

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи



Шушпанов Александр Николаевич

**Пожаровзрывоопасность ряда
нафтохинондиазидных фоторезистов**

05.26.03 Пожарная и промышленная безопасность
(химическая технология) (технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор, Васин Алексей Яковлевич

Москва – 2021

Оглавление

Введение	4
Основное содержание	11
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1. Общая информация о фоторезистах	11
1.2. Характеристика исследуемых веществ.....	13
1.3. Термолиз твердых органических веществ с explosиформными группами в структуре	19
1.3. Пожаровзрывоопасность органических пылей.....	25
1.4. Чувствительность органических веществ к удару	28
1.5 Энтальпии образования и теплоты сгорания органических соединений	31
Глава 2. Исследование термического разложения посредством дифференциального термического анализа	38
2.1. Термическое разложение Красителя М	40
2.2. Термическое разложение Красителя N2	43
2.3. Термическое разложение Продукта 27В	46
2.4. Термическое разложение Продукта 451.....	49
2.5. Термическое разложение Бисазида ДЦГ	52
2.6. Определение величин экзотермических эффектов первой стадии термолиза	55
2.7. Определение кинетических параметров исследованных веществ методами Киссинджера и Озава-Флинна-Уолла	58
2.7.1. Кинетические параметры Красителя М	61
2.7.2. Кинетические параметры Красителя N2.....	63
2.7.3. Кинетические параметры Продукта 27В.....	66
2.7.4. Кинетические параметры Продукта 451	69
2.7.5. Кинетические параметры Бисазида ДЦГ	71
2.8. Изучение механизма первичного акта термолиза исследованных веществ	74
Глава 3. Исследование характеристик пожаровзрывоопасности.....	76
3.1. Определение характеристик пожаровзрывоопасности аэрозолей и аэрогелей веществ стандартными экспериментальными и расчетными методами	76
3.1.1. Установки и методики проведения экспериментов	77
3.1.2. Показатели пожаровзрывоопасности исследуемых веществ	82
3.2. Расчет энтальпий образования и теплот сгорания исследуемых веществ	85
3.2.1. Расчет энтальпий образования исследуемых соединений.....	85
3.3. Термодинамический расчет параметров горения и взрыва индивидуальных веществ	88
3.4. Расчет параметров теплового взрыва для исследованных веществ	93
3.4.1. Расчет параметров адиабатического теплового взрыва.....	93
3.4.2. Расчет температуры вспышки исследуемых веществ	100
3.5. Исследование веществ на чувствительность к механическим воздействиям	103

Заключение и выводы	113
Список литературы	119
Приложение А. ИК спектры исследуемых веществ и их расшифровка	130
Приложение Б. Программы для программируемого микрокалькулятора Hewlett Packard 39 gs ..	138
Приложение В. Пример расчета ряда параметров пожаровзрывоопасности для аэрозоля Красителя М	141
Приложение Г. Протоколы определения температур воспламенения, самовоспламенения и интенсивного экзотермического разложения на установке ОТП	143
Приложение Д. Протоколы определения нижнего концентрационного предела распространения пламени	147
Приложение Е. Пример расчета энтальпий фазовых переходов, энтальпии образования в твердой фазе и теплот сгорания Продукта 27В	149
Приложение Ж. Протоколы денсиметрии исследуемых веществ	151
Приложение З. Протоколы расчетов в программе REAL по уравнению состояния идеального газа при реальной плотности	156
Приложение И. Тексты программ PTC MathCad Prime с подставленными значениями для исследуемых веществ	167
Приложение К. Протоколы определения чувствительности веществ к механическому воздействию методом критических давлений	169
Приложение Л. Протоколы определения чувствительности веществ к механическому воздействию по методике ГОСТ 4545–88	172
Приложение М. Копия акта внедрения результатов настоящей работы	177

Введение

Широкий ряд твердых органических соединений, находящий применение как в химической, так и в смежных областях промышленности, содержит в структуре эксплозифорные группы, которые могут существенно повлиять на пожаровзрывоопасность веществ. На производстве и у конечного заказчика, при транспортировке, при хранении могут возникнуть критические условия, в которых то или иное воздействие (повышенная температура, возникновение источника инициирования воспламенения, внезапное возникновение локальных точек разогрева в веществе за счет удара или трения) потенциально может заставить такие вещества повести себя подобно взрывчатым веществам или их полупродуктам.

Подобные вещества – как правило, ароматические нитро-, нитрозо-, азо- и диазосоединения, различные пероксиды и гидропероксиды, находящие применение в производстве фармацевтической продукции, сольвентов и красителей, взрывчатых веществ военного и промышленного назначения, пиротехники, других высокоэнергетических материалов (например, топлив), фумигантов и т.д.

Исследование термических характеристик и кинетических параметров таких веществ может не только дать полезную информацию для промышленной безопасности в производственном секторе, обезопасив как опытные, так и масштабные производства, но и открыть путь к потенциально новым исследованиям.

Настоящее исследование посвящено веществам, полученным из ФГУП «ГНЦ «НИОПиК» – 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфо кислоты моноватриевая соль (Краситель М), 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфохлорид (Краситель N2), эфир 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфо кислоты и бис-фенолформальдегидной смолы (Продукт 27В), эфир 2,3,4,4'-тетраоксибензофенона и 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфо кислоты (Продукт 451) и 2,6-бис-(4'-азидобензилиден)-4-метилциклогексанон (Бисазид ДЦГ). Краситель М и

Краситель N2 являются полупродуктом и промежуточным продуктом соответственно – из них в дальнейшем изготавливают конечные позитивные фоторезисты Продукт 27В и Продукт 451. Данные соединения имеют в своей структуре эксплозифорную диазидную группу в энергетически активной хинондиазидной структуре, причём конечные продукты несут сразу несколько таких групп. Бисазид ДЦГ является негативным фоторезистом и содержит в своей структуре эксплозифорные азидные группы.

Определение термической стабильности, кинетических параметров и пожаровзрывоопасных характеристик данных соединений представляет большое практическое значение.

Актуальность темы исследования

Описываемые в работе соединения представляют большой интерес с точки зрения наукоемких производств (микроэлектроника и т.п.) и имеют в своей структуре эксплозифорные группы – азидные и диазидные, причем последние дополнительно сгруппированы в энергетически активной хинондиазидной структуре, что значительно повышает потенциал пожаровзрывоопасности таких соединений. Определение термической стабильности, кинетических параметров начальной стадии термического разложения и показателей пожаровзрывоопасности данных соединений представляет большое практическое значение с точки зрения разработки регламентов безопасности производства данных веществ.

