«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе
РХТУ им. Д.И. Менделеева
к.т.н., доцент Д.О. Темешев

«10» 10 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Термическое разложение и горение азо- и азоксипроизводных азолов» по научной специальности 2.6.12 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», химические науки, выполнена на кафедре химии и технологии органических соединений азота федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

В процессе подготовки диссертации Мельникова Людмила Ярославна, «19» апреля 2000 года рождения, была аспирантом кафедры химии и технологии органических соединений азота с 01.09.2022 г. по настоящее время, инженером на той же кафедре с 10.04.2023 г. по 26.08.2024 г., с 01.07.2025 по настоящее время инженер в ФГУП «ЦНИИХМ».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в 2026 году.

Научный руководитель - доктор химических наук (специальность 2.6.12 - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), профессор, декан инженерного химико-технологического факультета Синдицкий Валерий Петрович.

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Термическое разложение и горение азо- и азоксипроизводных азолов» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что азолы представляют собой перспективный класс энергетических материалов благодаря сочетанию высокой энтальпии образования, хорошей плотности и благоприятного кислородного баланса. Введение в состав молекулы энергонасыщенного материала азо- и азокси групп является распространенным методом увеличения энергетических характеристик. Эти соединения демонстрируют превосходные энергетические характеристики и могут служить эффективными энергетическими добавками, улучшая основные энергетические параметры перспективных твердых ракетных топлив. Однако, помимо энергетических характеристик, ключевую

роль играют химическая стабильность и закономерности горения новых материалов. Термическая стабильность рассмотренных азо- и азоксипроизводных азолов изучалась исключительно в неизотермических условиях, что требует проведения дополнительных исследований для полноценной оценки их устойчивости. При этом данные о скоростях горения соединений данного класса отсутствуют, хотя такая информация критически важна как для определения безопасных условий работы с этими веществами, так и для выявления оптимальных сфер их практического применения. Все это делает настоящую работу, посвященную исследованию этих вопросов актуальной.

Научная новизна заключается в следующем:

Впервые методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА), изотермического ТГА и манометрии проведено детальное исследование термического разложения динитропиразолов, связанных азоксимостиками с производными фуразана. Установлено, что процесс разложения азоксисоединений инициируется разрывом связи между атомом азота N(O) азоксифрагмента и заместителем. Полученные энергии активации отщепления N_2O от азоксисоединений варьируются в диапазоне 129–146 кДж/моль, что согласуется с рассчитанной квантово-механическим методом кинетикой изомеризации азоксисоединений из транс-формы в цис-форму. Обнаружено, что начальная стадия разложения азоксисоединений в условиях удаления продуктов реакции может протекать без выделения тепла, либо с тепловыделением, не формирующим отчётливого пика на термограмме. При этом в закрытых условиях наблюдается существенное увеличение констант скорости разложения — в 10 и более раз.

Впервые в неизотермических и изотермических условиях исследован термический распад 1,1’-азо-бис[3-(нитро-NNO-азокси)-1H-1,2,4-триазола]. Установлено, что полученная энергия активации разложения ANAzTr в жидкой фазе (157.3 кДж/моль) близка к расчетной энергии диссоциации связи $N\text{-}NO_2$.

Впервые исследованы закономерности горения изомерных 1,1'-азобис(динитропиразолов) и нитроазокситриазола ANAzTr. Изомерные азосоединения, оказалось, имеют необычно большую разницу в скоростях горения. Проведенные термопарные исследования показали, что это обусловлено большой разницей в температурах поверхности. Соединение ANAzTr оказалось быстрогорящим веществом, которое по всем параметрам (стабильность, плотность, скорость и давление детонации, температура горения) превосходит известный компонент воспламенительных составов – тетразен. Оценена зависимость температуры поверхности от давления. Для веществ с ведущей реакцией горения в конденсированной фазе установлено, что кинетика термического разложения в жидкой фазе хорошо согласуется с кинетическими параметрами, определенными из волны горения.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в получении кинетических данных по разложению (динитропиразолил)азоксифуразанов, изомерных 1,1'-азобис(динитропиразолов) и нитроазокситриазола ANAzTr,

которые были использованы для установления условий использования и хранения новых соединений.

