов взрывчатых веществ (ВВ). Данный метод получил название метода активного формирования спектральных изображений (Active Spectral Imaging, АФСИ).

Метод АФСИ заключается в формировании и анализе набора спектральных изображений (гиперкуба), получаемого в результате регистрации многоэлементным приёмником диффузно рассеянного исследуемой поверхностью излучения при её облучении перестраиваемым источником лазерного излучения.

Гиперкуб – это трёхмерный массив данных, который включает в себя пространственную информацию об объекте, дополненную спектральной информацией по каждой пространственной координате, при этом ширина каждой спектральной зоны не превышает 5-10 нм [1]. Пример гиперспектрального куба представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Формирование гиперспектрального куба [2]

Увеличение количества спектральных зон даёт больший объём информации об обследуемой поверхности, что существенно повышает эффективность обнаружения и идентификации искомого вещества, но при этом увеличивается время регистрации и обработки данных.

Ранее был разработан [3] измерительный комплекс дистанционного обнаружения следовых количеств ВВ на поверхностях тел методом АФСИ в ИК области (рисунок 2).



Рисунок 2 – Схема измерительного комплекса

Излучение перестраиваемого CO₂-лазера LCD-5WGT разделяется светоделительными пластинами с целью определения стабильности мощности излучения измерителем мощности и длины волны ИК фурье-спектрометром. Далее оно рассеивается оптическим элементом и подсвечивает исследуемый объект со следами ВВ на поверхности, изображение которой регистрируется при помощи микроболометрической камеры Gobi-384.

Для автоматизации определения параметров перестраиваемого CO₂-лазера (диапазон перестройки, мощность и длина волны линий излучения, относительная нестабильность мощности перестраиваемого лазера), их непрерывного контроля в процессе проведения измерений, а также регистрации гиперспектрального куба, было разработано специализированное программное обеспечение [4, 5].

Следующим этапом в реализации метода АФСИ с целью определения наличия или отсутствия следов ВВ и непосредственной идентификации вида ВВ является обработка и анализ зарегистрированных гиперспектральных данных.

Экспериментальные исследования на созданном измерительном комплексе проводились на тестовом образце НМХ марки ВДО (размер частиц менее 50 мкм, удельная поверхность 3000 – 5000 см²/г). Образец НМХ был нанесён на подложку из искусственной кожи. Внешний вид полученного образца представлен на рисунке 3.

Средняя поверхностная концентрация следов октогена на подложке приблизительно составила ≤1 мг/см².



Рисунок 3 – Тестовый образец, полученный способом взвешивания

Была произведена регистрация изображений тестового образца без воздействия лазерного излучения («фон») и при сканировании лазерным излучением на рабочих длинах волн. Полученный гиперкуб состоял из 56 спектральных каналов. Пример зарегистрированных изображений на трех рабочих длинах волн лазера показан на рисунке 4.



а) 10.308 мкм 0) 10.432 мкм в) 9.435 мкм Рисунок 4 – Зарегистрированные изображения гиперкуба на трех рабочих длинах волн лазера

После регистрации была реализована предварительная обработка гиперкуба. Предварительный анализ включал в себя сегментацию, вычитание фона и учет нестабильности мощности лазерного излучения. Изображение после предварительной обработки представлено на рисунке 5.



Рисунок 5 – Спектральное изображение (λ = 10.568 мкм) после предварительной обработки

На языке программирования C++ были реализованы три выбранных метода обработки и анализа гиперспектральных данных: метод минимального расстояния, метод спектрального угла и метод согласованной фильтрации.

В качестве эталонных спектров служили спектры ВВ, выбранные из базы данных ИК-фурье спектрометра «Инфралюм ФТ-801». Дополнительно была реализована графическая индикация факта обнаружения следов взрывчатых веществ на исследуемой поверхности.

Результат обработки данных методом спектрального угла представлен на рисунке 6. Время обработки составляет 0,30 с. Отдельными черными пикселями обозначено место обнаружения BB.



Рисунок 6 – Идентификация НМХ методом спектрального угла

Методом спектрального угла некорректно определен тип BB (HMX и RDX) с большим количеством ложных срабатываний, что обусловлено недостаточной предварительной подготовкой данных в части коррекции яркости на различных спектральных каналах. Дальнейшей применение данного метода возможно только после реализации подходящего метода фильтрации изображений на этапе предварительной обработки.

Следующим реализованным методом стал метод минимального расстояния. Результат обработки представлен на рисунке 7. Время обработки гиперкуба данным методом составило 0,15 с.



Рисунок 7 – Идентификация НМХ методом минимального расстояния

Анализ гиперспектральных изображений позволил обнаружить место нанесения следов и правильно идентифицировать вид BB (HMX), однако не все содержащие BB пиксели были определены, так как метод минимального расстояния имеет цельнопиксельное разрешение и не учитывает субпиксели. Поэтому для применения при дистанционном обнаружении следов BB необходимо совмещение данного метода с методами субпиксельного анализа.

Далее был проведена обработка гиперкуба методом субпиксельного анализа. Результат обработки гиперкуба методом согласованной фильтрации представлен на рисунке 8.



Рисунок 8 – Идентификация НМХ методом согласованной фильтрации

По результатам обработки был идентифицирован вид BB – HMX, а также определено место его нанесения с небольшим количеством ложных срабатываний. По сравнению с методами цельнопиксельного анализа метод согласованной фильтрации требует гораздо больше времени на обработку данных.

Таким образом, были реализованы три метода анализа гиперспектральных данных для обнаружения и идентификации следов НМХ на поверхности подложки. Методом минимального расстояния получены более реалистичные результаты (определён тип ВВ, и его местоположение). По сравнению с другими методами обработки, время анализа спектральных изображений данным методом было минимальным, однако метод не позволил идентифицировать искомое вещество в областях, занимающих площадь менее отдельного пикселя изображения.

Проведённые исследования показали возможность успешного использования выбранных методов обработки гиперспектральных данных в решении задачи дистанционного обнаружения следовых количеств ВВ. Однако для улучшения точности распознавания необходима реализация дополнительной предварительной обработки, усовершенствование имеющихся и реализация дополнительных методов классификации с возможностью их совместного применения.

Литература:

1. Зимичев Е.А., Казанский Н.Л., Серафимович П.Г. Пространственная классификация гиперспектральных изображений с использование метода кластеризации k-means++ // Компьютерная оптика. – 2014. – Т. 38, №2.

2. Morales-Rodrígueza M. E., Senesaca L.Thundat T., Rafailov M. K., Datskos P. G. Standoff imaging of chemicals using IR spectroscopy. – Proc. of SPIE. – Vol. 8031, 80312D. – 2010. – P. 1–8.

3. Павленко А.А., Максименко Е.В., Чернышова Л.В. Дистанционное обнаружение следов октогена методом активного формирования спектральных изображений с использованием перестраиваемого CO₂-лазера // Квантовая электроника. – 2014. – № 44 (4). – С. 383–386.

4. Павленко А.А., Максименко Е.В., Чернышова Л.В. Автоматизированная система определения характеристик излучения перестраиваемых СО₂-лазеров // Датчики и Системы. – 2015. – № 8 (195). – С. 33–37. 5. Maksimenko E.V., Chernyshova L.V. Automated System For Registration of Spectral Images Set, 16th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices EDM 2015: Conference Proceedings, Novosibirsk State Technical University, IEEE. – 2015. – P. 337–339.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОТОЧНОГО ХРОМИРОВАНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СТВОЛОВ СТРЕЛКОВОГО И АРТИЛЛЕРИЙСКОГО ОРУЖИЯ

А.В. Лобунец, А.Ю. Козлюк, А.С. Андреев

АО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», г. Бийск

Высокая твердость, низкий коэффициент трения, жаростойкость и высокая химическая устойчивость обеспечивают деталям, покрытым гальваническим хромом, высокую износостойкость. Хромирование широко применяют для повышения износостойкости различных изделий, включая цилиндрические изделия с внутренне поверхностью трения с большим соотношением длинны к диаметру. Одними из классов таких изделий является стволы стрелкового и артиллерийского оружия. Для хромирования таких длинномерных изделий применяют технологию хромирования в проточном электролите, или проточное хромирование.

Хромирование в проточном электролите осуществляется при помощи специальных установок, обеспечивающих принудительную подачу электролита в пространство между поверхностями покрываемой детали и анода. Принудительная подача электролита обеспечивает его непрерывную смену и равномерное газонасыщение в межэлектродном объеме. Такие установки целесообразно применять для нанесения хромовых покрытий на внутренние поверхности длинномерных изделий, когда насыщение электролита образующимися газами настолько велико, что нарушает процесс нормального осаждения хрома. При проточном хромировании со скоростью протекания электролита около 1 м/с достигается максимальный устойчивых выход по току (около 20%). В проточном электролите происходит сглаживание осадка, что позволяет получать твердые блестящие покрытия или молочные износостойкие покрытия при больших плотностях тока.

При гальваническом хромировании, также, как и при осаждении других покрытий, важнейшей проблемой является достижение равномерности параметров, в том числе геометрических, по всей поверхности и в объеме покрытия. Особенно это актуально при использовании технологии проточного хромирования, так как к наихудшей среди других электролитов рассеивающей способности добавляется изменчивость условий осаждения покрытия по длине внутренней поверхности изделия.

Для получения равномерных параметров качества хромового покрытия внутренних поверхностей стволов по длине в первую очередь необходимо создать стабильный поток электролита с заданной скоростью приповерхностного анодного и катодного слоев. При этом требуется обеспечить технологические параметры процесса хромирования, герметичность соединений узлов установки с изделием и максимально быстрое и полное удаление водорода из зоны осаждения. При использовании электролитов с ультрадисперсными алмазами (УДА) и при осуществлении непрерывного вращения изделия в процессе хромирования, вместо рекомендованных для проточного хромирования малоконцентрированных электролитов, возможно получать качественные хромовые электрохимическое покрытие с более высокими параметрами микротвердости, меньшей неравномерностью геометрических параметров хромовых осадков, малым количеством пор на единицу площади поверхности, а также, за счет повышенных плотностей тока, достичь нужной интенсивности процесса.

Схема установки проточного хромирования приведена на рисунке 1. Установка проточного хромирования с применением УДА состоит из вращаемого в процессе хромирования относительно своей оси покрываемого изделия 1, напорного 2 и сливного 3 узлов, а также анода 4. В результате проведенного ранее компьютерного моделирование гидродинамики электролита получена картина течения электролита, распределение скорости и давления в приповерхностных слоях зоны осаждения в результате чего подобраны оптимальные геометрические параметры узлов 2 и 3.



1 – покрываемое изделие, 2 – напорный узел, 3 – сливной узел, 4 – анод Рис. 1. Схема установки проточного хромирования внутренних поверхностей длинномерных изделий

В ходе экспериментальных исследований, при которых были выбраны следующие варьируемые технологические параметры: температура электролита (от 50 до 70°С), частота вращения изделия (от 50 до 500 об/мин), при рабочей плотности тока равной 50 А/дм². получены экспериментальные образцы (рисунок 2). В качестве изделий для исследований использовались бесшовные трубы с хонингованной внутренней поверхностью d=27 мм, длиной 700 мм, на внутреннюю поверхность которых осаждалось хромовое покрытие. Для проведения исследований покрытий вырезались образцы длиной 100 мм из различных участков изделия.



Рис. 2. Образцы хромового покрытия

Образцы покрытий исследовались по параметрам канальная и точечная пористость, поверхностная микротвердость покрытий и ее распределение по образующей изделия, толщина покрытий и ее распределение по образующей изделия, а также проводились исследования покрытий с применением метода растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Пористость определялась по ГОСТ 9.302 – 88 «Покрытия металлически и неметаллические неорганические. Методы контроля» методом наложения фильтровальной бумаги. Метод основан на взаимодействии основного металла с реагентом в местах пор с образованием окрашенных соединений. Для проведения контроля применялся раствор на основе хлористого натрия. Среднее количество пор рассчитывалось как количество пор на всей поверхности образца поделить на площадь образца (37 см²).

Используя электролит с УДА и вращение изделия в процессе хромирования удалось получить практически безпористые осадки, среднее значение пористости составило – 0,063 пор/см².

Измерение микротвердости производится на образующей линии образца длиной 100 мм с усреднением из 8 измерений в каждой точке. Всего каждый образец исследовался в 10 точках. Измерение проводилось твердомером «Константа ТУ». Результаты измерения микротвердости образцов показали стабильную поверхностную микротвердость по длине для всех образцов, значения которой находятся в диапазоне 800-850 HV.

Толщина покрытия определялась вихретоковым методом с помощью многофункционального прибора измерения геометрических параметров «Константа К6» с использованием типа преобразователя ИДО. Измерение каждого образца проводилось по 10 точкам вдоль образующей линии с усреднением в 4 измерения. Средняя толщина покрытия на всех образцах составила 64 мкм. Неравномерность толщины по длине изделий – 5 мкм.

Полученный образцы покрытий исследовались на растровом электронном микроскопе АО «ФНПЦ «Алтай». На рисунке 3 представлены примеры фотографий поверхности покрытия и поверхности излома. Анализ изображений покрытий позволил заключить следующее.



Рис. 3. Поверхность излома и наружная поверхность хромового покрытия

Структура хромового покрытия изделия, полученных при полном вращении с частотой 500 об/мин, при температуре 57±1°С наиболее мелкозернистая (наблюдается уменьшение размеров субзерен покрытия), однородная без видимых пор. Сравнивая покрытия, полученные при различных частотах вращения, можно отметить уменьшение размера субзерен хромового покрытия с ростом частоты вращения. Размер зерен покрытия становится стабильным.

Анализирую поверхность изломов образцов изделий с хромовым покрытием заметно изменение структуры покрытия по толщине. На образцах отчетливо видна мелкозернистая структура на границе перехода хром-подложка. Толщина мелкозернистого хрома составляет от 10 до 15 мкм.

Применение электролитов с УДА для проточного хромирования длинномерных изделий специального назначения открывает перспективы получения износостойких композиционных электрохимических покрытий, которые востребованы в настоящее время.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПАТРОНА 14,5X114

П.В. Верещагин, Д.В. Беспалов

Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Бийск e-mail: vpv@bti.secna.ru

На современном этапе развития стрелкового оружия есть стремление к увеличению эффективности его действия за счет более мощного действия по цели, увеличения дальности боевого применения и точности стрельбы. Все эти задачи могут быть решены при увеличении начальной скорости пули. Увеличить скорость боеприпаса можно путем разработки нового образца оружия, под новый патрон, с большей навеской порохового заряда, или же путем модернизации существующего образца вооружения, используя более мощный метательный заряд или больший вес заряда. Разработка нового образца оружия трудоемка, модернизация же оружия требует меньших затрат по разработке, проектированию и запуску производства.

Для того, чтобы установить целесообразность и возможность модернизации крупнокалиберного патрона 14,5х114 с пулей весом 63 грамма нами было выполнено его баллистическое проектирования для разных условий заряжения. Обязательным условием являлось достижение начальной скорости пули 1000 м/с и полнота сгорания заряда, изменялись плотность заряжания Δ , сила пороха *f*, конечный импульс пороха *I*_ν.

Проектирование проводилось путем решения основной задачи внутренней баллистики численно с использованием математического пакета Matchcad, результаты расчетов сопоставлялись и контролировались расчетами с использованием таблиц внутренней баллистики ГАУ. Основные результаты расчетов представлены в виде графиков на рисунках 1-3.



Рисунок 1 - Изменение скорости пули и давления в стволе для пороха силой 850000.







Как следует из рисунка 1, силы пороха 850000 недостаточно чтобы, разогнать пулю до требуемых 1000 м/с без превышения максимального давления пороховых газов.

Как показывает рисунок 2, силы пороха 950000 достаточно, чтобы обеспечить заданную скорость пули, без превышения предельной величины максимального давления пороховых газов, в широком диапазоне конечного импульса пороха от 400 до 475. Меньший конечный импульс пороха дает превышение давления, а больший конечный импульс хотя и позволяет достичь требуемого результата, но заряд пороха сгорает не полностью, еще большее увеличение импульса пороха дает падение и начальной скорости пули и падение максимального давления.





Рисунок 3 - Изменение скорости пули и давления в стволе для пороха силой 1200000.

Как следует из данных представленных на рисунке 3, при большой силе пороха всегда удается достичь требуемой скорости пули при заданном давлении пороховых газов, но при этом резко сужается диапазон возможного изменения конечного импульса пороха. Малый импульс дает взлет давления, а большой его падение. Это потребует формовки пороховых зерен высокой геометрической стабильности и точности, а также высокой технологической дисциплины по точность навески заряда, так как малое отклонение веса заряда резко скажется на величине максимального давления пороховых газов

Итак, в ходе проектирования патрона 14,5 х 114 установлено:

1. При недостаточной силе пороха невозможно разогнать пулю до требуемой скорости без превышения максимально допустимого давления, ни при каком импульсе пороха.

2. Существует минимально достаточная сила пороха, при которой достигается требуемая скорость пули, при этом необходимую скорость можно достигнуть в широком диапазоне пар значений импульса пороха и веса заряда, плотность заряжания при этом наибольшая. В этих условиях самые низкие требования к стабильности свойств пороха и точности навески заряда.

3. При большой силе пороха требуемая скорость пули достигается всегда, но с увеличением силы пороха, сужается диапазон возможных пар значений импульса пороха и веса заряда, обеспечивающих необходимую скорость, кроме этого уменьшается вес заряда. Все это повышает требования к стабильности характеристик пороха и точности навески пороха.

4. С увеличением силы пороха время горения (импульс пороха) приходится уменьшать.

5. Увеличение импульса пороха при постоянной силе пороха увеличивает время горения заряда, снижает максимальное давление, может привести к неполному сгоранию заряда при недостаточной силе пороха.