Научная разработанность темы исследования

Во второй половине XX века теме нафтохинондиазидных фоторезистов уделялось значительное научное внимание. Начиная с выхода большой монографии М.С. Динабурга в 1964 г. и вплоть до крупнейшей геополитической катастрофы, постигшей СССР в 1991 г. исследования велись достаточно широко,

что отражено в литературном обзоре настоящей работы. Последний большой труд, посвященный тематике работы, датируется 1988 г., вышел под авторством В.В. Скопенко и В.А. Калибачук. За период 1964–1988 гг. тема неоднократно получала освещение в научных статьях, всего порядка 100 публикаций. Интересен факт, что большинство работ посвящено синтезу перспективных соединений и изготовлению промышленных составов на их основе – во многих изданиях авторы прямым текстом сообщают, что оставляют исследование термической стабильности и процессов, идущих в веществах при повышении температуры на разработку дальнейшими исследователями, заинтересованными в тематике.

Новый период истории (1991–2020) отмечается всего несколькими публикациями, в основном зарубежными. В этот период возникает несколько новых патентов, в частности, от крупных фирм, занимающихся в основном фотоматериалами (например, Konica). В отечественной литературе в данный период публикации отсутствуют. В Распоряжении Правительства Российской Федерации от 31 октября 2015 г. № 2217-р синтез и исследование свойств фоторезистивных материалов как напрямую для военной промышленности, так и в качестве веществ двойного назначения отмечается, как наукоёмкая и приоритетная задача. Приблизительно в это же время ФГУП «ГНЦ «НИОПиК» приступает к синтезу нафтохинондиазидов и нуждается в определении пожаровзрывоопасных свойств вновь синтезируемых веществ, допустимых температур ведения технологических процессов, допустимых условий хранения.

Цели и задачи исследования

Цель настоящей работы состоит в определении термической стабильности, кинетических параметров начальной стадии термического разложения, физико-химических и пожаровзрывоопасных свойств ряда новых нафтохинондиазидных фоторезистов.

Для достижения данной цели были поставлены и решены следующие задачи:

- исследовать поведение соединений при их нагревании с помощью дифференциального термического анализа и термогравиметрии (TG-DTA);
- исследовать кинетику и механизм разложения веществ, склонных к интенсивному экзотермическому превращению;
- определить величины экзотермических эффектов термического разложения исследуемых соединений;
- определить пожаровзрывоопасные свойства изучаемых соединений с использованием стандартных экспериментальных и расчетных методов;
- расчетными методами определить энтальпии образования и теплоты сгорания исследуемых соединений;
- выполнить термодинамический расчет параметров горения исследуемых соединений;
- выполнить расчет параметров теплового взрыва исследуемых соединений в адиабатических и реальных условиях;
- исследовать чувствительность веществ к удару.

Научная новизна

Проведение термического анализа Красителей М, N2 и Продуктов 27В, 451, а также Бисазида ДЦГ в окислительной (воздух) и в инертной (гелий или азот) атмосферах позволило впервые установить для них значения температуры экзотермического разложения ($t_{нэр}$).

Методами Киссинджера и Озава-Флинна-Уолла для Красителей М, N2 и Продуктов 27В, 451 впервые определены кинетические параметры начальной стадии термического разложения. Высказано предположение о механизме данного разложения.

Полученные в ходе термического анализа TG-DTA кривые позволили впервые рассчитать величины экзотермических эффектов начальной стадии термолиза для Красителей М, N2 и Продуктов 27В, 451, а также Бисазида ДЦГ.

Применение методик ГОСТ 12.1.044 и негостированных исследовательских методов позволило впервые определить ряд показателей пожаровзрывоопасности Красителей М, N2 и Продуктов 27В, 451, а также Бисазида ДЦГ в состоянии аэрогеля и аэрозоля.

Доказано, что для расчета температуры вспышки Красителей М, N2 и Бисазида ДЦГ применимы закономерности классической теории теплового взрыва.

С использованием метода критических давлений и методики ГОСТ 4545–88 показано, что Красители М, N2 и Бисазид ДЦГ чувствительны к механическим воздействиям.

Для Красителей М, N2 и Продуктов 27В, 451, а также Бисазида ДЦГ впервые расчетными методами получены значения энтальпий образования и теплот сгорания.

Практическая значимость

Полученные в ходе практической работы результаты исследований по термическому разложению и пожаровзрывоопасности переданы в ФГУП «ГНЦ «НИОПиК» для создания технологических регламентов производства изученных соединений в части, касающейся безопасных режимов работы оборудования и безопасной эксплуатации производства, установления и уточнения категорий промышленных зданий по пожаровзрывоопасности, категорий взрывоопасности технологических блоков, что подтверждается актом о внедрении.

Методология и методы исследования

Первый этап научного исследования, проведенного в данной работе (составление литературного обзора), методологически относится к поиску, накоплению и обработке научной информации. Используется метод критической

оценки документальных источников информации, анализ документов, обработка научной информации, ее фиксация и хранение.

На втором этапе исследования (термический анализ, тензометрические исследования, экспериментальное определение ряда показателей пожаровзрывоопасности и другие эмпирические исследования) был проведен ряд констатирующих и поисковых лабораторных экспериментов вещественно-энергетического характера.

На третьем этапе (расчет кинетических параметров, расчет энтальпий образования в газовой и твердой фазах, расчет теплот сгорания, расчет температур вспышки и другие расчеты) использовалась методика вычислительного эксперимента с последующей интерпретацией результатов.

На защиту выносятся следующие положения:

- Результаты расчета и экспериментальных исследований пожаровзрывоопасных свойств пяти соединений.
- Результаты исследований веществ методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа.
- Результаты экспериментальных исследований кинетических параметров термического разложения пяти соединений.
- Результаты расчета величины экзотермических эффектов начальной стадии термолиза веществ.
- Результаты расчета термодинамических параметров горения и взрыва для трех веществ при помощи программы Real.
- Результаты расчета температур вспышки для трех веществ с использованием закономерностей теории теплового взрыва.
- Расчет энтальпий образования и теплот сгорания пяти веществ, проведенный с использованием аддитивных расчетных методов, а

также программы для полуэмпирических квантовых расчетов MORAS2016.

- Результаты исследований веществ на чувствительность к удару.

Степень достоверности работы, апробация и публикации

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивались четкой постановкой исследовательских задач, тщательным планированием экспериментов, использованием адекватных целям и задачам исследования надежных методов и методик, а также применением современных измерительных приборов высокой точности и современных методов обработки полученных данных. Для проверки большинства из выдвинутых положений использовалось не менее двух методик.