В результате проведенных исследований найдено, что 3,5-DNPAz и нитроазокситриазол ANAzTr являются быстрогорящими соединениями, что позволяет рассматривать 3,5-DNPAz в качестве модификатора горения ракетных топлив и порохов, а ANAzTr в качестве энергетической замены сенсибилизатора тетразена. На основании термопарных исследований определены такие физико-химические параметры, как температуропроводность и давление паров исследованных веществ, необходимые для их практического использования.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 8 научных публикациях, в том числе в 4 статьях в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на ежегодной научной конференции отдела горения и взрыва ФИЦ ХФ РАН (Москва, Россия, 2024 и 2025 г.), 1st International Workshop on Advanced Materials, Propulsions and Combustion Science (Nanjing, China, 2025 г.), Международной конференции «XXVII Харитоновские тематические научные чтения» (Саров, Россия, 2026 г.), на XIX и XX Международных конгрессах по химии и химической технологии (МКХТ-2023 и МКХТ-2024) (РХТУ, Москва, 2023 и 2024 г.).

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Sinditskii V.P., Melnikova L.Ya., Smirnova A.D., Yudin N.V., Konnov A.A., Dalinger I.L., Klenov M.S. Thermal Decomposition Kinetics and Decomposition Mechanism of (Dinitropyrazolyl) Azoxyfurazanes //International Journal of Chemical Kinetics. – 2025. – Т. 57. – №. 10. – С. 571-588. doi: 10.1002/kin.70003. (Scopus, Web of Science);
2. Sinditskii V.P., Melnikova L.Ya., Smirnova A.D., Manakhova E.S., Yudin N.V., Dalinger I.L., Konnov A.A., Klenov M.S. From N-amino to N-azo derivatives: Influence of the structure of isomeric azo derivatives of dinitropyrazoles on their decomposition and combustion mechanism // FirePhysChem, 2026. doi: 10.1016/j.fpc.2026.06.004. (Scopus, Web of Science);
3. Мельникова Л.Я., Синдицкий В.П., Коннов А.А. Механизм разложения замещенных (динитропиразолил)азоксифуразанов // Горение и взрыв. – 2024. – Т. 17. – №. 1. – С. 118-123. doi: 10.30826/CE24170110. (ВАК, Scopus);
4. Мельникова Л.Я., Синдицкий В.П., Леонов Н.Е., Кленов М.С. 1,1'-Азо-бис[3-(нитро-NNO-азокси)-1H-1,2,4-триазол]: кинетика разложения и закономерности горения // Горение и взрыв, – 2025. – Т. 18. - №. 3. – С. 133-141. doi: 10.30826/CE25180313. (ВАК, Scopus).

Публичные доклады на всероссийских и международных научных мероприятиях *(конференциях, съездах, симпозиумах, конгрессах):*

1. Мельникова Л.Я., Синдицкий В.П., Смирнова А.Д., Юдин Н.В., Коннов А.А. Особенности термического разложения соединений, содержащих азо- и азокси-группы // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – №. 10 (272). – С. 52-55.
2. Мельникова Л.Я., Синдицкий В.П., Коннов А.А., Кленов М.С. Влияние строения изомерных динитропиразолов на механизм горения их азо производных // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. – №. 10 (289). – С. 95-98.
3. Sinditskii V.P., Melnikova L.Ya., Smirnova A.D., Yudin N.V., Konnov A.A., Dalinger I.L., Leonov N.E., Klenov M.S. Azoxyderivatives of Azoles: Peculiarities of the Decomposition Kinetics //Abstracts, 1st International Workshop on Advanced Materials, Propulsions and Combustion Science. – 2025. – С. 13-14.
4. Синдицкий В.П., Мельникова Л.Я., Смирнова А.Д., Юдин Н.В., Коннов А.А., Далингер И.Л., Кленов М.С. Особенности термического разложения динитропиразолил(азоксифуразанов) // Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны. Международная конференция «XXVII Харитоновские тематические научные чтения». Сборник тезисов докладов. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2026. – С. 42-43.
5. Мельникова Л.Я., Синдицкий В.П., Коннов А.А. Механизм разложения замещенных (динитропиразолил) азоксифуразанов // 17-я Научная конференция по горению и взрыву ФИЦ ХФ РАН, Москва, 9.02.2024 г. Сертификат участника конференции.
6. Мельникова Л.Я., Синдицкий В.П., Леонов Н.Е., Кленов М.С. 1,1′-Азо-бис[3-(нитро-NNO-азокси)-1Н-1,2,4-триазол]: кинетика разложения и закономерности горения // 18-я Научная конференция по горению и взрыву ФИЦ ХФ РАН, Москва, 13.02.2025 г. Сертификат участника конференции.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.12 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» в части «Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов. Новые технологии производства специальных продуктов».

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Мельниковой Людмилы Ярославны является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Мельниковой Людмиле Ярославне; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям

Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Термическое разложение и горение азо- и азоксипроизводных азолов» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ».