Литература:

1.Верещагин П.В., Беспалов Д.В. Разработка охотничьего патрона с улучшенными характеристиками 6,5 GRENDEL / Управление качеством образования, продукции и окружающей среды: материалы 9-й Всеросс. научно-практ. конф / под ред. д.т.н., профессора А.Г. Овчаренко. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2015. – 333с.-С. 100-102.

РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ ЗАГОТОВОК ПАТРОННО-ГИЛЬЗОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

П.В. Верещагин, Д.В. Колесников

Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Бийск e-mail: vpv@bti.secna.ru

В условиях массового производства металлических деталей, типа гильз стрелкового оружия, основной статьей расхода являются затраты на листовой прокат. Поэтому при проектировании таких технологических процессов особое внимание следует уделять правильному выбору формы и размеров заготовок. В штамповочном производстве основным правилом определения объема заготовки является равенство объемов готовой детали и заготовки с учетом припусков на технологические потери, такие как обязательные обрезки и угар на термических операциях.

Базовой технологической схемой для производства гильз является многократная вытяжка с утонением стенок и последующие операции объемной штамповки донного участка, обжима дульцевой части изделия. При такой схеме технологического процесса важным оказывается не только правильный выбор объема заготовки, но рациональная толщина заготовки. Слишком большая толщина заготовки увеличивает количество операций вытяжки или сильно затрудняет их, так как утоняется стенка от начальной завышенной толщины заготовки. Кроме этого излишняя толщина заготовки осложнит проведение операций штамповки дна, так как потребуется перемещать излишки металла в стенки изделия, что требует очень больших усилий, снижает стойкость инструментов на операции. Слишком маленькая толщина заготовки не позволит сформировать дно изделия при выполнении штамповки, для этого не хватит металла донной части. Таким образом, при выборе толщины заготовки для изготовления гильзы следует выбирать минимально возможную толщину листа из стандартного ряда, обеспечивающую формирование фигурной донной части изделия. Для выполнения этого условия следует потребовать равенства объемов нижней (придонной) части готового изделия и полуфабриката последней вытяжки, после которой производится формирование донного участка гильзы.

Исходными данными для расчета заготовки является размеры гильзы, приведенные в таблицах 1 и 2

Сечение	Расстояние от дна до сечения, мм	Диаметр, мм	Толщина стенки, мм
Нижняя часть корпуса, (нрс)	h	d _{Hpc}	S _{Hpc}
Под скатом, (срс)	h _{cpc}	d _{cpc}	S _{cpc}
Над скатом	h _{ckt}		
Дульце (нрс)	h _{Bpc}	d _{Bpc}	S _{Bpc}

Таблица 1. Размеры верхней части гильзы.

Таблица 2. Размеры нижней части гильзы.

Наружний диа- метр фланца, мм	Толщина фланца, мм	Толщина дна, мм	Диаметр к ного гнез	апсуль- да, мм	Глубина капсуль- ного гнезда, мм
d _{φn}	S _{фл}	S _{дна}	D _{KT}		h _{кг}
Радиус сопряжения дна и корпуса гильзы, мм				r	

Выбор заготовки разбивается на две задачи:

- первая определить объем готового изделия, назначить припуски на технологические потери и вычислить объем заготовки;

- вторая задача из условия равенства объемов придонных участков готового изделия и последней вытяжки определить толщину заготовки, определить диаметр заготовки для вырубки.

Объем дна гильзы, как сумма объемов цилиндрической и фланцевой частей:

$$V_{\text{дна}} = \frac{\pi}{4} \cdot \left[d_{\text{дна}}^2 \cdot s_{\text{дна}} + K_{\phi\pi} \cdot \left(d_{\phi\pi}^2 - d_{\text{нpc}}^2 \right) \cdot h_{\phi\pi} - D_{\text{kre}}^2 \cdot h_{\text{kr}} \right],$$

где К_{фл} = 0,75…1,25 – коэффициент, учитывающий наличие фаски на фланце и последующую подрезку.

Высота участка малого радиуса:

$$h_{\mu pc} = r \cdot (1 - \sin \beta) . \tag{1}$$

Здесь β – угол конусности внутренней поверхности изделия.

Расстояние от оси заготовки до центра окружности радиусного участка пуансона последней штамповки:

$$\mathbf{r}_{\rm m} = 0.5 \cdot \left[\mathbf{d}_{\rm Hpc} - 2 \cdot \left(\mathbf{s}_{\rm Hpc} + \mathbf{r} \right) \right] \quad . \tag{2}$$

Расстояние по высоте от начала координат (нрс) до начала радиусной части пуансона последней штамповки:

$$z_{\rm m} = \mathbf{r} \cdot \sin \beta \,. \tag{3}$$

Объем радиусного участка сопряжения дна и стенки гильзы:

$$V_{\text{pad}} = \pi \cdot \left[h_{\text{Hpc}} \cdot \left(0, 25 \, d_{\text{Hpc}}^2 - r_{\text{III}}^2 \right) - \left[r^2 \cdot (r - z_{\text{III}}) - \frac{1}{3} \cdot \left(r^3 - z_{\text{III}}^3 \right) + r_{\text{III}} \cdot \left(\frac{\pi}{2} \cdot r^2 - z_{\text{III}} \cdot \sqrt{r^2 - z_{\text{III}}^2} - r^2 \cdot \arcsin\left(\frac{z_{\text{III}}}{r} \right) \right) \right] \right]$$

$$(4)$$

Объем верхней части корпуса для изделия с конической стенкой, как разность объемов наружного и внутреннего конусов:

$$\begin{split} \mathbf{V}_{\mathtt{kpn}} &= \frac{\pi}{12} \cdot \left(\mathbf{h}_{\mathtt{cpc}} - \mathbf{h}_{\mathtt{hpc}} \right) \cdot \left[\mathbf{d}_{\mathtt{hpc}}^2 + \mathbf{d}_{\mathtt{cpc}}^2 + \mathbf{d}_{\mathtt{hpc}} \cdot \mathbf{d}_{\mathtt{cpc}} - \\ & - \left[\left(\mathbf{d}_{\mathtt{hpc}}^2 - 2 \cdot \mathbf{s}_{\mathtt{hpc}}^2 \right)^2 + \left(\mathbf{d}_{\mathtt{cpc}}^2 - 2 \cdot \mathbf{s}_{\mathtt{cpc}}^2 \right)^2 + \left(\mathbf{d}_{\mathtt{cpc}}^2 - 2 \cdot \mathbf{s}_{\mathtt{cpc}}^2 \right) \cdot \left(\mathbf{d}_{\mathtt{hpc}}^2 - 2 \cdot \mathbf{s}_{\mathtt{hpc}}^2 \right) \right] \end{split}$$

Объем ската, как разность объемов наружного и внутреннего конусов:

$$\begin{split} \mathbf{V}_{\text{ckt}} &= \frac{\pi}{12} \cdot \left(\mathbf{h}_{\text{ckt}} - \mathbf{h}_{\text{cpc}} \right) \cdot \left[\mathbf{d}_{\text{bpc}}^2 + \mathbf{d}_{\text{cpc}}^2 + \mathbf{d}_{\text{bpc}} \cdot \mathbf{d}_{\text{cpc}} - \mathbf{h}_{\text{cpc}} \right] \\ &- \left[\left(\mathbf{d}_{\text{bpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{bpc}} \right)^2 + \left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right)^2 + \left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right) \cdot \left(\mathbf{d}_{\text{bpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{bpc}} \right) \right] \right] \\ &+ \left[\left(\mathbf{d}_{\text{bpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{bpc}} \right)^2 + \left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right)^2 + \left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right) \cdot \left(\mathbf{d}_{\text{bpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{bpc}} \right) \right] \right] \right] \\ &+ \left[\left(\mathbf{d}_{\text{bpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{bpc}} \right)^2 + \left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right)^2 + \left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right) \cdot \left(\mathbf{d}_{\text{bpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{bpc}} \right) \right] \right] \right] \\ &+ \left[\left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right)^2 + \left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right)^2 + \left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right) \cdot \left(\mathbf{d}_{\text{bpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right) \right] \right] \right] \right] \\ &+ \left[\left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right)^2 + \left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right)^2 + \left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right) \cdot \left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right) \right] \right] \right] \right] \\ &+ \left[\left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right)^2 + \left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right)^2 + \left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right) \cdot \left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right) \right] \right] \right] \right] \\ &+ \left[\left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right] + \left[\left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right)^2 + \left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right) \right] \right] \right] \right] \\ &+ \left[\left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right] \right] \right] \\ &+ \left[\left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right] \right] \\ &+ \left[\left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right)^2 + \left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right) \right] \right] \\ &+ \left[\left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right] \right] \\ &+ \left[\left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right] \right] \\ &+ \left[\left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right)^2 + \left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right] \right] \\ &+ \left[\left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right] \right] \\ &+ \left[\left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right] \right] \\ &+ \left[\left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right] \right] \\ &+ \left[\left(\mathbf{d}_{\text{cpc}} - 2 \cdot \mathbf{s}_{\text{cpc}} \right] \\ &+ \left[\left($$

Объем дульца:

$$V_{\text{длц}} = \frac{\pi}{4} \cdot \left(h_{\text{bpc}} - h_{\text{ckt}} \right) \cdot \left[d_{\text{hpc}}^2 - \left(d_{\text{bpc}} - 2 \cdot s_{\text{bpc}} \right)^2 \right]^2$$

Объем готового изделия выражается в виде суммы элементарных объемов:

 $V_{\rm изд} = V_{\rm длц} + V_{\rm ckt} + V_{\rm kpn} + V_{\rm pag} + V_{\rm днa}$.

Объем изделия с учетом технологических потерь в дальнейшем используем для определения диаметра рондоли, но до этого следует подобрать толщину заготовки.

Ниже приводятся расчетные зависимости для вычисления объема нижней части полуфабриката последней вытяжки

Наружный диаметр полуфабриката последней вытяжки:

$$\mathbf{d}_{\mathrm{n}} = \mathbf{d}_{\mathrm{Hpc}} \cdot \left(1 - \mathbf{m}_{\mathrm{III}}\right)^{2},$$

где тш = 0,02...0,025 – учитывает увеличение диаметра на штамповке дна.

Высота участка малого радиуса - hnнpc, расстояние от оси заготовки до центра окружности радиусного участка пуансона - гц, расстояние по высоте от начала координат (нpc) до начала радиусной части пуансона последней вытяжки - zn определяются по расчетным зависимостям (1 – 3) при подстановке в них dn - наружного диаметра, rn - радиуса сопряжения дна и корпуса и β_n – конусности стенки последней вытяжки. Объем зоны малого радиуса на последней вытяжке V_{npag} определяется по формуле (4) при подстановке в нее параметров последней вытяжки.

Дно полуфабриката после последней вытяжки имеет сложную наружную поверхность, включающую в себя сферический участок сопряжения дна и стенки, а также плоский участок в центральной части дна заготовки, рисунок 1.



Радиус внешней сферической поверхности дна последней вытяжки:

 $\mathbf{R} = \mathbf{r}_{n} + \mathbf{s}_{0}$

Здесь s₀ – толщина заготовки, листа.

Расстояние он начала координат (нрс) до начала сферической части внешней поверхности дна:

$$z_{c\varphi} = \sqrt{R^2 - (s_{\mu p c} + r_n)^2}$$

Высота сферической части:

 $h_{c\phi} = R - z_{c\phi}$

Объем сферического участка дна:

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_{c\phi} &= \pi \cdot \left[\mathbf{R}^2 \cdot \mathbf{h}_{c\phi} - \frac{1}{3} \cdot \left(\mathbf{R}^3 - \mathbf{z}_{c\phi}^3 \right) + \right. \\ &+ r_{\mathfrak{q}} \cdot \left(\frac{\pi}{2} \cdot \mathbf{R}^2 - \mathbf{z}_{c\phi} \cdot \sqrt{\mathbf{R}^2 - \mathbf{z}_{c\phi}^2} - \mathbf{R}^2 \cdot \arcsin\left(\frac{\mathbf{z}_{c\phi}}{\mathbf{R}}\right) \right) \right] \end{aligned}$$

Объем внутреннего цилиндра дна, за пределами сферической части:

$$V_{\mu\mu\pi} = \pi \cdot r_{\mu}^2 \cdot s_0$$

Объем кольца, на котором лежит сферический участок:

$$V_{\text{кольца}} = \pi \cdot \left(0,25 \cdot d_n^2 - r_{\mu}^2\right) \cdot \left(s_0 - h_{c\varphi}\right)$$

Определим объем дна полуфабриката последней вытяжки, путем сложения элементарных объемов:

 $V_{n \text{дна}} = V_{n c \dot{\Phi}} + V_{\text{цил}} + V_{\text{кольца}}$

Толщину заготовки подбираем из условия равенства объемов донной и радиусной части изделия и предпоследней вытяжки:

$$V_{\text{дна}} + V_{\text{рад}} = V_{\text{пдна}} + V_{\text{прад}}$$

Увеличение толщины заготовки s0 и внутреннего радиуса сопряжения дна и корпуса rn увеличивают объем придонного участка последней вытяжки. При этом желательно выполнить следующие условия:

- относительная толщина дна последней вытяжки (s0/dn) $\leq 0,20 \div 0,40;$

- относительный радиус сопряжения дна и корпуса (rn/s0) $\leq 0.30 \div 0.80$.

Таким образом, объем придонного участка полуфабриката последней вытяжки зависит лишь от двух параметров радиуса сопряжения и толщины исходной заготовки, которая и является искомой минимизируемой величиной. Поэтому при подборе толщины заготовки задаются толщиной заготовки, и проводят расчеты с минимально и максимально возможным радиусом сопряжения. Если оба рассчитанных значений объема оказываются больше или меньше объема придонного участка гильзы, тогда либо уменьшают, либо увеличивают толщину заготовки. В противном случае уточняют радиус сопряжения, пока не выполнится условие равенства объемов придонных участков.

После подбора толщины заготовки и уточнения радиуса сопряжения дна и стенки последней вытяжки из условия равенства объемов готового изделия и заготовки определяется диаметр заготовки:

$$\mathbf{d}_{0} = \sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot \frac{\mathbf{V}_{\text{HSH}}}{\mathbf{s}_{0} \cdot \boldsymbol{\eta}}}$$

Здесь η=0,75÷0,85 - коэффициент использования металла, без учета раскроя листа, меньшие значения для больших толщин.

Изложенная выше методика выбора толщины заготовки применительно к изготовлению специзделий позволяет минимизировать количество вытяжных операций или облегчить их проведение, повысить стойкость инструментов при штамповке, исключив перемещение металла придонного участка в стенки изделия, при этом гарантируется полное заполнение гравюры штампа.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА РАССЕИВАНИЕ ПУЛЬ СТРЕЛКОВОГО ОРУЖИЯ

П.В. Верещагин, Р.А. Самарин

Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Бийск e-mail: vpv@bti.secna.ru

При движении стабилизированной вращением пули она испытывает сложное пространственное поступательное и вращательное движение.

В данном исследовании рассматривается вращательное движение пули на траектории и его влияние результаты стрельбы.

Вращательное движение пули на траектории координатах Эйлера представляет собой сумму трех вращательных движений: скорости вращения снаряда вокруг центральной оси ω , скорости нутации δ' скорости вращения снаряда оси вокруг вектора скорости; скорости прецессии ν' .

В координатах Крылова вращательное движение складывается из: вращения вокруг продольной оси снаряда w; вращения вокруг двух взаимно перпендикулярных осей перпендикулярных вектору скорости, ось Y совпадает с направление подъемной силы, бу и бz.

В полете на снаряд действует сопротивление воздуха R, приложенное в центре сопротивления пули, сила тяжести, приложенная в центре тяжести снаряда, рисунок 1. Действие опрокидывающего - дестабилизирующего момента устраняется быстрым вращением снаряда вокруг продольной оси, пуля остается стабильной на траектории. Полностью устранить действие опрокидывающего момента не удается, поэтому ось пули отклоняется от касательной к траектории, формируется угол нутации. Горизонтальная проекция силы сопротивления определяет силу лобового сопротивления R_T, а вертикальная ее проекция подъемную силу R_N. Проекции силы сопротивления воздуха - компоненты равнодействующей силы, а моменты, создаваемые ими входят в равнодействующий момент системы.

Для определения сил и моментов, действующих на пулю в полете использованы известные функции внешней баллистики. Расчетные зависимости приводятся только для функций, использованных в дальнейших расчетах, характерные размеры снаряда представлены на рисунке 2.

Опрокидывающий момент:

$$M = d^2 h \cdot 1000 \cdot \Delta(y) \frac{\rho_0}{\rho_0^{\text{cr}}} v^2 K_M\left(\frac{v}{a}\right) f_M(\delta)$$

Здесь $\Delta(y)$ - функция плотности воздуха от высоты траектории; ρ_0^{cT} - плотность стандартной атмосферы; ρ_0 - плотность в точке вылета; $K_M\left(\frac{v}{a}\right)$ - опытная функция, коэффициент опрокидывающего момента; v - скорость полета снаряда; а - скорость зву-ка, 340 м/с; $f_M(\delta)$ - опытная функция влияния угла нутации.


Плечо опрокидывающего момента:

$$h = \frac{V - A_{\mathcal{I}} l_{\mathcal{I}}}{d^2}$$

Здесь V - объем пули; A_{d} - площадь дна пули; l_{ll} - расстояние от дна до центра тяжести пули.

Демпфирующий момент зависит от угловой скорости поворота снаряда в направлениях перпендикулярных вектору скорости снаряда и от его длины:

$$M_D = dl^2 \cdot 1000 \cdot \Delta(y) \frac{\rho_0}{\rho_0^{\rm cr}} v K_D\left(\frac{v}{a}\right) \dot{\delta}_{yz}$$

Здесь $K_D\left(\frac{v}{a}\right) \approx (0,60 \div 0,85) \cdot 10^{-4}$ - коэффициент влияние углового поворота снаряда; $\dot{\delta}_{yz}$ - угловая скорость вращения вокруг осей перпендикулярных скорости движения снаряда.