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: Международная научно-техническая конференция "Системы безопасности", Москва, АГПС МЧС России, 2019; IV Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности, Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020; Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии, Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020; IV Международная научно-практическая конференция, посвященная 30-й годовщине МЧС России, Иваново и ПСА ГПС МЧС России, 2020.

По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 3 работы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, в том числе 1 работа в журнале, входящем в международную базу данных Scopus и 6 работ, индексируемых в РИНЦ.

Основное содержание

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Общая информация о фоторезистах

В настоящее время светочувствительные диазосоединения находят широкое применение в полиграфической и радиоэлектронной промышленности. С их помощью возможно изготовление печатных форм и копировальных слоев, плат печатного монтажа, микросхем, прецизионных шкал, дифракционных решеток и т.д. Запатентованы способы изготовления полупроводников с заданными свойствами при непосредственном участии данных соединений [1]. Использование фоторезистов получает пристальное внимание со стороны государственных программ поддержки научных исследований – в особенности с точки зрения возможности двойного применения [2].

Различают позитивные, негативные и обратимые фоторезисты. Воздействие лучистой энергии на позитивные фоторезисты приводит к увеличению растворимости экспонированных участков слоя, а на негативные – наоборот, к уменьшению. Обратимые фоторезисты изначально в ходе экспонирования ведут себя, как позитивные, но в дальнейшем могут быть “обращены” после дополнительного экспонирования ультрафиолетовым излучением всего фоторезиста (исключительно полного слоя фоторезиста, на данном этапе не может быть применен никакой шаблон). После такого обращения данные резисты будут вести себя, как негативные.

Основное отличие изображений, полученных таким способом, от изображений, полученных в ходе позитивного обращения, заключается в наклоне “стенок” рисунка, образованного фоторезистом. В случае позитивного процесса, “стенки” наклонены наружу, это подходящий наклон для процесса травления. После обращения “стенки” наклоняются внутрь, что является хорошими условиями при процессе обратной литографии.

При выборе азидосодержащих соединений для фотохимического структурирования полимеров обращают внимание на следующие условия:

- основная полоса поглощения азидов должна находиться в области наиболее интенсивных полос излучения источника;
- возникающие при фотолизе нитрены не должны быть склонны к внутримолекулярной дезактивации;
- квантовый выход фотолиза должен обеспечивать наиболее эффективное структурирование полимеров;
- предпочтительными светочувствительными азидосодержащими добавками являются ароматические бисазиды и диазиды с системой сопряжения в молекуле.

Хронологически негативные фоторезисты появились раньше позитивных и стали первыми эффективными органическими соединениями, которые были предложены для фотоотверждения полимеров. В настоящее время они составляют сравнительно немногочисленную группу среди всего спектра соединений, пригодных для создания предварительно очувствленных пластин для печатных форм. Чаще всего они применялись совместно с водорастворимыми полимерами. Побочное применение могли находить в качестве идентификатора диазосоединений в светочувствительных слоях диазотипных материалов [3]. Диазотипия с изобретением ксерокопирования полностью вытеснена из технологии документооборота и в настоящее время занимает узкую нишу в области нанесения изображений на металлические поверхности.

К недостаткам применения негативных фоторезистов можно отнести эффекты набухания при проявлении. В технологическом процессе часто предъявляются требования к определенной толщине слоя, которую недопустимо превышать. Вторая по распространенности проблема, непосредственно связанная с первой – недостаточность фотографической широты воспроизведения элементов изображения при формировании пленки требуемой толщины.

Однако применение негативных составов становится необходимым, когда технологический процесс диктует определенные условия по совмещению, или когда позитивные фоторезисты или подложка не выдерживают воздействия щелочных проявителей.

В свою очередь позитивные фоторезисты, представленные в основном в форме нафтохинондиазидов, являются основой высокоэффективных светочувствительных композиций, обладающих полным спектром важных технических свойств – отсутствием темнового дубления, высокой светочувствительностью, отличными репродукционно-графическими и физико-механическими характеристиками после проявки (отверждения) и высоким резистивно-защитным действием.

В теоретическом аспекте нафтохинондиазиды также крайне любопытны с точки зрения крайне своеобразной электронной структуры молекул, обусловленной одновременным присутствием хиноидной и диазогрупп. Исследование литературы, написанной о данном классе соединений, показывает пробелы в области изучения электронного строения, спектральных характеристик, фотохимических свойств и термостабильности. Настоящая работа ставит перед собой цель восполнить некоторые из этих пробелов.

1.2. Характеристика исследуемых веществ

Физико-химические свойства вещества (молекулярная масса, температуры кипения и плавления, фазовое состояние, дисперсность, процентное содержание влаги) являются отправной точкой в процессе определения показателей пожаровзрывоопасности. Также на значение показателей пожаровзрывоопасности может повлиять присутствие в образцах веществ примесей и добавок.

Исследованные в данной работе вещества имели паспорт, в котором были указаны физико-химические характеристики веществ. Согласно этим данным, влажность и содержание примесей в каждом из образцов не превышает 2 %. Ниже приведен список исследованных веществ:

- 1) 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфо кислоты моноватриевая соль (Краситель М), SMILES: N#N=c2ccc1c(S(=O)(=O)O[Na])cccc1c2=O, эмпирическая формула $C_{10}H_5N_2O_4SNa$, структурная формула представлена на Рисунке 1.1, $M = 272,21$ г/моль.

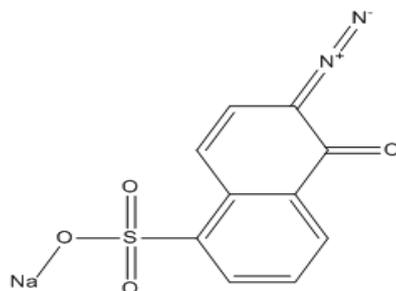


Рисунок 1.1. Структурная формула моноватриевой соли
1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфо кислоты

На воздухе и на свету вещество довольно быстро разлагается и темнеет, однако неплохо сохраняется в темноте, в вакуум-эксикаторе. Представляет собой мелкодисперсное твёрдое вещество ярко-желтого цвета. В воде не растворимо.

Применяется в качестве полупродукта для синтеза ряда диазонафтолов, в том числе и указанных ниже. Получается нитрованием 1-нафтол-5-сульфо кислоты, затем восстановлением нитрозосоединения до амина и последующим диазотированием нитритом натрия в присутствии медного купороса (Рисунок 1.2).

