

Р. З. Гильманов, И. Ф. Фаляхов, Т. Б. Гильманова,
Ф. Г. Хайрутдинов

РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ИНИЦИИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Ключевые слова: инициирующие взрывчатые вещества, диазоперхлораты, чувствительность.

Осуществлен синтез и изучены взрывчатые свойства широкого ряда диазоперхлоратов ароматического ряда. Установлена корреляционная зависимость между чувствительностью к трению и величиной заряда на атоме азота диазоперхлоратов.

Keywords: initiating explosives, diazoperchloraty, sensitivity.

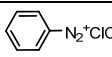
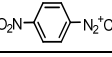
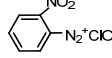
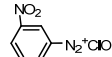
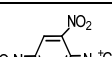
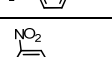
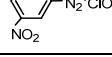
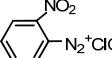
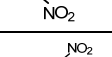
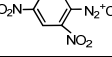
The synthesis of and studied explosive properties of a wide range of aromatic diazoperchlorates. Correlation dependence between sensitivity to a friction and charge size on atom of nitrogen diazoperchlorates is established.

В настоящее время для изготовления средств инициирования применяются ртуть и свинецсодержащие штатные инициирующие взрывчатые вещества (ИВВ). Они достаточно эффективно работают во всех средствах инициирования, однако при выстреле образуют высокотоксичные соединения. Особенно актуальна замена ртути и свинецсодержащих ИВВ при стрельбе в закрытых объемах, где содержание продуктов выстрела может во много раз превышать предельно допустимые концентрации. Поэтому, поиск ИВВ, не содержащих тяжелые металлы, является актуальной задачей.

Анализ работ, проводимых в этом направлении показал, что перспективными и доступными экологически безопасными ИВВ могут служить диазосоединения ароматического ряда [1]. Нами проведен синтез широкого ряда диазосоединений ароматического ряда, изучены их физико-химические и взрывчатые свойства, которые представлены в табл. 1.

Анализ таблицы 1 показывает, что наименьшим значением $T_{всп}$ [2] и наибольшей чувствительностью ко всем видам импульса обладает незамещенный перхлорат фенилдиазония. Введение одной нитрогруппы в молекулу перхлората фенилдиазония повышает $T_{всп}$ и приводит к снижению чувствительности к трению, удару и лучу огня. Причем, характер изменения чувствительности зависит от расположения нитрогрупп. Наименьшее изменение чувствительности наблюдается для перхлората м-нитрофенилдиазония. Введение второй нитрогруппы в молекулу диазоперхлората приводит к значительному увеличению $T_{всп}$, которая для перхлората 2,4-динитрофенилдиазония составляет 230°C, при этом чувствительность к механическим воздействиям динитропроизводных продолжает уменьшаться. Особо интересным фактом является существенное снижение чувствительности диазоперхлоратов при введении третьей нитрогруппы. Так, перхлорат 2,4,6-тринитрофенилдиазония, имеющий в ядре три нитрогруппы, вообще не чувствителен к удару на копре К-44-I, а чувствительность его к трению находится на уровне ТЭНа. То есть введение третьей нитрогруппы дает качественный скачок и переводит соединение из разряда ИВВ в разряд БВВ.

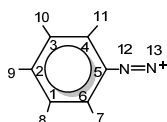
Таблица 1 - Физико-химические и взрывчатые свойства диазоперхлоратов ароматического ряда

Диазоперхлораты	$T_{всп}, ^\circ\text{C}$	Чувствительность				Минимальный заряд, г		
		к трению (К-44-III), МПа	удару (К-44-I), см		к лучу огня, см		тетрил	гексоген
			НП	ВП	НП	ВП		
	120	12,1	1	2	10	24	0,001	0,003
	168	24,2	4	8	8	22	0,025	0,004
	172	24,2	3	6	7	18	0,025	0,004
	167	12,1	2	6	9	24	0,02	0,003
	230	72,6	4	10	5	25	0,01	0,007
	195	24,2	3	8	6	12	0,03	0,005
	176	36,3	4	10	4	11	0,13	0,01
	335	205,7	Не чувствителен		1	2	-	-
	164	60,5	1	2	4	7	-	-
	187	726	2	6	6	10	-	-
$\text{Hg}(\text{NCO})_2$	205	224	4	10	5	24	0,29	0,02

Температура вспышки перхлората 2,4,6-тринитрофенилдиазония значительно возросла и составляет 286°C – термически стойкое соединение.

Нами методом МНДО были проведены квантовохимические расчеты электронных зарядов молекул фенилдиазония, имеющих различное количество нитрогрупп. Данные расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Результаты квантовохимических расчетов молекул диазосоединений ароматического ряда



Структура	Заряды на атомах, эВ						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	N13
	-0,0471	-0,0523	-0,0351	-0,0130	-0,0348	-0,0520	0,0795
	-0,0812	0,0213	-0,0551	-0,0426	-0,0573	0,0230	0,0841
	-0,01016	0,0889	-0,0904	0,01206	-0,0788	0,0637	0,0957
	-0,1208	0,1273	-0,1142	0,1934	-0,1146	0,1262	0,1053

Как видно введение в ароматическое кольцо диазоперхлоратов электроноакцепторной группы приводит к повышению величины заряда на атоме азота диазогруппы.

Построение зависимости между величиной заряда на атоме азота диазогруппы и чувствительностью к трению диазоперхлоратов показало, что между ними существует корреляционная зависимость.

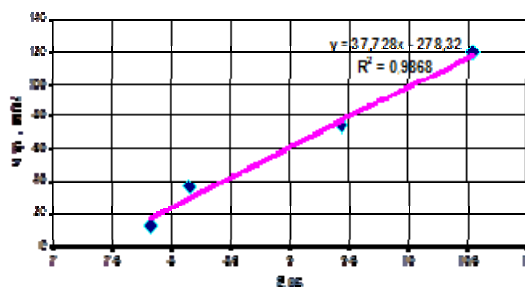


Рис. 1 - Зависимость $Q_{тр}$ перхлоратов фенилдиазония от электронной плотности на атоме азота диазогруппы

Такая же зависимость наблюдается для чувствительности к удару. Анализ результатов исследований показывает, что чувствительность к механическим воздействиям диазосоединений ароматического ряда зависит от количества и расположения акцепторных заместителей, которые оказывают влияние на диазогруппу. Именно с наименее прочной связи, как нами было показано ранее [3], в молекулах ароматических соединений начинается процесс их разложения. Поэтому, заряд на атоме азота диазогруппы может выступать критерием чувствительности диазосоединений к механическим воздействиям.

Литература

1. Багал Л.И. *Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ*, М, Машиностроение, 1975. 456 с.
2. Гайнутдинов Р.Ш. *Вестник КТУ*, №12, (2012).
3. Анисимов А.Н., Л.Х. Бадретдинова, В.Я.Базотов., Р.З. Гильманов. *Вестник КТУ*, №6, 15 (2012).

© Р. З. Гильманов – д-р хим. наук, проф. каф. химия и технологии органических соединений азота КНИТУ, r-z-igilmanov@rambler.ru.; И. Ф. Фаляхов – док. хим. наук, профессор той же кафедры; Т. Б. Гильманова – асс. той же кафедры; Ф. Г. Хайрутдинов – канд. хим. наук, доцент той же кафедры.