Момент поверхностного трения определяется длиной снаряда и серостью его вращения относительно продольной оси ω :

$$M_{\Gamma} = d^2 l \cdot 1000 \cdot \Delta(y) \frac{\rho_0}{\rho_0^{\rm cr}} v K_{\Gamma}\left(\frac{v}{a}\right) \omega$$

Здесь $K_{\Gamma}\left(\frac{v}{a}\right) \approx 2 \cdot 10^{-5}$ - коэффициент затрат на трение вращающегося корпуса снаряда; ω - угловая скорость вращения снаряда относительно продольной оси.

Сила лобового сопротивления:

$$R_T = id^2 \cdot 1000 \cdot \Delta(y) \frac{\rho_0}{\rho_0^{\text{CT}}} v^2 K_T \left(\frac{v}{a}\right) (1 + \alpha_T \delta^2)$$

Здесь і - коэффициент формы пули; $K_T\left(\frac{v}{a}\right)$ - опытный коэффициент; α_T - опытный коэффициент учитывающий влияние угла нутации на лобовое сопротивление.

Подъемная сила:

$$R_{N} = d \cdot l \cdot 1000 \cdot \Delta(y) \frac{\rho_{0}}{\rho_{0}^{cr}} v^{2} K_{N} \left(\frac{v}{a}\right) \delta(1 + \alpha_{N} \delta^{2})$$

Здесь l - длина пули; $K_{N} \left(\frac{v}{a}\right)$ и α_{N} - опытные функции.

Система уравнений Эйлера, для условий, когда на вращение снаряда действует только прокидывающий момент:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}(\omega + \dot{\nu} \cdot \cos(\delta)) = 0\\ \frac{d}{dt}[J_A(\omega + \dot{\nu} \cdot \cos(\delta))\cos(\delta) + J_B\dot{\nu} \cdot \sin^2(\delta)] = 0\\ J_B \cdot \ddot{\delta} + J_A(\omega + \dot{\nu} \cdot \cos(\delta))\dot{\nu} \cdot \sin(\delta) - J_B\dot{\nu}^2 \cdot \sin^2(\delta)\cos(\delta) = M \end{cases}$$

Здесь і - скорость прецессии; I_A - полярный момент инерции снаряда; I_B - экваториальный момент инерции снаряда; $\ddot{\delta}$ - вторая производная угла нутации по времени *t*.

Для устойчивых снарядов выполнятся условие $\sigma > 0$. Зависимость, характеризующая изменение угла нутации устойчивого снаряда:

$$\delta = \frac{\dot{\delta}_0}{\alpha \sqrt{\sigma}} \sin(\alpha \sqrt{\sigma} t)$$

Функция описывает колебательное движение с ограниченной амплитудой δ_{\max} и периодом колебаний T_{δ} :

$$\delta_{max} = \frac{\delta_0}{\alpha \sqrt{\sigma}}$$
$$T_\delta = \frac{\pi}{\alpha \sqrt{\sigma}}$$

Здесь δ_0 - начальная скорость нутации, появляется при несовпадении геометрической оси снаряда или оси динамического равновесия пули и оси канала ствола, рисунок 4.

Угловая скорость прецессии снаряда в канале ствола равна угловой скорости вращения относительно продольной оси $\dot{v} = \omega$.

В момент вылета из канала ствола начальная скорость нутации определится начальной скоростью вращения и углом є

Здесь *ग* - шаг нарезов; *v*₀ - начальная скорость снаряда.



Величина угла прецессии при постоянной скорости прецессии равной α определится $\nu = \nu_0 + \alpha t$. При переменной скорости прецессии интегрированием по времени полета:

$$v = v_0 + \int_0^t \dot{v} dt$$

На рисунке 6 представлено нутационное движение пули, на рисунке 7 прецессионное движение. Анализ рисунков показывает, что при отсутствии начального угла нутации скорость прецессии постоянна, а нутационное движение носит периодический колебательный характер.

Данные рисунков 5 и 6 представлены для оболочечной пули охотничьего патрона 7,62х39. В расчетах дополнительно учтено снижение скорости полета снаряда за счет сил лобового сопротивления и уменьшение скорости вращения снаряда за счет потерь на трение. Изменение скоростей полета и вращения аппроксимировано функциями:

$$v = v_0 e^{-k_v t}$$
$$\omega = \omega_0 e^{-k_v t}$$

Здесь k_v - коэффициент снижения скорости, получался подбором известному закону изменения скорости на траектории; $k_v = 0.6$ - коэффициент уменьшения скорости вращения снаряда, принят по рекомендациям Чурбанова Е.В. При постоянной скорости полета и скорости вращения амплитуда угла нутации не уменьшается.

Наибольший угол нутации при малых углах бросания приближенно равен:

 $\delta_{MAX} = B_1 + B_2$

Изменение угла нутации во времени:

$$\delta = \sqrt{\delta_y^2 + \delta_z^2}$$



А) Изменение угла нутации в полярных координатах
 Б) Изменение амплитуды угла нутации во времени
 В) Изменение угла нутации во времени
 Рисунок 5 - Нутационное движение пули



Характер вращательного движения оси пули иллюстрируется рисунком 7.

Как следует из рисунка 8, вращательное движение оси снаряда перестает быть колебательным, центр вращения не лежит на касательной к траектории, центр тяжести пули движется на некотором удалении от вектора скорости, угол нутации не обращается в ноль.

Как следует из рисунка 9, скорость прецессии при начальном угле нутации испытывает периодические, почти разрывные уменьшения скорости до отрицательных значений. Это делает график изменения угла прецессии зигзагообразным.

Сложное вращательное движение снаряда формирует разброс траекторий по дальности стрельбы, высоте траектории и боковом отклонении.

Понижение траектории боковое перемещение определяется силой тяжести и подъемной силой.

Влияние нутационно-прецессиионного движения на траекторию пули иллюстрируется рисунком 10.



 Б) Вращательное движение относительно осей Y и Z
 Г) Амплитуды нутации при наличии начального угла нутации линия δ_{MAX} и без начального угла нутации δ_{max}, по Эйлеру





Рисунок 8 - Изменение модуля угла нутации во времени



Рисунок 9 - Угол и скорость прецессии от времени полета, соответственно, V_Σ и i с начальным углом нутации; v и α без начального угла нутации.



A) График понижения траектории и боковых перемещений относительно вектора скорости Б) Вертикальное боковое перемещение во времени

Рисунок 10 - Движение на траектории вращающейся пули с начальным углом и скоростью нутации

Как следует из данных рисунка 10, движение неидеальной пули на траектории имеет сложный колебательный характер. Траектория в целом понижается, но снижение идет по периодическому закону, с незначительными локальными подъемами. В боковом направлении движение тоже периодическое, пуля вращается вокруг вектора скорости с ограниченной амплитудой, при этом наблюдается постепенное смещение центральной оси вправо, в направлении основного вращательного движения пули.

Таким образом, расчетами показано, что на рассеивание при стрельбе оказывают влияние как конструктивные характеристики боеприпаса, а именно положение центров тяжести и сопротивления воздуха, так и технологические погрешности его изготовления, а именно смещение центра тяжести снаряда относительно его продольной оси. Кроме этого на рассеивание влияют характеристики и свойства оружия, правильное положение пули в канале ствола, воздействие ствола на снаряд в момент его вылета. Установлено, что наибольшее влияние на рассеивание оказывает положение центра тяжести пули, как по продольной оси боеприпаса, так и смещение его в боковом направлении .

Литература:

1. Верещагин П.В., Беспалов Д.В. Разработка охотничьего патрона с улучшенными характеристиками 6,5 GRENDEL / Управление качеством образования, продукции и окружающей среды: материалы 9-й Всеросс. научно-практ. конф / под ред. д.т.н., профессора А.Г. Овчаренко. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2015. – 333с.-С. 100-102.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕЙТРОННЫХ СЕТЕЙ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ ПАТРОНОВ СТРЕЛКОВОГО ОРУЖИЯ

П.В. Верещагин, В.А. Пимкин

Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Бийск e-mail: vpv@bti.secna.ru

Использование нейронных сетей (HC) в современной науке широко распространено. Применение охватывают все сферы деятельности человечества. Эффективно использование программных продуктов на базе нейронных сетей и в оборонной промышленности. Так на кафедре ракетные двигатели и высокоэнергетические устройства автоматических систем Бийского технологического института нейронные сети были успешно использованы для определения количества операций обжима оболочек, проектирования гильз стрелкового оружия [1-3]. При разработке математических моделей реализующих нейронные сети не использовалось специализированное программное обеспечение, это ограничивало возможности по моделированию сложных систем с большим количеством входных параметров. По этой причине нами сделана попытка использования современных математических пакетов для определения параметров порохового заряда для патронов стрелкового оружия. Навеска и марка пороха зависит от большого количества входных параметров как оружия, так и пули. Обычно решение ведут либо табличным способом с использованием таблиц внутренней баллистики ГАУ, либо численно решается основная задача внутренней баллистики - система дифференциальных уравнений. Оба подхода к решению этой задачи - это подбор параметров зерна пороха и подбор веса заряда. Нейронная сеть должна по входным параметрам прогнозировать параметры зерна пороха и вес заряда, без перебора проектировщиком большого количества вариантов.

В настоящее время есть большое количество марок порохов с различными характеристиками, каждый вид пороха можно применить только в определенных патронах, для получения требуемых давления пороховых газов и скорости пули.

В данной работе решалась проблема выбора условий заряжания для винтовочных и автоматных патронов, с применением нейронных сетей. Пистолетные патроны, с цилиндрической гильзой, при обучении нейронной сети не использовались, потому баллистические требования к ним сильно отличаются от требований бутылочным патронам.

Во-первых, были выбраны баллистические параметры, определяющие условия заряжания, это:

- 1. Начальная скорость пули V₀, м/с;
- 2. Максимальное давление пороховых газов Р, МПа;
- 3. Калибр d, мм;
- 4. Вес пули q, г;
- 5. Объем гильзы с посаженной пулей V, см³;
- 6. Количество объемов расширения п.

Во-вторых, были собраны баллистические параметры по 57 патронам с различными пулями, к разным системам стрелкового оружия. Эти данные были внесены в таблицу, рисунок 1.

На третьем этапе проводится анализ данных с помощью нейронных сетей, указываем тип задачи, в данной работе использовалась задача регрессии. Инструмент для работы с сетью – «Конструктор сетей», создает сеть с определенным типом, архитектурой и входными/выходными переменными. В нашем случае тип сети – РБФ-сеть. Выбирается метод обучения, в нашем случае К-средних.

	1 V0,м/с	2 Pmax, мпа	3 n	4 d,мм	5 q,r	6 V,см3	7 qz,r	8 Ik*10^4, Па*с
5,45 промеж повыш пробив спосо	930	306,5	23,2	5,45	3,59	1,56	1,5	15
5,6 охот свинц серд	920	309,64	31,1	5,6	3,47	1,9	1,21	15
7,62 промеж свинц	720	299,1	31	7,62	7,9	2,25	1,75	15
7,62 промеж стальн	720	274,6	34,5	7,62	8	2,01	1,58	15
7,62 промеж трас т-45	720	274,6	35,5	7,62	7,5	1,95	1,6	15
7,62 промеж бз	720	274,6	35,2	7,62	7,5	1,97	1,59	15
7,62 промеж заж	750	274,6	35,3	7,62	6,5	1,96	1,58	15
7,62охот экспан sp	730	274,6	41,8	7,62	9,72	2,12	1,6	15
7,62охот экспан һр	745	274,6	35,6	7,62	8,06	2,08	1,6	15
7,62 винт тяж свинц	800	305,6	34,2	7,62	11,8	3,61	3,16	22
7,62 винт эксп	805	305,6	32,5	7,62	11,5	3,8	3,16	22
7,62 винт тяж суррог стальн серд	800	311,2	35,6	7,62	11,5	3,462	3,16	22
7,62 винт ЛПС стальн	825	305,6	28,6	7,62	9,6	3,62	3,12	22
7,62 снайпер стальн	825	305,6	28,2	7,62	9,54	3,67	3,15	22
7,62 винт 6-30	820	305,6	34,1	7,62	10,65	3,72	3,16	22
7,62 винт бз б-32	865	305,6	34	7,62	9,95	3,73	3,15	22
7,62 винт бз бс-40	810	305,6	32,9	7,62	12,25	3,86	3,17	22
7,62 винт бз б3	840	311,2	30,1	7,62	10,85	3,45	3,17	22
7,62 винт трас Т-30, Т-46	830	311,2	38,1	7,62	9,5	3,32	3,17	22
7,62 винт модерн Т-46М	840	311,2	29,9	7,62	9,7	3,47	3,13	22
7,62 винт БТ	865	311,2	38,9	7,62	10,9	3,25	3,14	22
7,62 винт бзт	865	311,2	38,9	7,62	9,1	3,25	3,14	22
7,62 винт бэт 3Б-46	865	311,2	39,3	7,62	10,02	3,21	3,13	22
7,62 винт пз	830	311,2	35,9	7,62	10,02	3,53	3,17	22
7,62 ШКАС тяж	800	305,6	31,6	7,62	11,8	3,61	3,17	22
7,62 ШКАС 6-30	815	305,6	30,7	7,62	10,7	3,72	3,19	22
7,62 ШКАС бз Б-32	815	305,6	30,6	7,62	9,95	3,73	3,19	22
7,62 ШКАС трас Т-30, Т-46	810	311,2	34,2	7,62	9,55	3,32	3,17	22
7,62 ШКАС бт	810	311,2	35	7,62	10,9	3,25	3,14	22
7.62 ШКАС БЗТ	810	311.2	35	7.62	9.1	3.25	3.14	22

Рисунок 1 – Фрагмент таблицы исходных данных

	qz,r	lk*10^4, Па*с	qz,r.30	lk*10^4,
				Па*с.30
5,45 промеж повыш пробив способ	1,50000	15,00000	1,71963	15,00897
5,6 охот свинц серд	1,21000	15,00000	0,87331	14,95849
7,62 промеж свинц	1,75000	15,00000	1,70319	13,82950
7,62 промеж стальн	1,58000	15,00000	1,62111	14,88447
7,62 промеж трас т-45	1,60000	15,00000	1,47451	14,74322
7,62 промеж бз	1,59000	15,00000	1,50279	14,82202
7,62 промеж заж	1,58000	15,00000	1,38201	16,65901
7,62охот экспан sp	1,60000	15,00000	1,40852	12,82984
7,62охот экспан hp	1,60000	15,00000	1,66304	15,37882
7,62 винт тяж свинц	3,16000	22,00000	3,05414	21,79778
7,62 винт эксп	3,16000	22,00000	3,14719	21,97996
7,62 винт тяж суррог стальн серд	3,16000	22,00000	3,31283	22,12561
7,62 винт ЛПС стальн	3,12000	22,00000	3,12049	21,55732
7,62 снайпер стальн	3,15000	22,00000	3,14093	21,59433
7,62 винт 6-30	3,16000	22,00000	3,03710	21,99858
7,62 винт бз б-32	3,15000	22,00000	3,36082	22,86972
7,62 винт бз бс-40	3,17000	22,00000	3,32772	21,71182
7,62 винт бз б3	3,17000	22,00000	4,04199	19,81277
7,62 винт трас Т-30, Т-46	3,17000	22,00000	3,23768	21,73666
7,62 винт модерн Т-46М	3,13000	22,00000	3,84750	20,22714
7,62 винт БТ	3,14000	22,00000	3,64917	21,09228
7,62 винт бэт	3,14000	22,00000	3,26212	21,40589
7,62 винт бэт 3Б-46	3,13000	22,00000	3,42225	21,24347
7,62 винт пз	3,17000	22,00000	3,48914	21,33974
7,62 ШКАС тяж	3,17000	22,00000	3,16851	21,58256
7,62 ШКАС 6-30	3,19000	22,00000	3,13635	21,83254
7,62 ШКАС бз Б-32	3,19000	22,00000	3,00535	22,14914
7,62 ШКАС трас Т-30, Т-46	3,17000	22,00000	3,11217	22,51864
7,62 ШКАС бт	3,14000	22,00000	3,31195	21,97890

Рисунок 2 – Фрагмент таблицы предсказанных значений после повторного обучения

После первого обучения проводится анализ предсказанных значений по итоговой таблице. Обычно исходные данные и полученные значения имеют значительные разли-

чия для некоторых элементов. Для того чтобы добиться удовлетворительных результатов для всех элементов таблицы, необходимо повторить обучение, варьируя числом скрытых элементов. В итоге получаем таблицу результатов, которые удовлетворяют поставленным требованиям с заданной точностью.

Сравнение таблицы результатов второго обучения с исходными данными, показывает, что результаты удовлетворительны, отклонение предсказанных значений веса пороха в среднем не превышает 5%, а конечного импульса пороха менее 3%, от исходных данных. Чтобы свести это отклонение к нулю, необходимо вводить новые данные и на их примере обучать нейронную сеть.

Таким образом, сформирована база данных патронов бутылочной формы, на их примере разработана и обучена нейронная сеть достоверно предсказывающая величину навески порохового заряда и конечный импульс порохового зерна - марку пороха, с достаточной точностью. Окончательно вес заряда и марка пороха корректируются при отработке технологии сборки патрона, и могут незначительно изменятся в зависимости от партии пороха, срока и условий его хранения.

Литература:

1. Верещагин П.В., Ермилов Е.Е., Тушкина Т.М. Искусственная нейронная сеть для определения количества операций обжима оболочек пуль. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2012618682, 2012.