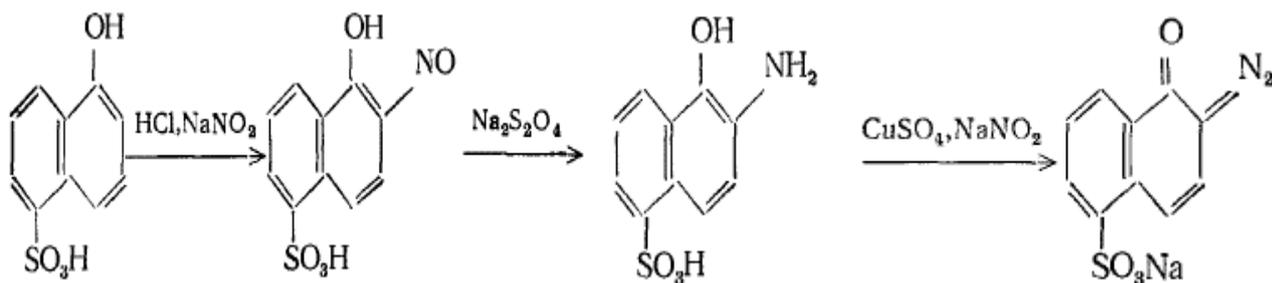


Рисунок 1.2. Получение моноватриевой соли
1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфо кислоты

2) 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфохлорид (Краситель N2), SMILES: N#N=c2ccc1c(S(=O)(=O)Cl)cccc1c2=O, эмпирическая формула $C_{10}H_5N_2O_3SCl$, структурная формула представлена на Рисунке 1.3, $M = 268,68$ г/моль.

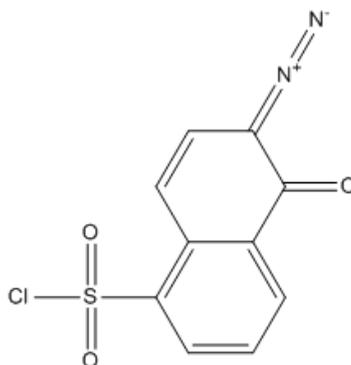


Рисунок 1.3. Структурная формула
1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфохлорида

Желто-зеленое мелкодисперсное вещество, так же неустойчивое на воздухе, как и Краситель М, совершенно не растворимо в воде, однако частично разложившийся продукт все же приобретает некоторую растворимость, образуя желтый раствор, имеющий кислую реакцию. Хорошо растворимо в ацетоне, диоксане, этил-целлозольве и прочих органических растворителях.

Применяется в качестве светочувствительного компонента в составе конечного продукта. Получают из моноватриевой соли 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфо кислоты с помощью хлорсульфоновой кислоты (Рисунок 1.4), стадия крайне длительна и трудоемка, выход продукта порядка 77 %.

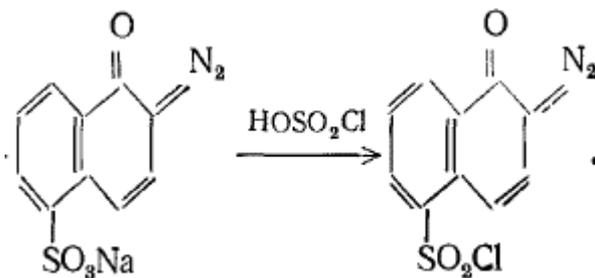


Рисунок 1.4. Получение 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфохлорида

3) Эфир 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты и бис-фенолформальдегидной смолы (Продукт 27В), эмпирическая формула $C_{71}H_{48}N_8O_{16}S_4$, структурная формула представлена на Рисунке 1.5, $M = 1397,44$ г/моль.

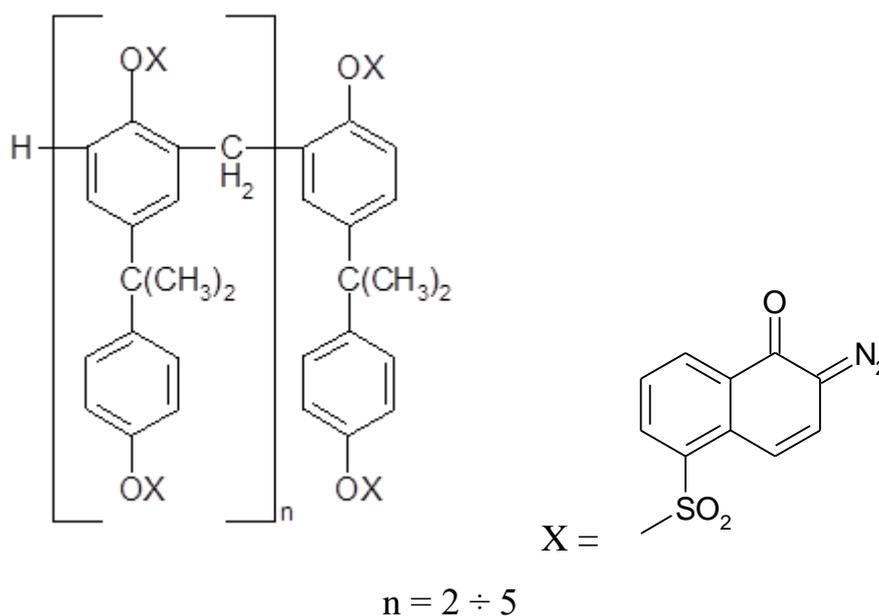


Рисунок 1.5. Структурная формула эфира 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты и бис-фенолформальдегидной смолы

Конечная форма выпуска позитивного фоторезиста (область спектральной чувствительности 320–470 нм). Желтое мелкодисперсное вещество. Не растворимо в воде и низших спиртах, плохо растворимо в ацетоне, хорошо растворимо в диоксане. Бис-фенолформальдегидная смола значительно ослабляет способность фоторезистивной части к фотовосстановлению, уменьшая чрезмерные реакционные свойства, а также улучшает адгезию продукта к металлическим поверхностям. Получают конденсацией сульфохлорида с оксисоединениями.

4) Эфир 2,3,4,4'-тетраоксибензофенона и 1,2-нафтохинондиазид-(2)-5-сульфокислоты (Продукт 451), эмпирическая формула $C_{54}H_{30}N_8O_{17}S_4$, структурная формула представлена на Рисунке 1.6, $M = 1179,11$ г/моль.