Диссертация рассмотрена на заседании комиссии по итоговой аттестации по научной специальности 2.6.12 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», состоявшемся «25» июня 2026 года, протокол № 2. В обсуждении приняли участие:
Председатель комиссии – Бухаркина Т.В., д.х.н., профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов; Заместитель председателя комиссии – Синдицкий В.П., д.х.н., профессор, декан Инженерного химико-технологического факультета;
Петров В.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений; Сизов В.А., к.т.н., доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; Скудин В.В., к.т.н., доцент, профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов; Юдин Н.В., к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота.

Принимало участие в голосовании 6 человек. Результаты голосования: «За» - 6 человек, «Против» - 0 человек, «Воздержались» - 0 человек, протокол № 2 от «25» июня 2026 г.

Председатель заседания
д.х.н., профессор кафедры
химической технологии
природных энергоносителей
и углеродных материалов Российского
химико-технологического университета
имени Д.И. Менделеева — Т.В. Бухаркина

Секретарь заседания
к.х.н., доцент кафедры
химии и технологии органических
соединений азота Российского
химико-технологического университета
имени Д.И. Менделеева — Н.В. Юдин

ПРОТОКОЛ

заседания комиссии по итоговой аттестации
по научной специальности 2.6.12 «Химическая технология топлива
и высокоэнергетических веществ»
от «25» июня 2026 г. № 2

Присутствовали:
Председатель комиссии – Бухаркина Т.В., д.х.н., профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;
Заместитель председателя комиссии – Синдицкий В.П., д.х.н., профессор, декан Инженерного химико-технологического факультета;
Петров В.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений;
Сизов В.А., к.т.н., доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;
Скудин В.В., к.т.н., доцент, профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;
Секретарь комиссии – Юдин Н.В., к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота.
Всего присутствовало: 6 человек.

ПОВЕСТКА ДНЯ

Предварительное рассмотрение диссертационной работы Мельниковой Людмилы Ярославны на тему: «Термическое разложение и горение азо- и азоксипроизводных азолов».

Работа выполнена на кафедре химии и технологии органических соединений азота, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Тема диссертационной работы Мельниковой Людмилы Ярославны и научный руководитель зав. кафедрой ХТОСА, д.х.н., профессор Синдицкий Валерий Петрович утверждены на заседании Ученого совета инженерного химико-технологического факультета от 24 февраля 2026 года (протокол №6).

СЛУШАЛИ:

Сообщение Мельниковой Людмилы Ярославны, изложившей основное содержание своей диссертационной работы.

Мельниковой Людмиле Ярославне были заданы следующие вопросы:

Бухаркина Т.В.: По ТГ потеря массы происходит при 220-250°С, а пики разложения на ДСК – при 260°С и выше, когда по ТГ твердой фазы уже практически нет, реакции протекают в газовой фазе?

В механизме разложения на первой стадии образуются 2 радикала, развивают ли радикалы цепь или это не цепная реакция?
В уравнении автокатализа содержится выражение exp(+kt), со временем слагаемое экспоненциально растет. Нет ли здесь опечатки?

Юдин Н.В.: По использованию ИВВ ANAzTr: на каком копре определена чувствительность к удару? Если оно предлагается в качестве замены тетразена, что с его получением и стоимостью? Какими оно обладает свойствами, чтобы использовать его, несмотря на высокую стоимость?
Что будет написано как научная новизна, что – как практическая значимость?

Сизов В.А.: На температурных профилях приводятся значения максимальной температуры горения выше, чем порог определения температуры вольфрам-рениевыми термопарами (2800°C). Насколько эти данные достоверны?
Сколько получено температурных профилей при каждом давлении?
Для одного из рассматриваемых веществ вы приводите диапазон по плотности и скорости детонации, в то время как для остальных точные значения. С чем это связано?

В обсуждении приняли участие:
Председатель комиссии – Бухаркина Т.В., д.х.н., профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;
Заместитель председателя комиссии – Синдицкий В.П., д.х.н., профессор, декан Инженерного химико-технологического факультета;
Петров В.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений;
Сизов В.А., к.т.н., доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;
Юдин Н.В., к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота.

ПОСТАНОВИЛИ:

Заслушав и обсудив диссертационную работу Мельниковой Людмилы Ярославны, принять следующее заключение по диссертации на тему: «Термическое разложение и горение азо- и азоксипроизводных азолов».

Председатель заседания Т.В. Бухаркина

Секретарь заседания Н.В. Юдин