2. Верещагин П.В., Ермилов Е.Е., Тушкина Т.М. Использование искусственных нейронных сетей в проектировании технологии изготовления пуль. Южно-Сибирский научный вестник. – 2012. – №2 – С. 79-81. Режим доступа: http://s-sibsb.ru/images/articles/2012/2/20_79-80.pdf

3. Верещагин П.В., Ермилов Е.Е., Тушкина Т.М. Применение искусственных нейронных сетей в проектировании гильз патронов стрелкового вооружения. Материалы 11-ой Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе». – Новосибирск: НГТУ, 2013. – С. 114–115

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБОЛОЧЕК ПУЛЬ

П.В. Верещагин, Д.В. Колесников

Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им.И.И. Ползунова, г. Бийск, e- mail: vpv@bti.secna.ru

Технологический процесс изготовления пуль стрелкового оружия, рисунок 1, включает в себя большое количество технологических операций разного рода - механических, термических, химических. Наибольшей сложностью и трудоемкостью отличается процесс получения оболочки пули, схема этого процесса показана на рисунке 2.



Рисунок 1 - Двухэлементная пуля 1- оболочка пули; 2- сердечник

Наибольшей сложностью и трудоемкостью отличается процесс получения оболочки пули, схема этого процесса показана на Рисунке - 2.



Рисунок 2 - Схема технологического процесса изготовления оболочки пули и свинцового сердечника.

Обычно технологический процесс изготовления оболочки состоит из следующих этапов - вырубка, свёртка, отжиг и химическая обработка, вытяжка, обжим оживальной части, обрезка. Количество операций вытяжки и обжима может быть различным для разных изделий и методик проектирования операций. В данной статье рассматриваются и сравниваются два способа получения оживальной части пули.

В производстве применяется две основные разновидности формообразования оживальной части пули: ступенчатый и бесступенчатый способ. В настоящее время повсеместно применяется бесступенчатый обжим, не смотря на некоторые преимущества ступенчатой схемы. По это причине необходимы теоретические исследования, позволяющие сравнить два способа получения оживала оболочки пули, и установить наиболее эффективный.

Схема бесступенчатого обжима показана на рисунке 3. Формообразование полой тонкостенной заготовки осуществляется путем ее втягивания пуансоном в матрицу, имеющую оживальный профиль, до плотного контакта с рабочими инструментами по наружной и внутренней поверхностям. Процесс условно делится на две основные стадии.

Первая стадия – формоизменение заготовки без принудительного изменения толщины стенки. Заготовка втягивается пуансоном в матрицу, схема напряженного состояния соответствует вытяжке без утонения стенок.

Вторая стадия соответствует деформированию от момента полного прилегания наружной поверхности заготовки к поверхности матрицы и до окончания процесса штамповки. В это время происходит принудительное утонение стенки в зоне придонного участка с одновременным набором металла в зоне вершины за счет его выдавливания и утолщения вершины.

Схема ступенчатого обжима показана на рисунке 4. Ступенчатый способ обжима отличается от бесступенчатого тем, что полуфабрикаты на промежуточных операциях имеют ступенчатую форму, а на последней операции им придается оживальная форма...

Теоретический анализ показывает, что наиболее рациональной является двухоперационная схема ступенчатого способа, когда на только первой операции заготовке, придают ступенчатую форму, на последующих операциях заготовка имеет оживальную фигуру.





Рисунок 3— Схема бесступенчатого формообразования оболочки пули

Рисунок 4— Схема ступенчатого формообразования пули

На первой операции цилиндрический пуансон деформирует часть заготовки по схеме комбинированной вытяжки. Цель этой операции — максимальное уменьшение диаметра заготовки. Поэтому здесь применяется такая форма рабочего инструмента, которая позволяет получить наибольшую деформацию по диаметру.

На второй, чаще всего завершающей, операции происходит окончательное формирование оболочки. Формообразование радиусного профиля осуществляется за счет раздачи фигурной части, вытяжки донного участка и формовки стенки заготовки. Такой характер распределения деформаций способствует уменьшение напряжений растяжения в «опасном сечении», потому что растягивающие напряжения, действующие в нижней части оболочки суммируются со сжимающими напряжениями в верхней ее части.

Для проверки возможности проведения операции обжима с заданной степенью деформации следует проверить условие прочности опасного сечения, которое находится на участке радиусного сопряжения дна и стенки. Условие прочности:

$$\left|\sigma_{\rho}^{\max}\right| \leq [\sigma] \tag{1}$$

Здесь σ_{ρ}^{max} - наибольшее меридиональное напряжение; [σ] - допускаемое напряжение:

$$[\sigma] = \frac{r}{r+0.5S_{\pi}} \left(\sigma_{y} + \frac{\sigma_{p} - \sigma_{y}}{\varepsilon_{p} - \varepsilon_{y}} \left(0.58\varepsilon_{p} - \varepsilon_{y} \right) \right)$$
(2)

Здесь r - радиус сопряжения дна и стенки оживала заготовки; Sg - толщина дна заготовки, равна толщине листа S₀; ε_y и σ_y - логарифмическая деформация и истинное напряжение в момент образования шейки в испытаниях на растяжение; ε_p и σ_p - логарифмическая деформация и истинное напряжение в момент разрушения в испытаниях на растяжение.

Величина напряжений, действующих в опасном сечении неизвестна. Их значение определяется методом решения основного уравнения листовой штамповки (3) совместно с приближенным условием пластичности (4), [2]:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_{\rho}}{\mathrm{d}\rho} + \frac{\sigma_{\rho} - \sigma_{\theta}}{\rho} - \frac{\mathrm{f}}{\mathrm{sin}(\alpha)} \left(\frac{\sigma_{\rho}}{\mathrm{R}_{\rho}} + \frac{\sigma_{\theta}}{\mathrm{R}_{\theta}} \right) = 0 \tag{3}$$

$$\sigma_{\max} - \sigma_{\min} = \sigma_s \tag{4}$$

Здесь σ_{ρ} и σ_{θ} - меридиональное и окружное напряжения, действующие в очаге деформации, рисунок 3; ρ - радиус срединной поверхности оболочки; f - коэффициент трения заготовки о поверхность инструмента; α - угол между касательной к образующей

оболочки и осью симметрии; ^R_P - меридиональный радиус кривизны оболочки, рисунок 4; R_{θ} -радиус нормального конического сечения оболочки; σ_{max} и σ_{min} - наибольшее и наименьшее напряжение, действующие в очаге деформации; σ_s - сопротивление деформированию материала заготовки.

К концу второй стадии ступенчатого обжима, оболочки пули имеет вид, показанный на рисунке 5. На боковую поверхность заготовки переходит часть материала более толстого дна, это утолщение будет «раздавлено» позже на третьей стадии, которая определит наибольшее усилие. Такое утолщение в конце самой опасной второй стадии благоприятно сказывается на несущей способности опасного сечения, это следует учесть при определении допускаемых напряжений:

$$\left|\sigma_{\rho}^{\max}\right| \leq \left(\frac{S_{\mathcal{A}}}{S}\right)[\sigma] \tag{5}$$

Распределение деформаций по длине малой ступени и переходного участка представлено на рисунках 6 и 7.

В верхней части очага деформации при обжиме оболочки идет раздача стенки. Поэтому в стенках оболочки действуют сжимающие меридиональное и контактное напряжения, тангенсальное напряжение растягивающее, Следовательно, наибольшим напряжением является тангенсальное, а наименьшим окажется контактное напряжение. определяемое зависимостью:

$$\sigma_{\rm N} = -\left| S\left(\frac{\sigma_{\rho}}{R_{\rho}} + \frac{\sigma_{\theta}}{R_{\theta}} \right) \right| \tag{6}$$



обжима; Б) Заготовка после второго этапа второго обжима оболочки

Контактное напряжение всегда сжимающее, так как формируется контактным давлением со стороны инструмента.

С учетом сказанного, условие пластичности (4) и уравнение равновесия (3) запишутся в виде, соответствующем условиям раздачи. Граничное условие на входе в очаг деформации - меридиональных напряжений нет:

$$\begin{cases} \frac{d\sigma_{\rho}}{d\rho} + \frac{\sigma_{\rho} - (\sigma_{s} - \sigma_{N})}{\rho} - \frac{f}{\sin(\alpha)} \left(\frac{\sigma_{\rho}}{R_{\rho}} + \frac{\sigma_{s} + \sigma_{N}}{R_{\theta}} \right) = 0 \\ \sigma_{\theta} - \sigma_{N} = \sigma_{s} \\ \sigma_{\rho} \Big|_{\rho = R} = 0 \end{cases}$$
(7)



оживальной заготовок

унок 7 - Распределение деформаци по очагу деформации

На некотором удалении от входа в очаг деформации величина меридиональных сжимающих напряжений уменьшится настолько, что они станут наименьшими напряжениями в очаге деформации. Это изменит вид условия пластичности (4) и уравнения равновесия (3), в соответствии с новой схемой напряженного состояния. Условием смены схемы напряженного состояния является равенство меридиональных и контактных напряжений между собой. Граничное условие - значение меридионального напряжения, соответствующее условию смене условия пластичности:

$$\begin{cases} \frac{d\sigma_{\rho}}{d\rho} + \frac{-\sigma_{s}}{\rho} - \frac{f}{\sin(\alpha)} \left(\frac{\sigma_{\rho}}{R_{\rho}} + \frac{\sigma_{s} + \sigma_{\rho}}{R_{\theta}} \right) = 0 \\ \sigma_{\theta} - \sigma_{\rho} = \sigma_{s} \\ \sigma_{\rho} \Big|_{\rho = \rho_{pas,\pi}} = \left(\sigma_{\rho} = \sigma_{N} \right) \end{cases}$$

$$\tag{8}$$

В точке пересечения профилей заготовок ступенчатого и бесступенчатого обжима меняется вид технологической операции с раздачи на вытяжку, поэтому тангенсальные напряжения становятся сжимающими, а меридиональные растягивающими. Но на границе участков раздачи и вытяжки меридиональные напряжения не равны нулю, как в условиях обычной вытяжки, они имеют значительную величину, так как это наименьшие напряжения в конце участка раздачи, поэтому вблизи пересечения профилей формируется переходный участок, схема напряженного состояния которого соответствует обжиму. Граничное условие - значение меридионального напряжения в точке смены вида операции с раздачи на обжим (точка пресечения профилей, рисунок 6). Этим условиям соответствует система уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d\sigma_{\rho}}{d\rho} + \frac{\sigma_{\rho} - (\sigma_{N} - \sigma_{s})}{\rho} - \frac{f}{\sin(\alpha)} \left(\frac{\sigma_{\rho}}{R_{\rho}} + \frac{\sigma_{N} - \sigma_{s}}{R_{\theta}} \right) = 0 \\ \sigma_{N} - \sigma_{\theta} = \sigma_{s} \\ \sigma_{\rho} \Big|_{\rho = \rho_{o \delta x}} = \sigma_{\rho}^{pa_{3}g} \end{cases}$$
(9)

На участке вытяжки меридиональные напряжения быстро возрастают и становятся растягивающими, рисунок 7, поэтому меняется условие пластичности и вид уравнения равновесия. Условием изменения системы уравнений является равенство меридиональных контактных напряжений. Граничное условие - меридиональные напряжения равны их величине в конце участка обжима:

$$\begin{cases} \frac{d\sigma_{\rho}}{d\rho} + \frac{\sigma_{s}}{\rho} - \frac{f}{\sin(\alpha)} \left(\frac{\sigma_{\rho}}{R_{\rho}} + \frac{\sigma_{\rho} - \sigma_{s}}{R_{\theta}} \right) = 0 \\ \sigma_{\rho} - \sigma_{\theta} = \sigma_{s} \\ \sigma_{\rho} \Big|_{\rho = \rho_{BMT}} = \sigma_{\rho}^{o\delta \kappa} \end{cases}$$
(10)

Таким образом, основное уравнение листовой штамповки при помощи условия пластичности адаптируется к условиям напряженного состояния для каждого участка очага деформации. При этом, в каждом случае, оно приводится к виду линейного дифференциального уравнения с одной неизвестной, которое решается при известных граничных условиях - значениях меридиональных напряжений на границах участков.

В ходе теоретических исследований была выбрана заготовка для производства оболочки пули патрона 6,5 GRENDEL [2] и спроектированы два технологических процесса его изготовления с использованием двух способов обжима оживальной части пули. Было установлено, что количество операций обжима оживальной части в обоих случаях - две. При этом был проанализирован запас по предельным деформациям на каждой операции. Возможности по изменению диаметра в случае обжима оболочки пуль ограничиваются прочностью "опасного сечения" - отрывом дна, который происходит под действием растягивающих меридиональных напряжений. Растягивающие напряжения в "опасном сечении" в два-три раза меньше при ступенчатом обжиме, это гарантирует большую стабильность технологического процесса и говорит о запасе по предельным деформациям. То есть, если была бы необходимость, то мы могли бы получить большую деформацию на ступенчатом обжиме, на бесступенчатом обжиме, такой возможности у нас нет.

Таким образом, ступенчатый обжим позволяет уменьшить количество операций формообразования, это сокращает время производства, количество оборудования и инструмента, снижается стоимость изделия. Сам инструмент для формообразования ступени проще в изготовлении, так как проще его форма и имеет больший ресурс работы, потому что нагрузки на него меньше. Все это подтверждает перспективность использования технологической схемы ступенчатого обжима оболочек пуль в производстве.

Литература:

1. Верещагин П.В., Беспалов Д.В. Разработка охотничьего патрона с улучшенными характеристиками 6,5 GRENDEL / Управление качеством образования, продукции и окружающей среды: материалы 9-й Всеросс. научно-практ. конф / под ред. д.т.н., профессора А.Г. Овчаренко. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2015. – 333с.-С. 100-102.

2. Верещагин П.В., Беспалов Д.В. Способ определения формы и размеров заготовок для производства гильз с минимальным количеством вытяжных операций / Управление качеством образования, продукции и окружающей среды: материалы 9-й Всеросс. научно-практ. конф / под ред. д.т.н., профессора А.Г. Овчаренко. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2015. – 333с.-С. 102-106.

ПРИМЕНЕНИЕ ИМИТАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ АВАРИЙНЫХ СЛУЖБ ТЕПЛОГЕНЕРИРУЮЩИХ И ТЕПЛОСНАБЖАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ МАЛОЙ МОЩНОСТИ

П.А. Жигульский

Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Бийск

Надежность работы теплогенерирующих и теплоснабжающих предприятий напрямую влияет на уровень жизни населения и определяется надежностью и ремонтопригодностью оборудования. Отказ оборудования, приводящий к прекращению подачи теплоносителя потребителю, переходит в категорию аварийных только в случае, если время его устранения превышает нормативы, определяемые из условий жизнедеятельности населения. Так, допустимое время восстановления теплоснабжения при температуре наружного воздуха минус 30 °C составляет порядка 18 часов [1].

Возникновение аварийных отказов на теплогенерирующих и теплоснабжающих предприятиях является крайне редким явлением, оценка вероятности их появления по статистическим данным эксплуатации не точна и не позволяет прогнозировать надежность теплоснабжения. В связи с этим, предлагается проводить оценку надежность теплоснабжения на основе имитационного моделирования [6].

В докладе представлен алгоритм имитационного моделирования, в котором учтена возможность одновременного отказа нескольких агрегатов и их резервирования, различная интенсивность отказов оборудования и изменение критерия T_{крит} в зависимости от температуры наружного воздуха в течение отопительного периода.

На надежность теплоснабжения в течение отопительного сезона влияют следующие факторы:

– Температура наружного воздуха. Отопительный сезон начинается/заканчивается при установившейся средней температуре наружного воздуха на протяжении 5 суток подряд ниже/выше 8 °C [2]. В зависимости от температуры наружного воздуха изменяется количество вырабатываемого котельными тепла и нагрузка на тепловые сети, что влечет за собой изменение режима работы агрегатов котельной и, соответственно, изменение их интенсивности отказов. Уменьшение температуры наружного воздуха ведет к увеличению скорости падения температуры внутри помещений, что уменьшает допустимое время восстановления. Так, при температуре наружного воздуха в начале отопительного периода количество вырабатываемого на отопление тепла рассчитывается исходя из 10 градусов-сутки, при -16 °C (средняя температура января в г. Бийске) – 34 градуса-сутки, а при -38 °C (температура наиболее холодной пятидневки в г. Бийске) – 56 градусов-сутки, т.е. разница достигает 5,6 раза. На рисунке 1 представлен график среднесуточной температуры в г. Бийске по месяцам [3, 4].

– Резервирование. Согласно действующим нормативным документам, большинство агрегатов котельных установок устанавливается в количестве нескольких штук [5]. Это обеспечивает не только их резервирование, но, в случае умеренно низких температур, – при отказе части теплогенерирующего оборудования возможность поддерживать температуру внутри помещений на уровне +8 °C, что предотвращает возможность замораживания трубопроводов в подвалах, лестничных клетках и на чердаках зданий. В то же время, сети теплоснабжения, особенно малых котельных, зачастую резервирования не имеют и поэтому являются «узким местом». Стоит отметить, что тепловые сети соседних котельных могут соединяться между собой, тем самым резервируя их, что ведет к надежности теплоснабжения.



Рисунок 1 – График среднесуточной температуры в г. Бийске

На предприятиях теплоснабжения действуют аварийные службы. Также известно, что одну и туже работу мастера различных разрядов и квалификации выполняют за разное время. Из вышесказанного следует, что численность дежурного персонала, его опыт и квалификация должны зависеть от нагрузки на систему теплоснабжения чтобы обеспечить баланс между надежностью теплоснабжения и затратами на содержание аварийных служб.

Ввиду постоянного изменения нагрузки и, соответственно, режимов работы систем теплоснабжения в течение отопительного периода интенсивность отказов меняется. Полагая, что в пределах работы одного режима интенсивность отказов постоянная, можно определить приведенное время наработки до отказа (T_{прив}) по следующей формуле:

$$T_{npus} = \sum_{r=1}^{k} t_r \left/ \sum_{r=1}^{k} \frac{t_r}{T_{om_r}} \right, \tag{1}$$

где k – число режимов работы; t_r – время работы при r-м режиме работы;

Т_{отт} – наработка на отказ при г-м режиме работы.