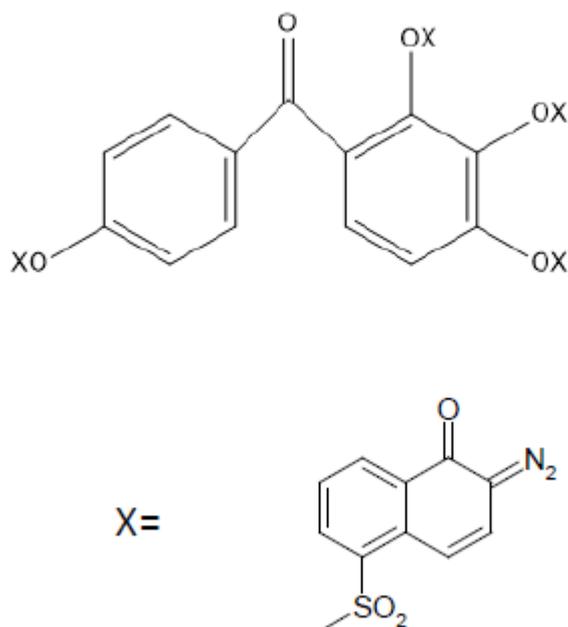


Рисунок 1.6. Структурная формула эфира 2,3,4,4'-тетраоксибензофенона и 1,2-нафтохинондиазид-(2)-5-сульфокислоты

Конечная форма выпуска позитивного фоторезиста, темно-желтое мелкодисперсное вещество. Область спектральной чувствительности, характеристики растворимости и задачи введения подложки для нафтохинондиазида аналогичны Продукту 27В. Получают конденсацией сульфохлорида с 2,3,4,4'-тетраоксибензофеноном.

5) 2,6-бис-(4'-азидобензилиден)-4-метилциклогексанон (Бисазид ДЦГ), SMILES: CC3C/C(=C/c1ccc(N=[N+]#N)cc1)C(=O)/C(=C/c2ccc(N=[N+]#N)cc2)C3, эмпирическая формула $C_{21}H_{18}N_6O$, структурная формула представлена на Рисунке 1.7, $M = 370,42$ г/моль.

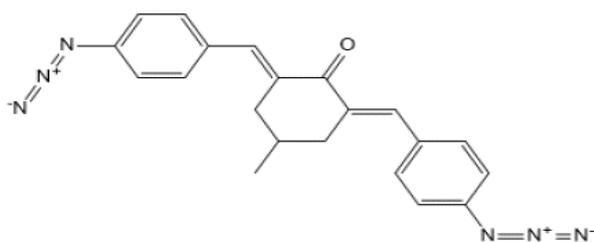


Рисунок 1.7. Структурная формула 2,6-бис-(4'-азидобензилиден)-4-метилциклогексанона

Негативный фоторезист с избирательными химическими свойствами, желто-коричневое мелкодисперсное твердое вещество. Получают в реакции 1-метилциклогексан-4-она с 4-ацидобензальдегидом в депротонирующем натрий растворе метанола, выход реакции составляет порядка 70 %. Хорошо растворим в органических растворителях.

Ряд физико-химических характеристик исследуемых веществ приведен в Таблице 1.1.

Химическое строение исследованных веществ подтверждается методом ИК-спектроскопии, выполненной в Центре Коллективного Пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Спектры поглощения получали методом FTIR на спектрометре Nicolet 380, образцы запрессовывались в таблетку KBr. Полученные спектры поглощения и их расшифровка даны в Приложении А настоящей работы. Идентификация выполнялась по материалам работ [4–6], о характерных группах нафтохинондиазидов подробно говорится в работе [7], о бисазидах – в монографии [8]. Выполнить идентификацию позволили полосы поглощения, характерные для соответствующих функциональных групп. Далее следует указание на соответствующие полосы поглощения для нафтохинондиазидов (валентные, если не отмечено иное): дублет хинондиазогруппы при 2128 – 2171 см^{-1} , нафталиновое кольцо при 1410 см^{-1} , $\text{C}_\alpha = \text{N}$ связь при 1270 см^{-1} , триплет сульфонатной группы при 1210 – 1150 см^{-1} , для связей $\text{C}_{\text{аром}} - \text{H}$ деформационные плоскостные при 1087 и 1120 см^{-1} и внеплоскостные при 800–770 см^{-1} , карбонильная группа в районе 1625 см^{-1} и связи между ароматическими углеродами, обычно отмечаемые при 1602, 1577, 1545 и 1440 см^{-1} . У Бисазида ДЦГ отсутствует характерный дублет, вместо него обнаруживается сильная полоса поглощения азидной группы в области $2135 \pm 5 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 1.1. Физико-химические свойства исследуемых веществ

Вещество	Внешний вид	Основное вещество, масс. %	M, г/моль	t _{пл} , °С	t _{кип} , °С	Пожаро-взрывоопасные характеристики
Краситель М	Ярко-желтое мелкодисперсное твердое вещество	≥ 98 %	272,21	–	–	–
Краситель N2	Желто-зеленое мелкодисперсное твердое вещество	≥ 98 %	268,68	–	–	НКПР = 105 г/м ³ [9]
Продукт 27В	Желтое мелкодисперсное твердое вещество	≥ 98 %	1397,4 4	–	–	–
Продукт 451	Темно-желтое мелкодисперсное твердое вещество	≥ 98 %	1179,1 1	–	–	–
Бисазид ДЦГ	Желто-коричневое мелкодисперсное твердое вещество	≥ 98 %	370,42	–	–	–

1.3. Термолиз твердых органических веществ с explosиформными группами в структуре

Большое количество промышленных химических веществ, продуктов и полупродуктов синтеза, по своему основному назначению не являясь взрывчатыми веществами (ВВ), тем не менее, содержат в своей структуре explosиформные группы и могут проявлять склонность к взрывчатому превращению. Даже небольшое количество нитрогрупп в нитросоединениях может обуславливать такую склонность. Похожим образом могут вести себя пероксиды (включая гидропероксиды), азиды и т.д. Показатели пожаровзрывоопасности для таких веществ определяют в соответствии с ГОСТ 12.1.044–89, но вещества, проявляющие склонность к взрывчатому превращению, зачастую требуют более тщательного и всестороннего исследования для обеспечения безопасности всего цикла работы с такими веществами (получения, хранения, обращения и утилизации). Спектр испытаний необходимо расширить, включив в него ряд дополнительных экспериментальных методик – например,

термокинетические, ДТА и ДСК, определение тепловых эффектов, измерение температуры и времени задержки вспышки [10].

Применение методов ДТА и ДСК для изучения термического распада широкого диапазона органических веществ является хорошей практикой. В ходе экспериментов можно получить ряд температурных показателей, непосредственно сопряженных с пожарной опасностью образцов, как-то: температура плавления, температура начала интенсивной убыли массы, тип теплового эффекта (эндо- или экзотермический) в ходе убыли массы [11].

Экспериментальные методы оценки способности органических веществ (в частности, лекарственных препаратов) к экзотермическому распаду и потенциально опасному саморазогреву является давним и перспективным предметом научных изысканий. Рядом исследователей отмечается, что методы ДТА и ДСК исключительно подходят для данных исследований. Подчеркивается, что методы не особенно трудозатратны, компактны, требуют небольшого количества времени и минимизируют расходы образца [12–15]. Существуют иные стратегии для данной оценки, но они гораздо более трудоемки, причем авторы заявляют о том, что их апробация выполнена не в полной мере [16].

Профилирование эксперимента, в частности, установка таких параметров, как масса навески и скорость нагрева органических веществ оказывает непосредственное влияние на температуру начала интенсивного термического разложения $t_{\text{нир}}$. Сведения о способе определения минимального (точного) значения $t_{\text{нир}}$ при помощи ДТА, а также обоснование важности данного показателя в оценке пожаровзрывоопасности приводятся в работе [17].

Как правило $t_{\text{нир}}$ дает начало экзотермическому эффекту. В таком случае говорят о температуре начала экзотермического разложения $t_{\text{нэр}}$ – данный показатель является важной характеристикой пожаровзрывоопасности, поскольку экзотермический эффект выступает в качестве дополнительного источника нагревания (как показано в работе [18]). НПБ 23–2001 вводит эту характеристику, как основополагающую в разработке планов локализации и ликвидации

аварийных ситуаций в промышленности и мероприятий, направленных на обеспечение условий безопасного труда.

Термолиз рассматривают, как сочетанный процесс физико-химических превращений, результатом которого становится образование совокупности продуктов различного агрегатного состояния. В ходе термолиза могут протекать последовательные и параллельные реакции (возможно, с образованием промежуточных продуктов). В настоящее время накоплено большое количество данных о распаде взрывчатых и энергоемких соединений, чей механизм разложения представляет собой десятки простых реакций. В таких условиях определение истинных констант скорости становится сложной, зачастую не имеющей решения задачей. Изучая кинетику сложных реакций методами термического анализа истинные константы скорости реакций не подлежат точному определению, поскольку эндотермические и экзотермические пики могут перекрываться между собой по площади. В настоящее время проводятся перспективные попытки разделения процессов с целью уточнения кинетических параметров [19], но небольшое количество попыток со стороны научного мира не придает теории необходимой глубины. В конечном итоге, термическое разложение рассматривают с формально-кинетической точки зрения, изучая суммарную характеристику процесса [20]. Этих данных достаточно для выяснения (путем сопоставления) стабильности функциональных заместителей, обладающих разной реакционной силой.

Кинетика твердофазных реакций в ходе ДТА- и ТГ-экспериментов подробно рассматривается в работе [21]. Несмотря на отсутствие строгого теоретического обоснования зависимости константы скорости химической реакции от температуры в гетерогенных реакциях (для гомогенных реакций такое обоснование существует) и общую критику применимости теории активированного комплекса [22], уравнение Аррениуса показывает свою справедливость в ряде экспериментов [23].

Технические особенности выполнения термического анализа с целью изучения процессов термолиза энергонасыщенных материалов и материалов,

склонных к взрывчатому превращению, являются постоянным источником дискуссии в научной литературе. Предметом обсуждения является как непосредственное устройство специального термоанализатора [24] (предлагается чувствительный прибор малой термической инерционности, работающий с навесками порядка десятых долей миллиграмма, реализующий вырожденный тепловой режим для минимизации возможности теплового взрыва для известных ВВ и порохов), так и наиболее эффективная форма тигля для выполнения эксперимента [25] (запаянная микро-ампула и специальный держатель – конструкция, оптимизирующая определение теплового эффекта, стабильность базовой линии и термический отклик. Указанная конструкция также обуславливает воспроизводимость эксперимента.

Обсуждение реакционной способности и термической стабильности связи $N=N$ должно начинаться непосредственно со сравнения указанных параметров данной связи с реакционной способностью связей между атомами других элементов. В упоминаемых в литературе нафтохинондиазидах энергия связи $N=N$ составляет 255 кДж/моль, что ниже остальных связей молекулы (ср. $C=N$ – 469 кДж/моль, $C-C$ – 335 кДж/моль и т.д.) [26].

Продуктом окисления связи $N=N$ обычно является элементарный азот, или некоторые промежуточные соединения, способные выделить азот, получив достаточное количество энергии извне. В соединениях, в которых присутствует ненасыщенная система $N=N$, связь между атомами азота не разрывается. Таким образом проявляется тенденция к выделению этой части молекулы из цельной структуры в виде чистого газообразного азота за счет дополнительной поляризованности двойной связи $C=N$ в сторону азота. В работе [27] отмечается частое развитие реакций распада по указанному сценарию.

Энергия образования чистого азота достаточно низка, его образование практически всегда приводит к уменьшению свободной энергии в реакционной системе. В работе [28] отмечается, что газообразный азот уже в момент образования покидает сферу реакции, обуславливая отсутствие равновесия в

такой системе. Таким образом, исходное соединение способно превратиться в конечные продукты полностью.

В работе [29] объясняется низкая стабильность ненасыщенной системы N=N в ходе термолиза. В качестве объяснения приводятся следующие факторы:

- цепной характер распада;
- нарушение правила октета в структуре N=N;
- катализирующее распад дополнительное выделение тепла.

Хинондиазидная часть рассматриваемых соединений поляризована сильнее, чем бензольная, в которой заметно нарушена выровненность связей (Рисунок 1.8, электронные плотности на атомах углерода рассчитаны по методу ППДП/2 [30]). В такой конфигурации сульфохлоридная группа еще сильнее поляризует молекулу, проявляя электроноакцепторное действие. Указано, что электроотрицательность диазогруппы практически вдвое превосходит даже довольно высокую электроотрицательность нитрогруппы ($\delta_{N_2}^0 = 1,51$; $\delta_{NO_2}^0 = 0,89$).