На рисунке 2 представлена блок-схема алгоритма имитации. На начальном этапе моделирования осуществляется ввод исходных данных: количество оборудования каждого типа, показатели надежности, начальное состояние оборудования С_{ні} (наработка). Далее генерируется график температуры наружного воздуха на весь отопительный период и режимов работы оборудования.

Шаг цикла целесообразно принять равным 1 часу. В процессе имитации время наработки элемента до отказа T_{ori} рассчитывается с помощью генератора случайных чисел через обратную функцию для $T_{прив}$, а каждый шаг цикла полученное время уменьшается на $T_{прив}/T_{orr}$. При отказе элемента он помечается как неисправный ($C_{3i}=0$) и не является резервным в случае отказа агрегата такого же типа. При этом для него так же случайным образом генерируется время восстановления $T_{восi}$ и рассчитывается допустимое время восстановления $T_{допi}$ исходя из температуры наружного воздуха. На каждом следующем шаге цикла $T_{восi}$ и $T_{допi}$ уменьшаются на 1 и, в зависимости от того какое из них раньше станет меньше нуля и наличия резерва, фиксируются: отказ, опасный отказ, авария. После завершения восстановления элемента ему присваивается состояние $C_{3i}=1$, задается новое состояние C_{hi} и генерируется T_{ori} . Параметры работы аварийной службы моделируются через $T_{восi}$.

Получаемые в процессе моделирования данные: возникшие отказы, опасные отказы и аварии, время их возникновения и устранения, вызванный ими недоотпуск тепла; для аварий – длительность прекращения подачи горячей воды. Также по полученным данным рассчитывается наработка до отказа котельной в целом и коэффициент готовности.



Рисунок 2 – Блок схема алгоритма имитации

Программу основанную на описанном выше алгоритме можно использовать в следующих целях:

 Оптимизации работы аварийных служб теплогенерирующих и теплоснабжающих организаций;

 Для изучения влияния количества и времени проведения планово-предупредительных ремонтов оборудования, обкатки на показатели надежности и безопасности котельных установок;

 Оптимизации распределения средств на планово-предупредительные ремонты и модернизацию оборудования.

Литература:

1) http://www.baurum.ru/_library/?cat=operation-thermal-networks&id=4058;

2) МДС 41-6.2000. Организационно-методические рекомендации по подготовке к проведению отопительного периода и повышению надежности систем коммунального теплоснабжения в городах и населенных пунктах Российской Федерации;

3) http://climatebase.ru/station/29939/;

4) СНиП 23-01-99. Строительная климатология;

5) СНиП 2.04.07-86. Тепловые сети;

6) А. Лоу. Имитационное моделирование. Классика СS. 3-е изд. / Кельтон В., Лоу А. СПб: Питер: Киев: Издательская группа BHV, 2004. – 847с.: ил.

УСТАНОВКА ДЛЯ ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

П.А. Жигульский

Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Бийск

Электрогидравлический эффект был открыт советским ученым и изобретателем Л.А. Юткиным в 30-х годах XX века. Сущность явления электрогидравлического эффекта состоит в том, что в зоне сформированного импульсного высоковольтного разряда в жидкой среде возникают высокое гидравлическое давление и температура, которые сопровождаются ударными волнами, импульсными кавитационными процессами, мощными электромагнитными полями, приводящими в итоге к разрушению частиц в жидкой среде [1, 2].

Данное явление позволяет строить различные установки для разрушения материалов, штамповки металлов, очистки отливок, получения удобрений из почвы, перемешивания жидкостей, получения коллоидных растворов, ускорения химических реакций, транспортирования веществ и т.д.

В электрогидравлических установках сетевое напряжение в зависимости от режима обработки повышается от 10 до 70 кВ и более и через выпрямитель подается на конденсатор. При достижении на конденсаторе напряжения пробоя формирующего воздушного промежутка происходит электрический разряд в жидкости (рисунок 1).



Рисунок 1 – Принципиальная схема электрогидравлической установки

При этом условием для получения разрядов, способных дать взрывной эффект, является большая площадь отрицательного электрода и как можно меньшая положительного (т.н. техника «длинного разряда»). В результате возникает проблема надежности положительного электрода, т.к. образующиеся давления в зоне контакта электрода с жидкостью разрушают любую современную изоляцию.

Целью работы являлось создание опытной маломощной лабораторной установки на основе электрогидравлического эффекта из доступных в продаже материалов и компонентов со следующими характеристиками: регулируемое напряжение источника питания в диапазоне 10–20 кВ, мощность – не менее 1 Вт, регулируемый воздушный разрядник, возможность измерения напряжения на рабочем конденсаторе, электрическая безопасность; механическая часть – выполненная по технике «длинного разряда», возможность регулировки искрового промежутка.

В качестве высоковольтного трансформатора испытаны катушка зажигания от автомобилей и ТДКС от элементов развертки ламповых телевизоров. Для реализации

электрической части установки применен ЛАТР и понижающий трансформатор для регулировки входного напряжения в диапазоне 5–15 В. На таймере NE555 построена схема генерации прямоугольных импульсов с различными частотами в интервале 170–27000 Гц и скважностью 52%. Диодный мост на выходе катушки зажигания построен из последовательно соединенных диодных столбов КЦ121Д (U_{обр max} = 12 кВ, I_{пр max} = 0,01 A). В ТДКС уже имеется встроенный высоковольтный диод, что упрощает схему генератора. Оптимальная частота работы генератора на основе катушки зажигания 100–150 Гц, а на основе ТДКС – 20–25 кГц.

В качестве рабочих конденсаторов использовались конденсаторы К75-29 номиналов 16 кВ * 1 мкФ и 40 кВ * 0,25 мкФ.

Электрическая безопасность установки обеспечивается подключением параллельно рабочему конденсатору резистора и использованием для соединения между элементами провода ПКВМ-20-0,75 (U_{max} = 20 кB, сечение 0,75 мм²).

Резистор изготовлен из 40 параллельно соединенных резисторов номиналом 10 МОм и максимальным напряжением 750 В. Таким образом, резистор также является делителем и обеспечивает возможность измерения напряжения на рабочем конденсаторе. Максимальное напряжение на резисторе равно 30 кВ, потребляемая мощность при 25 кВ: $P = U^2 / R = (25*10^3)^2 / 400 * 10^6 = 1,56$ Вт.

Максимальное напряжение, при котором обеспечивалась стабильная работа всех элементов генератора на основе катушки зажигания, составило 24 кВ. Таким образом, запасаемая энергия в конденсаторе 16 кВ * 1 мкФ составляет: $E = C*U^2/2 = 10^{-6*}(16*10^3)^2/2 = 128$ Дж, а в конденсаторе 40 кВ * 0,25 мкФ: $E = 0,25*10^{-6*}(24*10^3)^2/2 = 72$ Дж. Данной энергии достаточно, чтобы дробить хрупкие материалы, например стекло в «мягком» режиме [1]

Генератор на основе ТДКС имеет лучшие характеристики: напряжение до 30 кВ и мощность до 12 Вт. Таким образом, запасаемая энергия в конденсаторе 40 кВ * 0,25 мкФ: $E = 0,25*10^{-6*}(30*10^3)^2/2 = 112,5$ Дж. В данном случае режим электрогидравлического разряда можно отнести к «среднему».

Рабочая емкость изготовлена из нержавеющей стали рабочим объемом 0,27 л, которая является отрицательным электродом (рисунок 2). Крышка выполнена из текстолита и одевается на стакан через резиновую прокладку.

Положительный электрод представляет собой шпильку из нержавеющей стали диаметром 3 мм со скруглением на рабочем конце. Эксперименты показали, что хорошо работает изоляция в виде втулки из фторопласта с углублением в центральной части (рисунок 3), при этом торец электрода не выступает за край втулки, а от сползания вверх в результате воздействия ударных волн она надежно удерживается гайкой. Данная втулка выдержала 500–600 импульсов без видимых повреждений. В такой же втулке, но без углубления в центральной части после ~150 импульсов появилась трещина со стороны рабочего конца по всему диаметру глубиной 5 мм, что приводит к потерям энергии.

Также достаточно надежной является изоляция из силиконовой трубки толщиной 1 мм, которая не доходит до конца электрода на 3–5 мм, однако в данном случае возникают дополнительные потери на стадии стекания тока.



Рисунок 2 – Рабочая емкость установки



Рисунок 3 – Изоляция положительного электрода из фторопласта

Оптимальное расстояние δ искрового промежутка в мм определяется по следующей формуле [3]:

 $\delta = 0.06 \times U^2 \times \sqrt[8]{C}$

где U – напряжение пробоя, кВ; С – емкость накопительного конденсатора, мкФ.

Как видно из формулы, расстояние искрового промежутка в значительной степени зависит от напряжения. Для стабильности разряда при плотном заполнении объема жидкости различными телами и частицами (например, при дроблении материалов) следует делить δ на коэффициент k = 1,2–1,4.

Для экспериментов были взяты 3 рюмки с толщиной стенки 1,5 мм и толщиной дна 7 мм общей массой 100 грамм. Это позволяет оценить скорость и характер разрушения материала разной толщины в одинаковых условиях.

В качестве рабочего конденсатора использовался К75-29 номинала 40 кВ * 0,25 мкФ. Напряжение пробоя составляло в среднем 21 кВ, таким образом, запасаемая энергия равна 55 Дж. Максимальная частота следования импульсов составила 1/14 Гц, типичная – 1/19 Гц. Таким образом, полезная мощность установки составляет 2,9–4 Вт. В разряд уходит порядка 95–97 % энергии конденсатора.

Энергия обработки составила 900 импульсов (~47,5 кДж или 13,2 Вт*ч). Приблизительное распределение фракций полученного боя стекла представлено на диаграмме (рисунок 3). Следует отметить, что для повышения энергоэффективности при дроблении на мелкие фракции нужно повышать рабочее напряжение установки до 50 кВ и более [1].



Рисунок 3 – Распределение дробленого стекла по фракциям

В целом по проделанной работе можно сделать следующие выводы:

 Создание установок на основе электрогидравлического эффекта из имеющихся в свободной продаже материалов и компонентов возможно, однако их мощность невелика – до 12 Вт и, главным образом, ограничена мощностью повышающего трансформатора. Также ограничено и максимальное напряжение на уровне 25–30 кВ;

2) Энергозатраты на разработанной установке для получения фракций стекла < 1 мм составляют 0,44 кВт*ч / кг;

3) В целом, разработанная установка пригодна для лабораторных исследований с использованием электрогидравлического эффекта в применениях, где не требуется высокая частота следования импульсов и способна работать в продолжительном режиме.

Литература:

1. Юткин, Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности / Л.А. Юткин – Л.: Машиностроение, Ленинградское отделение, 1986. – 253 с., ил.

2. Наугольных, К.А. Электрические разряды в воде / К.А. Наугольных, Н.А. Рой – М.: «Наука», 1971. – 155 с.

3. Гаврилов, Г.Н. Разрядноимпульсная технология обработки минеральных сред / Г.Н. Гаврилов. – Киев: Наук. думка, 1979. – 164 с.

КОМПОЗИТНЫЙ БАЛЛОН ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

И.С. Хабазин¹, А.Н. Блазнов²

¹Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Бийск e-mail: i2020i@yandex.ru

> ²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблемхимико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск e-mail: blaznov74@mail.ru

Для России особо актуальным вопросом является разработка и оснащение народного хозяйства техническими средствами для хранения, транспортировки и эксплуатации газовых ресурсов, так как Россия является одной из ведущих стран по добыче газа, при этом имеющая малый опыт эксплуатации отечественных ёмкостей для газового сырья.

Полимерно-композитные баллоны на основе полимерных лейнеров, работающих под внутренним избыточным давлением, в настоящее время являются перспективным техническим решением в различных отраслях промышленности. Исследования и практический опыт эксплуатации полимерно-композитных баллонов показывает на превосходство перед металло-композитными баллонами, а именно: лёгкий вес [1], взрывобезопасность [2], возможность работы под внешним избыточным давлением [3],широкая номенклатура рабочих сред, коррозионная стойкость, обеспечение числа нагружений [4].

Технология изготовления баллонов высокого давления 4-го типа, а именно, композитных баллонов содержащих усиливающую обмотку из композиционного материала и внутреннюю полимерную герметизирующую оболочку с металлическими закладными элементами для подсоединения запорной арматуры, может осуществляться двумя методами.

Первый метод изготовления полимерно-композитных баллонов основан на изготовлении лейнера методом раздува ПЭТ. Конструкция представлена на рисунке 1 [4].



Рисунок 1 – Конструкция композитного баллона с полимерным лейнером: 1 – полимерный лейнер; 2 – горловина лейнера; 3 – выступ для фиксации металлической опоры; 4 – металлический штуцер; 5 – запирающий ниппель; 6 – уплотнительное кольцо; 7 – металлическая опора; 8 – внешняя силовая оболочка из армирующего материала на полимерном связующем

Основную нагрузку воспринимает намотка из композитного материала, а лейнер служит оправкой для укладки армирующих нитей. В верхней части лейнера прочно закреплён клапан для подключения редуктора или периферийного устройства.

Основным недостатком раздувного лейнера является то, что конструктивная особенность горлового элемента (закладной) не обеспечивает длительного срока службы. Опыт эксплуатации композитных ёмкостей для химической очистки и фильтрации воды в полимерно-композитных баллонах с полиэтиленовым лейнером, полученным методом раздува, имеет срок службы 1-2 года и выходит из строя в результате перезарядки фильтрата, что говорит о несостоятельности механизма горлового элемента.

Конструктивная особенность горлового элемента с использованием полимерного лейнера и металлической закладной должна обладать меньшей подвижностью, так как происходит трение металла о полимер при циклической нагрузке баллона.

Второй метод изготовления баллона - без лейнера, при котором внешняя оболочка оплетается на снимаемую оправку. Затем обмотка, пропитанная специальными смолами, проходит сложный процесс отверждения. Баллон состоит из двух половинок, которые склеиваются друг с другом в процессе производства. Соединённые половинки баллона из композитного материала, заключаются в специальный кожух из полиэтилена высокой плотности (HDPE). Все части кожуха выполнены методом литья под давлением. Конструкция кожуха позволяет легко переносить баллоны и складывать (штабелировать) их друг на друга, а также защищает сам резервуар от механических нагрузок. Все материалы, используемые при производстве данных баллонов хорошо известны по применению в других отраслях и доказали свою надёжность в течение многих десятилетий [2].

Оба метода изготовления являются дорогостоящими в начале, из-за капитальных затрат на производство, требуют дорогостоящих роботизированных установок и металлоёмких затрат для изготовления раздувных пресс-форм.

Исходя из рассмотренных методов изготовления, было принято решение разработать более эффективный способ изготовления полимерного лейнера для композиционного баллона.

На предприятии ООО «Полимер» была разработана технология изготовления полимерного лейнера с металлическим штуцером для полимерно-композиционного баллона [5, 6].

В основу изготовления лейнера легло ротационное формование, которое позволяет изготовить лейнер различной формы. Ротационная установка позволяет изготовить баллоны высотой 1000 мм., и диаметром 800 мм.

Совместно с ООО «Бийский завод стеклопластиков» были получены и испытаны первые опытные образцы полимерно-композитных баллонов.

Основные характеристики полимерно-композиционного баллона представлены в таблице 1.

Образец	Толщина полимерного лейнера, мм	Толщина слоя обмотки, мм	Материал лейнера	Материал обмотки	Матери- ал про- питки	Макси- мальное давление, кгс/см ²
№ 1	4-5	3-4	ПЭНП	РовингРБН 17-4800	ЭДИ	35
Nº2	4-5	2	ПЭНП	Ровинг РБН 17-4800	ЭДИ	30
№2 (повторное испытание)	4-5	3-4	ПЭНП	Ровинг РБН 17-4800	ЭДИ	50

Таблица 1. Характеристики и результаты испытания полимерно-композиционного баллона.

При изготовлении баллонов и гидроиспытании были допущены следующие ошибки: из образца №2 не удалось полностью удалить воздушный пузырь объемом 1-1,5 л., что не позволило нагрузить большим давлением; технология обмотки образца №1 была выполнена с ошибкой при нанесении поперечных нитей, что и привело к быстрому разрушению в данном направлении (на рисунке 2 представлен результат разрушения поперечных нитей).

В результате испытания баллона №1 и №2 не произошло разгерметизации в местах металлического закладного штуцера. При повторном испытании образца №2 началась утечка воды из места соединения рукава высокого давления с муфтой при давлении 50 кгс/см², повышение давление прекратилось. Результат испытания образца №2 представлен на рисунке 3.

Во всех трёх испытаниях присутствовал воздушный пузырь, что не позволяло нагрузить образцы высоким внутренним избыточным давлением.

В результате анализов гидроиспытаний было принято решение исправить допущенные ошибки. На данном этапе идёт подготовка двух образцов для испытаний.



Рисунок 2 – Полимерно-композитный баллон с металлическим штуцером после испытания



Рисунок 3 – Повторное испытание образца № 2

Полимерно-композитный баллон с полимерным лейнером, полученным на ротационной установке, может быть выполнен с различными диаметрами горловины, для ёмкостей работающих под небольшим внутренним давлением есть возможность изготовить штуцер в любой зоне баллона.

Таким образом, полимерно-композитный баллон разработанный ООО «Полимер» может найти применения в области систем пожаротушения, химической водоподготовки, ёмкости для газовых сред, ресиверов промышленного оборудования, хранения и транспортировки химических веществ, находящихся под давлением.

Литература:

1. Пунина, М.А. Применение полимерного композиционного материала как способ снижения массы баллона давления твердотопливного ракетного двигателя и повышения его технологичности / М.А. Пунина, С.В. Ананьин // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой про-мышленности: материалы VII Всероссийской научно-практической конференции сту- дентов, аспирантов и молодых ученых

с международным участием (21–Полимерно-композитные баллоны. Электронные данные. – Режим доступа:, http://ldpr-nsk.net.ru/polimerno-kompozitnye-ballonycBoбoдный. – Заглавие с экрана. – Яз.Рус.

2. Актуальные проблемы морской энергетики: материалы Всероссийской межотраслевой научно-технической конференции. – СПб.: Изд-во СПбГМТУ, 2012. – 306 с.

3. Воробей В.В., Маркин В.Б. Основы проектирования и технология сверхлегких композитных баллонов высокого давления Барнаул: НИЦ «Системы управления», 2014. – 166 с.

4. Хабазин, И.С. Особенности процесса ротационного формования / И.С. Хабазин, А.Н. Блазнов.// Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (18-20 мая 2016 г., г. Бийск) / Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2016. – С. 147-152.

5. Хабазин, И.С. Экспериментальные исследования температурных режимов ротационного формования полиэтилена низкой плотности мелкодисперсной фракции на экспериментальной установке ООО «Полимер» / И.С. Хабазин, А.Н. Блазнов.// Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (18-20 мая 2016 г., г. Бийск) / Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2016. – С. 152-154.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

А.С. Краснова, А.Н. Блазнов, В.В. Самойленко, Н.Н. Ходакова, В.В. Фирсов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

Для определения механических характеристик полимерных композиционных материалов (ПКМ) в настоящее время используют методы испытаний на растяжение, изгиб и сжатие. Достоинства и недостатки стандартизованных методов испытаний подробно рассмотрены в монографиях [1, 2]. На основании экспериментальных исследований различных методов и анализа их результатов для испытаний анизотропных ПКМ на Бийском заводе стеклопластиков был разработан и внедрен метод продольного изгиба [2, 3].

Метод продольного изгиба позволил преодолеть недостатки стандартизованных методов испытаний на растяжение, сжатие и поперечный изгиб. Сущность метода заключается в продольном изгибе шарнирно опертого тонкого стержня вплоть до разрушения, с регистрацией продольной силы P и величины взаимного перемещения (сближения) концов образца Δ (рис. 1). Прогиб образца в средней части f определяют непосредственно измерением в процессе испытания или косвенно по значениям сближения концов Δ , с учетом формы изогнутой линии стержня.



Рисунок 1 – Расчетная схема упругого стержня при продольном изгибе A, B – начальное и текущее положение подвижного конца стержня; 0 – место расположения неподвижного конца; (у, φ) – система координат, связанная со стержнем: φ - угол наклона касательной к стержню в системе координат (x; z); y - расстояние от начала координат до произвольной точки на продольной оси стержня

Классическая теория продольного изгиба идеального тонкого упругого стержня дает выражения для определения прочности σ_{nu} , предельной деформации ε_{nu} и модуля Юнга E_{nu} материала, из которого изготовлен образец:

$$\sigma = \frac{P \cdot f}{w} \pm \frac{P}{F}, \qquad (1)$$

$$\varepsilon = \pm \frac{1}{2} \cdot \frac{d}{\rho}, \qquad (2)$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon},$$
(3)

где *P* – приложенная к концам образца продольная нагрузка (реакция шарнирных опор), H; *f* – стрела прогиба образца при продольном изгибе, мм;

w – момент сопротивления поперечного сечения образца, мм³;

F - площадь поперечного сечения образца, мм²;

d – диаметр для образцов круглого сечения или толщина для образцов прямоугольного сечения, мм

ρ - радиус кривизны изогнутой линии в средней части, в месте наибольшего прогиба образца, мм.

Как показали расчеты и измерения, составляющая напряжения в выражении (1), обусловленная растяжением/сжатием, занимает около 1,0–1,5% от прочности, поэтому влиянием растяжения/сжатия при испытаниях на продольный изгиб можно пренебречь.

Определение механических характеристик образцов базальтопластика при продольном изгибе

Целью испытаний является определение предела прочности, модуля упругости и предельной деформации при продольном изгибе образцов однонаправленных базальтопластиков. Испытания на продольный изгиб выполнялись на пластинах размером 2...4x12x200 мм. Нагружения проводили на установке продольного изгиба, схема которой показана на рисунке 2.



1 – горизонтальное основание, 2 – подвижная шарнирная опора, 3 – вертикальная стойка, 4 – шарнир, 5 – кронштейн, 6 – неподвижная шарнирная опора, 7 – нагружающий наконечник, 8 – силоизмерительный датчик, 9 – электродвигатель, 10 – датчик перемещений Рисунок 2 – Схема автоматизированной установки испытаний на продольный изгиб

Установка содержит горизонтальное основание 1, установленные на нем с возможностью горизонтального перемещения подвижную шарнирную опору 2 и неподвижный силоизмерительный узел, включающий неподвижно закрепленную на горизонтальном основании вертикальную стойку 3, снабженную в верхней части шарниром 4 с подвешенным на нем кронштейном 5, на котором со стороны, обращенной к подвижной шарнирной опоре, размещена неподвижная шарнирная опора 6, а с противоположной - нагружающий наконечник 7, контактирующий с силоизмерительным датчиком 8, закрепленным на вертикальной стойке, при этом гнезда для установки образца в подвижной и неподвижной шарнирных опорах, нагружающий наконечник и силоизмерительный датчик соосны (размещены на одной линии), подвижная опора снабжена нагружающим механизмом, содержащим электродвигатель 9 с редуктором, и датчиком перемещения 10.

Устройство работает следующим образом. Образец устанавливают в шарнирных опорах 2 и 6, приводят в действие нагружающий механизм, электродвигатель 9 через редуктор перемещает подвижную шарнирную опору 2, нагружая образец продольной силой. Образец передает приложенную к нему нагрузку на неподвижную шарнирную опору 6, которая через нагружающий наконечник 7 передает ее на силоизмерительный датчик 8. В момент достижения заданной величины продольной нагрузки (например, 0,85 от критической расчетной силы) по показаниям силоизмерительного датчика запускается одновременная запись величины перемещения подвижного конца образца по показаниям датчика 10 и соответствующей величины продольной нагрузки по показаниям силоизмерительного датчика 8. Нагружение образца и запись регистрируемых параметров продолжают до начала разрушения образца, которое соответствует резкому падению нагрузки по показаниям силоизмерительного датчика 8, после чего электродвигатель 9 нагружающего механизма выключают [3].

Установка оснащена компьютером и по окончании испытаний происходит расчет параметров по выражениям (1) – (3) с сохранением результатов в файл, выдачей их на монитор и распечаткой протокола испытаний.

Образцы базальтопластика устанавливали в шарнирные опоры, имеющие щелевые прорези, и проводили нагружение продольным изгибом вплоть до разрушения (рис. 3, а и б). При этом в непрерывном режиме записывали значения осевой силы по показаниям силоизмерительного датчика ДСТ, и соответствующие значения осевого перемещения по показаниям датчика перемещений. Типичные диаграммы сила-перемещение и напряжение-деформация показаны на рисунке 3, в и г. Обычно происходит резкое разрушение образца в средней части, в месте наибольшего прогиба, с образованием характерной «метелки». Результаты испытаний приведены в таблице 1.



Рисунок 3 - Испытания образцов базальтопластика на продольный изгиб (а, б) и диаграммы нагружения (в, г) образцов с размерами: 1 – 3,3x12,5x200 мм; 2-3,6х12,55х200 мм; 3-4,29х12,8х200 мм

Образец №	h, мм	b, мм	L, мм	σ _в . МПа	Е, МПа	٤ _в
1-1	3,30	12,5	200	1327	42641	0,033
1-2	3,28	12,7	200	1200	42244	0,029
1-3	3,30	12,5	200	1177	41563	0,033
2-1	3,60	12,55	200	1490	45177	0,034
2-2	3,65	12,5	200	1600	48793	0,035
3-1	4,29	12,8	200	1328	40582	0,038
Примечание. В маркировке образца первая цифра означает номер пластины, от которой						

Таблица 1. Результаты испытаний образцов базальтопластиков на продольный изгиб

образец отрезан: 1, 2, 3 – средней толщиной 3,3 мм, 3,6 мм и 4,5 мм, соответственно.

Параллельно от этих же пластин были вырезаны и испытаны образцы на растяжение. Типичные зависимости напряжения от деформации при растяжении показаны на рисунке 4. Для каждого образца определили значение модуля упругости как отношение приращения напряжения к соответствующему значению приращения относительной деформации.



Рисунок 4 – Типичные диаграммы нагружений однонаправленных плоских пластин базальтопластиков на растяжение

В таблицу 2 сведены средние значения модуля упругости, полученные при испытаниях на продольный изгиб и растяжение, а также приведены расчетные значения, полученные по правилу смесей, в зависимости от содержания связующего. При расчетах принят модуль базальтового волокна $E_{\rm B} \approx 80$ ГПа.

Гаолица 2 . Сводные данные по модулю упругости и содержанию связующе

Тип образца	Среднее содержа- ние связующего, % масс.	Модуль при растяжении Е _р , МПа	Модуль при продольном изгибе Е _{пи} , МПа	Расчетный модуль Е, МПа
Пластина 1 толщиной 3,3 мм	25,0	43765	42149	47968
Пластина 2 толщиной 3,6 мм	24,6	52086	46985	48367
Пластина 3 толщиной 4,5 мм	28,4	38849	40582	44692

По результатам таблицы 2 построен график зависимости модуля упругости от содержания связующего (рисунок 5).



Рисунок 5 – Зависимость модуля упругости от содержания связующего

Из таблицы 2 и рисунка 5 следует, что разными методами получены близкие значения модуля упругости, которые хорошо согласуются с расчетными данными. Отклонения экспериментальных от расчетных данных стабильны (в меньшую сторону) и составляют

около 10 %, что можно объяснить несовершенством технологии изготовления образцов в лабораторных условиях (не все волокна равномерно натянуты). При совершенствовании технологии изготовления образцов и приближении к промышленным образцам с содержанием связующего 16-20 % по массе, можно предсказать модуль упругости на уровне 50-55 ГПа. Результаты испытаний показывают, что метод продольного изгиба, также как и растяжения, чувствителен к изменениям модуля упругости материала за счет изменения структуры и рецептуры композита, при этом метод продольного изгиба обладает наибольшей простотой и удобством проведения эксперимента и получением максимального количества механических характеристик образца – прочности, предельной деформации и модуля упругости. В связи с этим данный метод применяется для исследований механических свойств образцов разрабатываемых ПКМ.

Литература:

1. Тарнопольский, Ю.М. Методы статических испытаний армированных пластиков / Ю.М. Тарнопольский, Т.Я. Кинцис. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1981. – 272 с.: ил.

2. Блазнов, А.Н. Методы механических испытаний композиционных стержней: монография / А.Н. Блазнов, В.Ф. Савин, Ю.П. Волков, А.Я. Рудольф, О.В. Старцев, В.Б. Тихонов; под ред. А.Н. Блазнова, В.Ф. Савина. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2011. – 314 с.

3. Пат. 2451281. Российская Федерация, МПК G01N. Способ определения механических характеристик стержней из полимерных композиционных материалов и устройство для его реализации (варианты) / Рудольф А.Я., Поздеев С.П., Савин В.Ф., Луговой А.Н., Блазнов А.Н., Старцев О.В., Тихонов В.Б., Локтев М.Ю.: заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Бийский завод стеклопластиков» (RU). -№ 2010139689/28; заявл. 27.09.2010; опубл. 20.05.2012; бюл. № 14. – 12 с.: ил.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАСТИКОВ АРМИРОВАННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ВОЛОКНАМИ

В.В. Самойленко, Н.Н. Ходакова, Д.Е. Зимин, А.Н. Блазнов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) используют как функциональные и как конструкционные материалы во многих отраслях техники. Основные требования, предъявляемые к изделиям из ПКМ – высокие удельные прочностные характеристики, химическая стойкость к действию влаги и агрессивных сред, сохранность этих свойств в процессе эксплуатации, т.е. долговечность. Кроме того, применение ПКМ, работающих при повышенных температурах, невозможно без исследования их теплофизических свойств. В настоящее время есть множество современных методов термического анализа, которые позволяют проводить комплексные исследования полимерных композиционных материалов с высокой степенью точности.

Полимерный композиционный материал для исследований изготавливался с применением стеклянных и базальтовых волокон. Стеклянные волокна являются наиболее распространенными материалами для получения ПКМ, из-за их относительной дешевизны и доступности в сочетании с ценным комплексом эксплуатационных свойств. В последние десятилетия все больший интерес исследователей вызывает использование в композитах базальтового непрерывного волокна. Базальтовые волокна по сравнению со стеклянными имеют больший модуль упругости, большую абсолютную прочность после воздействия высоких температур, превосходят их по водостойкости и стойкости к щелочам, и особенно к кислотам. Перспективность применения базальтовых волокон обусловлена не только их уникальными свойствами, но и существенным влиянием, оказываемым ими на полимерные композиции.

Поведение ПКМ при повышенных температурах в первую очередь зависит от полимерной матрицы и определяется способностью полимера при нагружении сохранять жесткостные характеристики. Существует много способов определения работоспособности материала в этих условиях: для связующих – определение теплостойкости по Вика и Мартенсу [1], для ПКМ – термомеханический анализ (ТМА) [2, 3], метод термомеханических испытаний с помощью крутильных колебаний [4], метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [5] и др. Все методы дают несколько отличающиеся друг от друга результаты [6].

В настоящей работе для исследования теплофизических свойств отвержденных эпоксидных композиций использовался достаточно известный метод измерения теплостойкости по Мартенсу (ГОСТ 21341-75). Суть метода заключается в определении температуры, при которой испытываемый образец, нагруженный определенным статическим напряжением, деформируется таким образом, что рычаг с грузом, укрепленным на образце, перемещается на 6±1 мм. Прибор для определения теплостойкости по Мартенсу состоит из зажимно-нагрузочного устройства, указателя деформации, термошкафа с системой регулирования и измерения температуры. Согласно требованиям ГОСТ 21341-75, образец для испытаний должен быть в форме прямоугольной балки размерами 10x15x120 мм, скорость повышения температуры 50 ± 5 °C/ч, изгибающее напряжение фиксировано - $5\pm0,5$ МПа, а теплостойкость по Мартенсу в градусах Цельсия определяют в момент когда деформация достигнет 6 ± 1 мм. Однако значительно более полную характеристику свойств материала в зависимости от температуры можно получить при снятии кривых деформация-температура (термомеханические кривые).

Объектом исследования являлись образцы связующего без наполнителя и однонаправленного стеклопластика из промышленно изготовленного стержня для электрических изоляторов нагруженных различным изгибающим напряжением. Полученные термомеханические кривые изображены на рисунке 1.



Рисунок 1—Термомеханические кривые однонаправленного стеклопластика 1— Образец связующего; 2— Стеклопластик, нагруженный напряжением 75 МПа; 3— Стеклопластик, нагруженный напряжением 50 МПа; 4— Стеклопластик, нагруженный напряжением 25 МПа, 5— Стеклопластик, нагруженный стандартным напряжением 5 МПа

Как видно из рисунка 1, при нагреве до ~ 180 °C образец нагруженный изгибающим напряжением 5 МПа (стандартные условия испытания), показывает очень малую зависимость деформации от температуры не превышающую 1 мм. С увеличением изгибающего напряжения на образец растет деформация. С увеличением деформации на термомеханических кривых более отчетливо проявляются области перегиба, соответствующие изменению свойств материала. При этом на кривых, независимо от прикладываемой изгибающей нагрузки изменения происходят в одном и том же температурном диапазоне и различаются лишь величиной деформации. Начало перегиба кривых соответствует температуре 115-118°С., а окончание – температуре 125°С. Интересно, что термомеханическая кривая связующего (матрицы) совершенно не похожа на кривые стеклопластика, а температура перехода в эластическое состояние приблизительно 92 -95 °C, что на 20 °C ниже, чем в стеклопластике. Следовательно, по перегибу кривой можно определить температуру перехода связующего в армированном пластике из стеклообразного в высокоэластичное состояние.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) позволяет фиксировать тепловой поток, который характеризует происходящие в веществе изменения в результате нагрева или охлаждения. В этом методе образец и эталон нагреваются или охлаждаются с одинаковой скоростью, причем их температуры поддерживаются одинаковыми. Метод ДСК позволяет с высокой степенью точности получать значения температур всех физических или химических превращений, проходящих в исследуемом объекте.

Экспериментально полученные кривые ДСК представляют собой зависимость теплового потока (мДж/с) или удельной теплоемкости (Дж/г·К) от температуры. Нагревание происходит в атмосфере аргона или азота с заданной скоростью по контролируемой программе и в процессе измерения происходит сравнение теплового потока эталона и исследуемого материала. Измеряемыми величинами являются абсолютная температура образца и разница температур ΔT , возникающая между образцом и эталоном, которая пропорциональна разности теплового потока между ними. Величина ΔT пропорциональна изменению энтальпии H (теплосодержание), теплоемкости C и общему термическому сопротивлению теплового потока R. Точность определения теплофизических характеристик методом ДСК зависит от условий получения и обработки данных и составляет 0,1 %, а при определении величины площадей на кривых ДСК (при определении ΔH) величина погрешности может достигать ± 3 %.

При использовании для исследования отвержденного полимера с помощью ДСК определяли изменение энтальпии. Калориметрические анализы проводились на модуле DSC 822^e фирмы «METTLER TOLEDO» STAR^e (Швейцария). ДСК кривые композитов получали при скорости нагрева 10 °С/мин в атмосфере азота (рисунок 2).



Рисунок 2 – ДСК –кривая однонаправленного стеклопластика

На ДСК кривой отвержденного стеклопластика существует широкий размытый эндотермический пик с началом при температуре 110°С, пиком при температуре 129°С и окончанием эффекта при температуре 151°С.