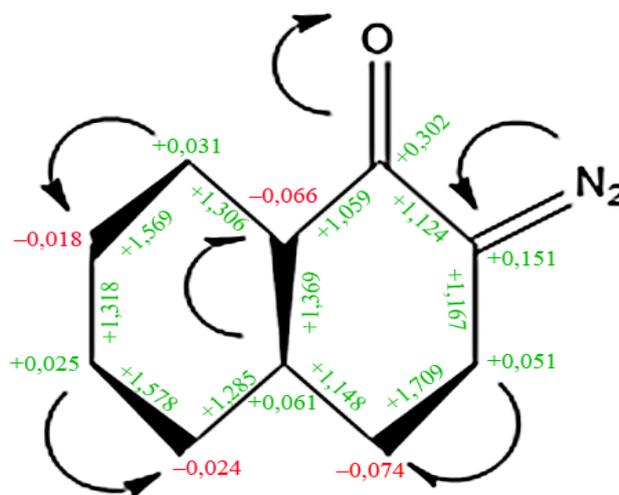
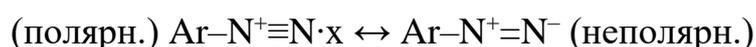


Рисунок 1.8. Молекулярная диаграмма 2-диазо-1-нафтохинона

Из-за такой поляризации авторы работы [31] предлагают рассматривать диазосоединения, как арилдиазоний с сильным электронодонорным заместителем O⁻. Подчеркивается одновременное существование двух изомерных форм, находящихся между собой в равновесии – соли диазония и истинные диазосоединения:



На формальное и химическое сходство diaзосоединений с азидами указывает работа [32]. Данное сродство выражается не только в строении, но и в легком выделении молекулы азота – процесс может идти столь интенсивно, что даже может сопровождаться взрывом. Отмечается также дополнительное сходство в ИК спектрах молекул (в частности, упоминается характерный дублет в районе $2000 - 2200 \text{ см}^{-1}$).

В работе [3] отмечается, что хинондиазиды крайне реакционноспособны термически, фотохимически и в условиях катализа, причём термические и фотохимические пути распада практически одинаковы. Основные направления разложения связаны с первоначальным выделением азота.

В работе [33] показано, что присутствие тех или иных заместителей в diaзосоединении оказывает непосредственное влияние на активность diaзогруппы в целом, и на важную для азокрасителей способность к азосочетанию в частности. Если в ядре diaзосоединения присутствуют отрицательные заместители (галогиды, нитро- или сульфогруппы, четвертичная аммониевая группа), то реакционная способность такого соединения растёт. Кроме того, в работе [34] указан ряд силы действия заместителей в зависимости от изомерии: орто > пара > мета.

Размер радикала, присоединяемого к нафтохинондиазиду, определяется назначением фоторезиста. Вид радикала корректирует область спектрального поглощения и светочувствительность фоторезиста – а кроме того способен влиять на термическую стабильность [8].

Относительно акта первоначального распада, а именно отщепления азота у хинондиазидов, в работе [35] показаны два возможных пути такого распада. Оба они могут быть осуществлены термически либо фотохимически, см. Рисунок 1.9:

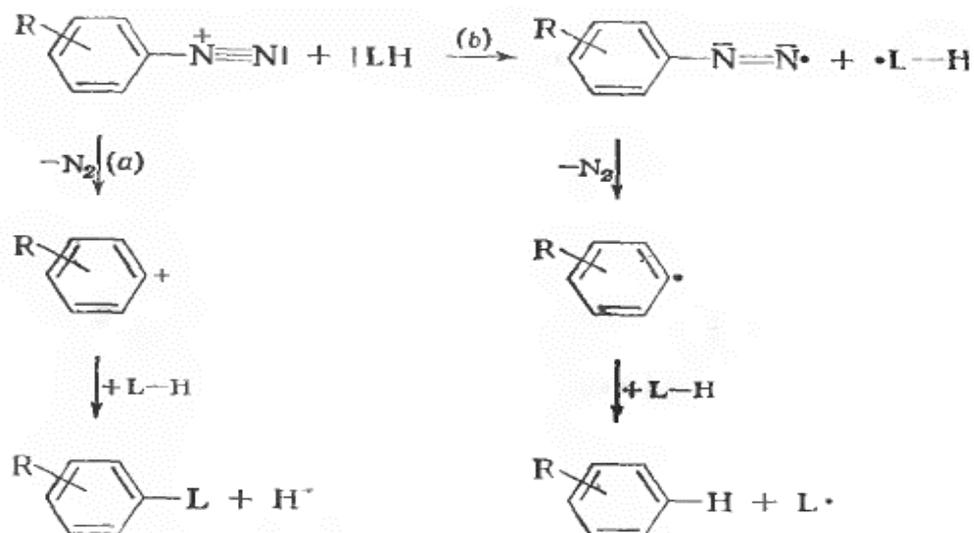


Рисунок 1.9. Возможные пути отщепления азота в хинондиазидах

Таким образом происходит либо гетеролитический разрыв связи C-N с образованием в качестве короткоживущего промежуточного продукта арильного катиона, который реагирует с присутствующими нуклеофильными партнерами, превращаясь в продукты замещения (путь а); либо гомолитический разрыв связи C-N после переноса одного электрона на катион диазония от растворителя (LH) или какого-либо другого участника реакции с образованием арилдииминного радикала, который очень быстро и необратимо распадается на арильный радикал и азот; в результате такой реакции обычно получают продукты восстановления (за счет отрыва водорода от растворителя LH , путь б).

1.3. Пожаровзрывоопасность органических пылей

Ряд показателей пожаровзрывоопасности веществ для пылей должен быть экспериментально или расчетно определен согласно системе оценки пожаровзрывоопасности веществ [36]. Данными показателями являются

- для аэрогелей: группа горючести, температуры тления, воспламенения и самовоспламенения, способность к экзотермическому разложению, условия теплового самовозгорания;

- для аэрозолей: нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР), максимальное давление взрыва аэровзвеси, скорость нарастания давления при взрыве, минимальная энергия зажигания и минимальные флегматизирующие концентрации газообразных флегматизаторов.

Основным справочным изданием в области пожаровзрывоопасности веществ, которым руководствуются в России, является работа [9]. Справочник содержит сведения о ряде порошкообразных препаратов фармакологического назначения, включая как сами лекарственные средства, так и их полупродукты. Еще один большой источник – международная база данных о пожаровзрывоопасных свойствах веществ International Chemical Safety Card (ICSC, доступна, в том числе, и на русском языке [37]), однако, приведенные там сведения не всегда совпадают со справочником [9].

Во взвешенном состоянии пыль обладает максимальной опасностью, поскольку в случае достижения НКПР и возникновении источника зажигания с достаточной энергией, возможен взрыв. Технические приспособления, меры предосторожности и иные практические решения, направленные на повышение пожаровзрывобезопасности химических и иных производств, на которых производятся, хранятся, обращаются и утилизируются пылевидные материалы, или материалы, потенциально способные к пылению, должны основываться на ясных представлениях о механизмах возникновения и протекания взрывов пылей.

В настоящее время надежный расчетно-аналитический метод определения степени пожаровзрывоопасности пылей на основе их состава, физико-химических и термодинамических свойств отсутствует. Оценка пожаровзрывоопасности производится главным образом на основании экспериментальных данных.