Термомеханический анализ (ТМА)

Важной характеристикой материала является его деформационная теплостойкость, определяемая температурой стеклования и уровнем деформаций, возникающих при воздействии повышенной температуры и механического напряжения. Температурную зависимость деформации при воздействии статической механической нагрузки устанавливают с помощью термомеханического анализа (TMA) при нагреве образца с постоянной скоростью. На современных моделях термомеханических анализаторов можно создавать различные режимы механического нагружения образца. Образцы композиционных материалов, содержащих наполнители, испытывают при воздействии растягивающих, изгибающих или сжимающих нагрузок в зависимости от типа используемых рабочих элементов термомеханического анализатора.

Сравнительные испытания образцов проводят в условиях повышения температуры с постоянной и надежно воспроизводимой скоростью 2-5 °С/мин. По деформации образца при увеличении температуры можно определить переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние. По кривой ТМА определяется также коэффициент линейного теплового расширения α , который характеризует относительное изменение линейных размеров образца с увеличением температуры на 1 К при постоянном давлении. Коэффициент линейного теплового расширения имеет размерность обратной температуры К⁻¹ или (°С⁻¹). В общем случае, коэффициент линейного теплового расширения может быть различен при измерении вдоль разных направлений, например, у анизотропных ПКМ.

Определение температуры стеклования проводилось на оборудовании термомеханического анализа посредством измерения размера испытуемого образца как функции температуры, получая при этом TMA-кривую. В исследованиях использовался модуль TMA/SDTA840 фирмы «METTLER TOLEDO» STAR^e (Швейцария), при скорость нагрева 2 °C /мин; сжимающей нагрузки 0,01 H.

Для этого же образца стеклопластика, что представлен на рисунке 2 была снята ТМА– кривая, которая приведена на рисунке 3.



Рисунок 3 – ТМА-кривая однонаправленного стеклопластика в поперечном направлении

На рисунке 3 видно, что кривая ТМА имеет три участка: два линейных участка и один нелинейный в интервале температур 93-117 °С. В этой области температур происходят основные изменения материала – переход из стеклообразного в упругоэластичное состояние.

Для сравнения образцов стекло- и базальтопластика была снята ТМА-кривая базальтопластика (рисунок 4) в поперечном направлении.



Рисунок 4 – ТМА-кривая однонаправленного базальтопластика в поперечном направлении

ТМА-кривая образца базальтопластика имеет две характерных температуры – 119°С и 129 °С, которые выше, чем у стеклопластика. Базальтовые волокна увеличивают температуру стеклования полимерной матрицы и соответственно базальтопластика, изготовленного на ее основе, что подтверждается работами авторов [7, 8].

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований по определению теплофизических характеристик полимерных композиционных материалов армированных неорганическими волокнами, проведенных тремя различными методами можно сделать следующие выводы:

 построение термомеханических кривых по методу Мартенса позволяет определить температурный переход из стеклообразного состояния в высокоэластичное по перегибу кривой, который становится более ярко выраженным с увеличением изгибающей нагрузки;

 – метод ДСК оказался наименее информативен, он показал небольшой эндотермический эффект в широком диапазоне температур, по которому нельзя однозначно судить о температуре стеклования;

– данные поученные методом TMA оказались наиболее точными, имеют более узкий температурный диапазон изменения теплофизических характеристик, высокое разрешение, а построение кривой и обработка экспериментальных данных осуществляются автоматически.

Литература:

1.ГОСТ 21341-75. Плстмассы и эбонит. Метод определения теплостойкости по Мартенсу. – М.: Изд-во стандартов, 1981.– 9 с.

2. Буянов И.А. Особенности оценки теплостойкости полимерных связующих // Все материалы. Энциклопедический справочник.– 2013.– № 5. – С. 27-30.

3. ISO 11359-2/1999 Plastics – Thermomechanical analysis (TMA)– Part 2:Determination of coefficient of linear thermal expansion and glass transition temperature.

4.Филистович, Д.в. Автоматизированная установка для динамического механического анализа / Д.В. Фелистович, О.В. Старцев, А.Я. Суранов // Приборы и техника эксперимента. – 2013. – № 4. – С. 163-164.

5. ГОСТ 55134-2012 «ПЛАСТМАССЫ. Дифференциальная сканирующая колориметрия (ДСК) часть 1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ», / М.: Стандартинформ, 2014.– 23 с.

6.Блазнов А.Н. Моделирование процесса разрушения композитных материалов под действием нагрузки и температуры [Электронный ресурс] / А.Н. Блазнов, А.С. Кротов, Е.В. Атясова / Южно-Сибирский вестник.– 2014.– № 4 (8). – С. 7-11.

7. Thermal Characteristics of Basalt Fiber Reinforced Epoxy-Benzoxazine Composites. Hodong Kim. Fibers and Polymers 2012, Vol.13, No.6, 762-768

8. Enhancement of Thermal and Physical Properties of Epoxy Composite Reinforced with Basalt Fiber. Hodong Kim. Fibers and Polymers 2013, Vol.14, No.8, 1311-1316

УЛЬТРАЗВУКОВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

А.Н. Галахов, В.Г. Ефимов, А.Г. Митин

АО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», г. Бийск

Основной характеристикой процесса горения высокоэнергетических композиционных материалов (ВКМ) является скорость. Процедуры ее измерения должны быть бесконтактными и не оказывать влияния на процесс горения. Ультразвуковой метод наиболее полно отвечает требованиям обеспечения высокой точности, дистанционности, безопасности, дешевизны, автоматизации обработки результатов испытаний и является объектом повышенного внимания в зарубежных исследованиях [1-2]. Дальнейшее развитие метода ориентировано на совершенствование алгоритмов выделения зашумленной временной координаты эхо-импульса, отраженного от горящей поверхности материала.

В работе приведены результаты определения скорости горения ВКМ с начальной толщиной свода 120 мм. Особенностью реализованной процедуры обработки является использование аппарата вейвлет-анализа, адаптированного к задачам ультразвуковой эхолокации. В результате установлено наличие гармонических компонент скорости горения в диапазоне 3-6 Гц.

Литература:

1. Хасегава К.,Хори К. Новый метод измерения скорости горения твердого топлива с помощью ультразвука // Физика горения и взрыва.— 2010.— № 2. — С. 79-87.

2. Kurabayashi H., Sato A.,Yamashita K., Nakayama H., Hori K., Honda M.,Hasegawa K. Ultrasonic Measurements of Burning Rates in Full-Size Rocket Motors // Progress in Propulsion Physics. — 2011.— № 2. — Pp. 135-148.

ЯМР¹³С-СПЕКТРОСКОПИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕДРЕВЕСНЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ

Ю.А. Гисматулина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск e-mail: julja.gismatulina@rambler.ru

В связи с проблемой сырьевого обеспечения производства нитратов целлюлозы (НЦ) поиски альтернативных отечественных источников сырья продолжаются [1-8]. В настоящее время запатентованы способы получения НЦ из целлюлозы плодовых оболочек овса, мискантуса и соломы льна-межеумка (Пат. РФ 2548149, пат. РФ 2556940). Полученные образцы НЦ охарактеризованы принятыми в лакокрасочной отрасли показателями. Но отсутствуют результаты исследования их химической структуры, в частности методом ЯМР¹³С-спектроскопии. Актуальность этих исследований обусловлена необходимостью научного обоснования возможности трансформации целлюлозы из альтернативных источников в НЦ и сравнительного анализа полученных результатов с классическими представлениями подробно изученной хлопковой целлюлозы [8-10]. Целью данной работы являлось исследование НЦ из мискантуса и соломы льна-межеумка методом ЯМР¹³С-спектроскопии.

Целлюлозу из мискантуса и соломы льна-межеумка, для дальнейшего синтеза НЦ, выделяли азотнокислым способом. Показатели качества целлюлозы из мискантуса и соломы льна-межеумка были определены по стандартным методикам анализа продуктов переработки растительного сырья [11] и представлены в таблице 1.

Ofmanay	Массовые доли компонентов*, %					
Образец	α-целлюлоза	Зола	Лигнин	Пентозаны	CII	
Целлюлоза из мискантуса	94,7	0,10	0,68	0,61	940	
Целлюлоза из соломы	87.8	1 /0	2 / 1	1 10	820	
льна-межеумка	07,0	1,49	2,41	1,10	820	
Примечание: * – в пересчете на а с с СП – степень полимеризации						

Таблица 1. Показатели качества целлюлозы из мискантуса и соломы льна-межеумка

Целлюлоза из мискантуса характеризуется более высоким качеством, чем из соломы льна-межеумка, а именно: массовой долей (м.д.) α-целлюлозы 94,7 % против 87,8 %, высокой степенью полимеризации – 940 против 820, низким суммарным содержанием нецеллюлозных компонентов – 1,39 % против 5,0 %.

Полученные образцы целлюлозы были пронитрованы промышленной серно-азотной смесью (модуль 1:25) с массовой долей воды 14 %. В таблице 2 представлены характеристики НЦ из мискантуса и соломы льна-межеумка.

Наименование образца	Массовая доля азота, %	Вязкость 2 % раствора в ацетоне, сП	Растворимость в спирто-эфирной смеси, %	Массовая доля золы, %
НЦ из целлюлозы мискантуса	12,23	23,0	95	0,39
НЦ целлюлозы соломы пьна-межеумка	12,34	16,0	95	1,19

Таблица 2. НЦ из мискантуса и соломы льна-межеумка

Полученные образов НЦ, характеризовались близкими показателями: м.д. азота в узком диапазоне 12,23-12,34 %, растворимость в спиртоэфирной смеси – 95 %. Вязкость НЦ из мискантуса выше вязкости образца НЦ из соломы льна-межеумка (23 сП и 16 сП, соответственно), что обусловлено более высокой СП исходной целлюлозы из мискантуса. Установлено, что зольность НЦ из соломы льна-межеумка 1,19 % выше требуемых пределов, что может быть причиной непрозрачности пленок лаковых коллоксилинов, поэтому НЦ из данного вида сырья могут быть использованы в качестве компонентов лакомастичных изделий.

Синтезированные НЦ были исследованы методом ЯМР¹³С-спектроскопии, что позволило определить положения замещения нитратных групп. Регистрацию спектров проводили на ЯМР-спектрометре Bruker AM 400 (Германия) при 60 °С с рабочей частотой 100,61 МГц для ядер. Для растворения образцов применяли диметилсульфоксид-d.

На рисунках 1 и 2 представлены ЯМР¹³С-спектры НЦ из целлюлозы мискантуса и НЦ из целлюлозы соломы льна-межеумка, соответственно.



Рисунок 1 – НЦ из целлюлозы мискантуса



Рисунок 2 – НЦ из целлюлозы соломы льна-межеумка
Сравнение ЯМР¹³С-спектров синтезированных образцов НЦ свидетельствует о близости полученных результатов: обнаружены следующие химические сдвиги, характерные для нитроцеллюлозы [9, 10, 12]: 2,3,6 – тринитроцеллюлозы – 99,19 м.д. и 99,17 м.д.; 3,6 – динитроцеллюлозы – 97,42 м.д. и 97,51 м.д.; 2,6 – динитроцеллюлозы – 84,36 м.д. и 84,17 м.д., 3,6-динитроцеллюлозы – 83,03 м.д. и 82,91 м.д., 2,6 – динитроцеллюлозы – 79,40 м.д. и 79,14 м.д., 3,6-динитроцеллюлозы – 77,64 м.д. и 77,93 м.д., 6-мононитроцеллюлозы – 76,28 м.д. и 76,41 м.д. для НЦ из целлюлозы мискантуса и НЦ из целлюлозы соломы льна-межеумка, соответственно. Таким образом, установлено, что в данных образцах содержатся 6-моно-, 2,6-ди-, 3,6-ди- и тризамещённые фрагменты пиранозного цикла. Сравнение полученных результатов с данными статей [9, 10], в которых приведены результаты аналогичных исследований НЦ хлопковой целлюлозы показало совпадение химических сдвигов с разницей ± 1 м.д., что является достаточным для подтверждения идентичности НЦ, полученных из хлопкового сырья и мискантуса.

В результате проделанной работы установлено структурное сходство образцов НЦ из целлюлозы мискантуса и соломы льна-межеумка не только между собой, но и в сравнении данными НЦ из хлопковой целлюлозы. Различие проявляется в интенсивности отдельных химических сдвигов. Очевидно, что наличие одновременно и моно-, ди- и тризамещенных фрагментов пиранозного цикла в представленных образцах НЦ свидетельствует об отсутствии идеальной равномерности нитрования целлюлозы, что в свою очередь находит отражение в значении растворимости в спиртоэфирной смеси 95 % вместо желаемой 99 %. Следует отметить, что остаются требования для образцов целлюлозы из альтернативных видов сырья: высокие значения содержания α -целлюлозы (более 92 %) и СП (не менее 500), а также наименьшие значения остаточного лигнина (менее 0,5 %).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта «№ II.2. Комплексной программы СО РАН «Интеграция и развитие».

Литература:

1. Лен в пороховой промышленности. Научное издание. Под ред. С.И. Григорова. М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2012. – 248 с.

2. Шумный В.К., Вепрев С.Г., Нечипоренко Н.Н., Горячковская Т.Н., Слынько Н.М., Колчанов Н.А., Пельтек С.Е. Новая форма Мискантуса китайского (веерника китайского, Miscanthus sinensis – Anderss.) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья // Вавиловский журнал генетики и селекции. 2010. Т. 14, № 1. С. 122–126.

3. Косточко А.В., Шипина О.Т., Валишина З.Т., Гараева М.Р., Александров А.А. Получение и исследование свойств целлюлозы из травянистых растений // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 9. – С. 267-275

4. Якушева А.А. Нитраты целлюлозы из нового источника целлюлозы – плодовых оболочек овса // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8-2. – С. 360-364.

5. Гисматулина Ю.А. Получение целлюлозы азотнокислым способом напрямую из соломы льна-межеумка // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 160-163.

6. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Сакович Г.В. Азотнокислый способ получения целлюлозы из мискантуса – предшественника нитратов целлюлозы // Известия академии наук. Серия химическая. – 2015. – № 12. – С. 2949-2953.

7. Гисматулина Ю.А. Выделение целлюлозы из недревесного сырья и ее дальнейшее нитрование / Химия и технология новых веществ и материалов: Тезисы докладов VI Всероссийской молодежной научной конференции, 24-26 мая 2016 г., г. Сыктывкар. – С.125-126.

8. Рыжова Г.Л., Новикова Н.В. Применение ЯМР ¹³С-спектроскопии для изучения нитратов целлюлозы // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1985. – Т. 27, № 7. С. 1555-1558.

9. Касько Н.С., Панченко О.А. Исследование структуры ди- и тринитратов хлопковой

целлюлозы с разной степенью полимеризации, полученных в трифторуксусной кислоте // Химия растительного сырья. – 2001. – № 3. – С. 37-48.

10. Коваленко В.И., Марченко Г.Н., Храпковский Г.М., Шамов А.Г. Строение, синтез и термическое разложение нитратов целлюлозы: монография. – М.: КДУ, 2012. – 396 с.

11. А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович, Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – Москва, Экология, 1991. – 320.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

A

Алфимов В.Н. **95**, Андреев А.С. Анисимов М.П. Антишин Д.В. Антонникова А.А. Арбагозова А.А. Архипов В.А. **132**, Астахова Л.К. Атясов С.А. **95**,

Б

Базарнова Н.Г. Байбакова О.В. Басалаев С.А. Беспалов Д.В. Блазнов А.Н. **237, 240, 245** Босов К.К. **3, 6, 10, 12, 14** Будаева В.В. Бука Э.С. Бычин Н.В.

B

Вакутин А.Г. 126 Вандель А.П. 35, 39 Василишин М.С. 170 Вдовин А.В. 104 Верещагин П.В. 209, 213, 217, 223, 225 Ворожцов А.Б. 126

Г

Галахов А.Н. Гисматулина Ю.А. **56, 251** Гладышева Е.К. Глухачева В.С. Голубцова О.А. Гордеев В.В. Громов Н.В. **60, 71** Гусейнов Ш.Л. **122, 159**

Д

Денисова М.Н. **79, 82** Дербилина А.В. **46** Диденко А.В. **202**

Е

Ермошина В.А. 31

Ерохин М.С. **198** Ефимов В.Г. **250**

Ж

Жарова И.К. Жданов К.В. Жигульский П.А. **230, 233** Жирнов А.А.

3

Зимин Д.Е. **245** Золоторев Н.Н. **13**6

И

Иванов О.С. Иванова Д.Б. Ильясов Д.С. Ильясов С.Г. Истошина В.А. **3**, **6**, **8**, **10**, **12**,

К

Казаниева Л.А. 169 Казутин М.В. 90, 140 Кайль Н.Л. **20, 46** Калашников А.И. 50 Калюта Е.В. **68** Карпов А.Г. 170 Карпеченко К.Н. 39 Кельм Р.Р. **108** Козлюк А.Ю. **206** Козырев Н.В. 90, 140 Колено Д.И. 35 Колесников Д.В. 213, 225 Колинько П.А. 71 Комарова Е.А. **39** Комарова М.В. **90, 126** Комова О.В. 20, 46, 99 Корабельников Д.В. 108, 113 Кормачева В.С. 35, 39 Коровина Н.В. 179, 184 Коротких А.Г. 132, 136 Косова Н.И. 169 Косых В.А. 159 Краснова А.С. 240 Круглякова Л.А. 104 Крупнова И.А. **3**, **6**, **8**, **10**, **12**, **14** Кубасов А.В. 154 Кудряшова О.Б. 174, 187, 190 Кузнецов В.Т. **132** Кузьмичев А.К. 147

Кулагина Д.А. **27, 28** Курзина И.А. **169** Кухленко А.А. **170**

Л

Лайлов С.В. Лобунец А.В. Люкшенко Н.И Люткова А.М.

Μ

Макарова Е.И. Малыхин В.В. Медведева Т.Б. **60, 82** Мецлер Э.А. Мисюрин Ю.А. Митин А.Г. Муравлев Е.В. **174, 179, 194**

H

Нецкина О.В. **20, 46, 99** Новицкий А.Н. **108, 113**

0

Одегова Г.В. **20, 46** Ожогин А.В. **108, 113** Озерова А.М. **99** Орлов С.Е. **170**

Π

Павленко А.А. 194 Пармон В.Н. 71 Паромов А.Э. 28 Перменов Д.Г. 95, 117 Пестунов А.В. 60 Петров Е.А. 90 Пехотин К.В. 104 Пивоваров Ю.А. 146 Пивоварова Е.В. 12, 14 Пимкин В.А. 223 Попенко А.Н. 163 Попенко Е. М. 163 Попок В.Н. 146

Р

Рыбалева А.В. 33

С

Самарин Р.А. 217

Самойленко В.В. 240, 245 Сачков В.И 169 Сачкова А.С. 169 Селихова Е.А. 136 Сергиенко А.В. 163 Симагина В.И. 20, 46, 99 Смирнова М.М. 95, 117 Сологубов А.В. 39 Сонина Е.Г. 50 Сорокин И.В. 132, 136 Степкина М.Ю. 174 Столяров П.Н. 147 Суханов Г.Т. 3, 6, 8, 10, 12, 14 Суханова А.Г. 3, 6, 8, 10, 12, 14 Сысолятин С.В. 28

Т

Таран О.П. **60**, **71**, Теплов Г.В. Тимофеева М.Н. Тимошенко А.И. Титов С.С. **190**, Тузов А.Ю.

Φ

Федоров С.Г. **122** Филиппова Ю.В. **3, 6, 10, 12, 14** Фирсов В.В. **240**

X

Хабазин И.С. **237** Ходакова Н.Н. **240, 245**

Ч

Чен Т.Е. **68** Чикина М.В. **25**

Ш

Шевченко А.В. 27, 53

Щ

Щурова И.А. 28

Я

Яценко Д.А. 82

СОДЕРЖАНИЕ

М.П. Анисимов. Поверхности скоростей (частот) зародышеобразования	
для задач материаловедения (НГТУ, КТИ НП СО РАН, г. Новосибирск)	3
И.А. Крупнова, Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, Ю.В. Филиппова, К.К. Босов,	
В.А. Истошина. Синтез и свойства продуктов замещения нитрогруппы 1-метил-5-	
нитро-3r-1,2,4-триазолов ароматическими спиртами (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	3
Ю.В. Филиппова, Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, И.А. Крупнова,	
К.К. Босов. В.А. Истошина. Этилирование 3-нитро-1.2.4-триазол-5-она	
диэтилсульфатом (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	6
Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, В.А. Истошина, И.А. Крупнова.	
Гетерилирование 1,3,5-Тринитробензола нитротриазолатом натрия	
(ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	8
Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, В.А. Истошина, Ю.В. Филиппова, И.А. Крупнова,	
К.К. Босов. Взаимодействие 3-нитро-1,2,4-триазола с этиленхлоргидрином	
в присутствии основания (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	10
Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, Ю.В. Филиппова, К.К. Босов, В.А. Истошина,	
И.А. Крупнова, Е.В. Пивоварова. Трет-бутилирование 3-нитро-1,2,4-триазола	
в присутствии каталитических количеств серной кислоты	
(ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	12
Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, К.К. Босов, Ю.В. Филиппова, В.А. Истошина,	
И.А. Крупнова, Е.В. Пивоварова. Адамантилирование 1-алкил-3-нитро-1,2,4-	
триазол-5-онов в кислой среде (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	14
А.М. Астахов, Д.В. Антишин, Э.С. Бука. Синтез N-нитросоединений из S,S'-диме)-
тил-N-нитроимидо-дитиокарбоната с использованием реакций	1.0
нуклеофильного замещения (<i>Cubi TV, г. Красноярск</i>)	16
В.С. Глухачева. Синтез 2,3,5,6,9,10,12,13–октааза-4,11-диоксо-1,3,6,7,8,10,13,	10
14-октагидроантрацена (ИПХЭТ СОРАН, г. Бииск)	18
Н.Л. КАИЛЬ, О.В. КОМОВА, О.В. НЕЦКИНА, І.В. ОДЕГОВА, В.И. СИМАГИНА	
Разраоотка твердофазных водородгенерирующих материалов на основе	20
амминоорана (ИК СО ГАП, ПГУ, 2. Повосиоирск)	20
10. Пикина. Геакция персиминирования N, N -дипреп-бутил-1, 2 этон пикина произволи в и моновини (ИПУЭТ СО РАН з <i>Енйск</i>)	25
Д А Кулагина А В Шарианса Реакция конценсации формали легила с 2.6.8	25
24. А. Кулагина, А.Б. Шевченко. Геакция конденсации формальдегида с 2,0,0, 12-тетрацетин-2.4.6.8.10.12-гексазазаизовюрниктаном (ИПХЭТ СО РАН 2. Бийск)	27
А Э Папомов И А Шурова С В Сысолятин Л А Кулагина	27
Способ получения 4-гилрокситриазопама (ИПХЭТ СО РАН 2 Бийск)	28
В.А. Ермошина, Л.С. Ильясов.	20
Попучение нитрата трет-бутилмочевины (ИПХЭТ СО РАН 2 Бийск)	31
А.В. Рыбалева. С.Г. Ильясов.	51
Исспелование взаимолействия N N-ли-трет-бутил-1 2-этанлиимина	
в реакции переиминирования с различными аминами (ИПХЭТ СО РАН. г. Бийск)	33
Н.И Люкшенко. Л.И. Колено В.С., Кормачева, А.П. Вандель	
Исследование поведения [1,2,5]-оксодиазоло-[3,4-е][1,2,3,4]тетразин-4,6-ди-	
N-оксида в органических растворителях (АО «ФНПЦ «Алтай», г. Бийск)	35
А.П. Вандель, К.Н. Карпеченко, Е.А. Комарова, В.С. Кормачева,	
С.В. Лайлов, А.В. Солоубов. Простая модель динамики накопления динитрамида	
при его получении сульфаматным способом в периодическом процессе	
(АО «ФНПЦ «Алтай», г. Бийск)	39
А.А. Арбагозова, В.В. Малыхин. Тестирование активности	
катализаторов дебензилирования (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	45

А.В. Дербилина, О.В. Комова, Г.В. Одегова, Н.Л. Кайль, О.В. Нецкина, В.И. Симагина. Разработка органометаллических катализаторов для газогенери-	
рующих составов подушек безопасности (ИК СО РАН, г. Новосибирск)	. 46
Е.Г. Сонина, А.И. Калашников. Разработка технологии получения	
фосфата осельтамивира (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	. 50
А.В. Шевченко. Противопухолевые препараты: настоящее и будущее	
(ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	. 53
О.В. Байбакова Получение биоэтанола на установке комплексной	
переработки растительного сырья (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	. 55
Е.К. Гладышева, Ю.А. Гисматулина, В.В. Будаева. Альтернативный источник	
сырья для синтеза нитратов целлюлозы (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	. 56
Т.Б. Медведева, Н.В. Громов, А.В. Пестунов, М.Н. Тимофеева, О.П. Таран	
Гидролитическое гидрирование целлюлозы в присутствии бифункциональных	
Ru/CsГПК катализаторов (ИК СО РАН, НГУ, г. Новосибирск)	. 60
Е.В. Калюта, Т.Е. Чен, Н.Г. Базарнова. Получение продуктов нитрования	
древесины березы в среде трифторуксусной кислоты и изучение их свойств (АГАУ, АГУ, г. Барнаvл)	. 68
Н.В. Громов, О.П. Таран, П.А. Колинько, В.Н. Пармон	
Гидролиз-дегидратация целлюлозы в присутствии твердых кислотных катализатор	OB
на основе углеродного материала сибунит (ИК СО РАН, г. Новосибирск)	. 72
М.Н. Денисова. Нитраты целлюлозы из вторичного сельскохозяйственного	
сырья (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	. 79
М.Н. Денисова, Т.Б. Медведева, Д.А. Яценко, О.П. Таран.	
Исследование одностадийного гидролиза образцов гидротропной целлюлозы	
в присутствии твердых кислотных катализаторов (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск,	
ИК СО РАН, НГТУ, г. Новосибирск)	. 82
Е.И. Макарова. Разработка способа получения питательной среды	
для синтеза биообъектов (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	. 87
М.В. Казутин, Н.В. Козырев, Е.А. Петров, М.В. Комарова. Синтез наноалмаза	
при детонации прессованных и литых зарядов из смесей TNT/Cl-20	
(ИПХЭТ СО РАН, БТИ АлтГТУ, г. Бийск)	. 90
С.А. Атясов, Д.Г. Перменов, М.М. Смирнова, В.Н. Алфимов	
Увеличение производительности процесса синтеза гидрида алюминия	
(ФГУП «ЦНИИХМ», г. Москва)	. 95
А.М. Люткова, А.М. Озерова, О.В. Нецкина, О.В. Комова, В.И. Симагина	
Разработка гидридсодержащих композиций на основе боргидрида натрия для	
получения высокочистого водорода (ИК СО РАН, г. Новосибирск)	. 99
А.В. Вдовин, К.В. Пехотин, О.А. Голубцова, Л.А. Круглякова	
Влияние ониевых солей 3-нитро-1,2,4-триазола и 3-нитро-1,2,4-триазол-	
1-ил-нитрометана на термическое разложение октогена (СибГТУ, г. Красноярск)	. 104
Д.В. Корабельников, Р.Р. Кельм, А.В. Ожогин, А.Н. Новицкий. Изучение	
возможности применения полиметилен-п-трифенилового эфира борной	
кислоты в качестве модификатора прочности высокоэнергетических	
полимерных композиций вследствии образования взаимопроникающих	
трехмерных сеток (БТИ АлтГТУ, г. Бийск)	. 108
А.В. Ожогин, Д.В. Корабельников, А.Н. Новицкий. Влияние борсодержащих	
соединений на технологические свойства связующего ЭДИ	
(БТИ АлтГТУ, г. Бийск)	. 113
В.Н. Алфимов, Д.Г. Перменов, М.М. Смирнова, С.А. Атясов	
Влияние параметров процесса на характер тепловых эффектов при синтезе	
гидрида алюминия (ФГУП «ЦНИИХМ», г. Москва)	. 116

А.Ю. Тузов, С.Г. Федоров, Ш.Л. Гусейнов. Пиротехнические композиции	
на основе нанодисперсных порошков алюминия, боридов алюминия,	
кремния и фторопласта Ф-42 (ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», г. Москва)	121
М.В. Комарова, А.Г. Вакутин, А.Б. Ворожцов. Изучение скорости	
горения металлизированных топлив с добавками солей железа	
(ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	126
А.Г. Коротких, В.А. Архипов, В.Т. Кузнецов, И.В. Сорокин	
Исследование термического разложения и зажигания высокоэнергетических	
материалов с добавками металлов при нагреве (ТПУ, ТГУ, г. Томск)	131
А.Г. Коротких, И.В. Сорокин, С.А. Басалаев, Н.Н. Золоторев, Е.А. Селихова	
Анализ использования порошков металлов в высокоэнергетических материалах	105
(111У, ТТУ, г. Томск)	135
В.В. Гордеев, Н.В. Козырев, М.В. Казутин	
Исследование энергетических характеристик нанотермитных композиции	120
(ИПХЭТ СО РАН, г. Бииск)	139
1.В. Геплов, н.В. БЫЧИН, Ю.А. ПИВОВАРОВ, В.Н. ПОПОК	
Физико-химические и взрывчатые своиства кристаллов СІ-20 с включениями	115
$\Pi \amalg C_{TO MAPOR} IO \land Musionum \Pi U \land Actorope \land U U Musion$	145
П.п. Столяров, Ю.А. Мисюрин, Л.к. Астахова, А.к. Кузьмичев Матолика экспрасной оценки тарминаской стойкости СТРТ по таплов налению	
$(\Phi \Gamma V \Pi \mu U H U U Y M)$ г Москод $\Phi U \Pi T \mu Color 2 Посорусни стий)$	116
(ФГ 511 «ЦПИГИЛИ», г. Москва, ФЦД1 «Союз» г. Джержинскии)	140
А.Б. Кубасов, А.н. тимошенко Влияние рецептурных факторов на баллистические характеристики	
высокознергетической конденсированной системы с плато- и мезоэффектом	
$(AO \ll \Phi H \Pi II) \ll A \pi m a \tilde{u} \gg FTU A \pi m \Gamma TV 2 Fu \tilde{u} c \kappa)$	153
В.А. Косых, Ш.Л. Гусейнов	100
Гипергольное ракетное топливо (ГНИ РФ «ГНИИХТЭОС». г. Москва)	158
А.Н. Попенко, А.В. Сергиенко, Е.М. Попенко	
Влияние солей нитраминов на энергетические и баллистические	
характеристики нитроцеллюлозного пороха (БТИ АлтГТУ, г. Бийск)	162
Н.И. Косова, Л.А. Казанцева, А.С. Сачкова, В.И Сачков, И.А. Курзина	
Перспективные алюминийсодержащие сплавы. Структура, особенности	
получения и свойства (ТГУ, ТПУ, СибНИИСХиТ-филиал СФНЦА РАН,	
г. Томск, ТГУ, г. Тамбов, ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	168
Д.Б. Иванова, М.С. Василишин, А.А. Кухленко, О.С. Иванов, С.Е. Орлов,	
А.Г. Карпов. Разработка научно-технических основ ресурсосберегающей	
технологии сушки амиксина в вакуум-пульсирующем слое	
(ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	169
М.Ю. Степкина, О.Б. Кудряшова, Е.В. Муравлев	
Экспериментальное исследование коагуляции заряженных частиц в потоке	
(ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	173
Е.В. Муравлев, Н.В. Коровина	
Экспериментальные исследования облаков продуктов сгорания ВЭМ	177
(ИПХЭТ СО РАН, г. Бииск)	1//
Н.В. Коровина, И.К. Жарова. Импульсное распыление порошков	107
В замкнутом объеме (<i>ИПАЭТ СО РАН, г. Бииск, ТТ у, г. Томск</i>)	182
А.А. АНТОННИКОВИ, О.В. КУДРЯШОВИ Изнапочна коночи манкочнанова допозони (ИПУЭТ СО РАЦ с. Ентен)	185
испарение канель мелкодисперсного аэрозоля (ИПАЭТ СО ГАП, г. БИИСК)	100
л.л. лирнов, С.С. титов, С.В. Кудряшова. Автоматизация и оптимизация турбилиметрического высокоселективного метода для определения	
лисперсных характеристик аэрозольных срел (ИПХЭТ СО РАН. 2. Бийск)	188
A	

Э.А. Мецлер, С.С. Титов, Е.В. Муравлев, А.А. Павленко, В.А. Архипов

Обработка измерительных данных об ослаблении оптического излучения	
облаком аэрозоля при импульсном распылении жидкости	
(ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск, ТГУ, г. Томск)	192
К.В. Жданов, М.С. Ерохин. Смачиваемость и электростатический заряд	
поверхности (БТИ АлтГТУ, г. Бийск)	197
А.В. Диденко. Методы обработки гиперспектральных данных	
в задачах обнаружения следов BB (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	201
А.В. Лобунец, А.Ю. Козлюк, А.С. Андреев. Исследование процесса	
проточного хромирования при изготовлении стволов стрелкового и артиллерийско	ого
оружия (АО «ФНПЦ «Алтай», г. Бийск)	205
П.В. Верещагин, Д.В. Беспалов. Исследование предельных возможностей	
патрона 14,5Х114 (БТИ АлтГТУ, г. Бийск)	208
П.В. Верещагин, Д.В. Колесников. Рациональное проектирование заготовок	
патронно-гильзового производства (БТИ АлтГТУ, г. Бийск)	212
П.В. Верещагин, Р.А. Самарин. Исследование влияния баллистических	
и технологических факторов на рассеивание пуль стрелкового	
оружия (БТИ АлтГТУ, г. Бийск)	216
П.В. Верещагин, В.А. Пимкин. Использование нейтронных сетей при	
проектировании патронов стрелкового оружия (БТИ АлтГТУ, г. Бийск)	222
П.В. Верещагин, Д.В. Колесников. Математический анализ технологических	
операций изготовления оболочек пуль (БТИ АлтГТУ, г. Бийск)	224
П.А. Жигульский. Применение имитационного моделирования для	
оптимизации аварийных служб теплогенерирующих и теплоснабжающих	
предприятий малой мощности (БТИ АлтГТУ, г. Бийск)	230
П.А. Жигульский. Установка для электрогидравлической обработки	
материалов (БТИ АлтГТУ, г. Бийск)	233
И.С. Хабазин, А.Н. Блазнов. Композитный баллон высокого давления	
(БТИ АлтГТУ, ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	236
А.С. Краснова, А.Н. Блазнов, В.В. Самойленко, Н.Н. Ходакова,	
В.В. Фирсов. Совершенствование методов исследования механических	
свойств изделий из полимерных композитов на основе неорганических	
волокон (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	240
В.В. Самойленко, Н.Н. Ходакова, Д.Е. Зимин, А.Н. Блазнов	
Исследованиетеплофизических характеристикпластиковармированных неорганиче	скими
волокнами (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	245
А.Г. Митин, Ефимов В.Г., Галахов А.Н.	
Ультразвуковой метод определения скорости горения высокоэнергетических	
материалов(АО «ФНПЦ «Алтай», г. Бийск)	250
Ю.А. Гисматулина. Ямр ¹³ с-спектроскопия нитратов целлюлозы	
из недревесных источников сырья (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)	251

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Материалы докладов VI Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых 15-16 сентября 2016 года (г. Бийск, Алтайский край)

ISBN 978-5-9908164-7-3

Подписано в печать 30.08.2016. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Times. Бумага офсетная. Печать оперативная. Усл. печ. л. – 32,6 Тираж 110 экз. Заказ 3008.

РОАК ОООП «Общероссийское литературное сообщество» 659333, Алтайский кр., г. Бийск, пер. Муромцевский, 2.