Очевидно влияние размеров частиц пыли на нижний концентрационный предел распространения пламени аэровзвеси. Задача оценки размера частиц в первом приближении (доэмпирическом), была рассмотрена для пылей кокса бурого угля (30 мкм), поливинилхлорида (38 мкм), полиэтилена (46 мкм) и алюминия (118 мкм) в работе [38]. В работе [39] было изучено влияние размера

частиц фармакологических препаратов. Основное заключение – установление предельных условий воспламенения аэрозели, достигаемых при условии постоянной доли расхода тепла в излучение, обусловленной максимальной шириной зоны прогрева лучистой теплопередачи в область холодной смеси.

Зачастую при расчете показателей пожаровзрывоопасности несправедливо пренебрегают энтальпией испарения ($\Delta H_{исп}$), поскольку ее значение крайне невелико в сравнении с теплотой сгорания. Например, методика [40] энтальпией испарения не оперирует. Испаряемость, разумеется, оказывает большое влияние на потенциал вещества к воспламенению и взрыву. В работе [41] отмечается сильное влияние $\Delta H_{исп}$ на значения НКПР при работе на взрывном цилиндре. Низкая энтальпия испарения приводит к быстрому превращению большей части навески в состояние паров ещё до соприкосновения с источником зажигания. Кроме того, образцы с низкой температурой плавления (до 150 °С) завышают НКПР на объем навески, который после выброса в рабочий объем проявляет адгезию к стенкам испытательной камеры.

Дополнительную трудность практического исследования показателей пожаровзрывоопасности связано с особенностями синтеза веществ. Зачастую синтез настолько трудоемок и дорог, что разработчики (особенно на малых производствах) не могут обеспечить исследователей достаточным для проведения цикла экспериментов количеством вещества. В таких случаях встает вопрос об аналитической оценке показателей пожаровзрывоопасности.

В работе [42] показано, что при расчете НКПР должна учитываться реальная степень выгорания вещества. В ходе дериватографических испытаний определяют максимальную скорость потери массы, согласно нее принимают степень термоокислительного разложения, равную реальной степени выгорания при определении НКПР. Среднеквадратическая погрешность расчета данного подхода в применении к углям составила 10 %.

В работе [43] был впервые обнаружен предел флегматизирующего действия инертных элементов N и O в структуре вещества, состоящего из углерода,

водорода, азота и кислорода на воспламенение взрывчатых органических соединений. Исследование в рамках данного тезиса было дополнено и расширено в работе [44].

Наличие и расположение различных функциональных групп в структуре вещества также влияет на пожаровзрывоопасные свойства. Существует ряд работ, посвященных данной проблематике. Так, работа [45] посвящена исследованию структуры молекул некоторых антрахиноновых красителей и влиянию структуры на пожаровзрывоопасные свойства – задействован метод, включающий в себя оценку топологических индексов, геометрических и электростатических дескрипторов. Введение единственной аминогруппы практически не сказывается на взрывоопасных свойствах антрахинонов, а наличие двух и более аминогрупп отзывается снижением взрывоопасности пылей этих красителей [46].

Применительно к защите от взрывов пылевоздушных смесей предлагаются следующие мероприятия [47–49]:

- снижение концентрации пыли;
- флегматизация атмосферы;
- технические средства уменьшения параметров действия взрыва;
- устранение источников зажигания.

1.4. Чувствительность органических веществ к удару

В ходе производственного цикла вещества неоднократно подвергаются различным механическим воздействиям. Наиболее распространенными воздействиями на вещество является два типа взаимодействий, в ходе которых происходит перераспределение кинетической энергии и возможно внезапное возникновение локальных точек разогрева в веществе – удар и трение. Исследование чувствительности веществ к таким воздействиям помогает не только получить критически важную для техносферной безопасности

информацию, но и позволяет углубить теоретическое понимание процессов, происходящих в веществе при механическом воздействии.

Большинство методов испытаний веществ на чувствительность к механическим воздействиям рассчитаны на испытания взрывчатых веществ (ВВ), зарубежная научная парадигма в этом смысле практически не отличается от отечественной. Методы были разработаны в основном для обеспечения безопасной транспортировки ВВ к местам эксплуатации. Еще один путь применения методик – построение моделей производственно-технических и технологических условий изготовления, обращения, хранения, эксплуатации в различных изделиях, а также утилизации ВВ. Обширная база знаний может быть с большим успехом применена в области материалов, на первый взгляд ни в коей мере не относящихся к ВВ.

Работа [50] подразделяет методики оценки чувствительности ВВ к механическим воздействиям на испытательные и исследовательские. Исследовательские методы находят применение в учебной и лабораторной практике и включают в себя электронно-оптические методы регистрации параметров инициации ВВ: давления удара, момента возникновения взрыва, наличия световой вспышки и т.д. Для лабораторных методов требуется меньшее количество изучаемого вещества. Испытательные методы позволяют получить среднестатистические данные по взрывоопасности ВВ. К ним в основном относятся государственные (например, ГОСТ 4545–88) методики испытаний ВВ на механическую чувствительность, которые позволяют провести экспресс-оценку взрывоопасности взрывчатых веществ и энергетических материалов, в некоторых случаях вполне точную. Данные методики могут быть использованы и в лабораторной практике, что происходит достаточно часто. Основное направление таких работ – обмен научной информацией между лабораториями и производством, а также создание необходимой нормативной документации на испытываемые ВВ.

В работе [51] проведен анализ стандартных испытаний по государственной методике, основное заключение – плохая воспроизводимость результатов и

исключительная ненадежность. Здесь же описываются два равнозначных метода, находящихся широкое применение на практике в области определения чувствительности ВВ к удару. Имеются в виду методы критических энергий и критических давлений. В качестве испытательного прибора со свободным истечением вещества в обоих случаях выступает модификация прибора №2 по Н.А. Холево [52] – применяются муфты из кальки. Разумеется, калька – малопрочный, легко рвущийся материал и не препятствует выбросу образца из-под роликов в момент удара/сдвига, но ее прочности вполне достаточно, чтобы запрессовать образец без рассыпания. Многолетняя практика показывает, что значимых различий в поведении вещества при испытаниях указанная модификация не вызывает.

Испытанию на чувствительность к механическому удару дисперсных азокрасителей, имеющих в структуре группу $N=N$, посвящен параграф 4.2.1 работы [53]. В работе были испытаны 7 чистых образцов красителей и 7 их выпускных форм. Чувствительность к удару на уровне тротила (частота взрывов 8 %) показала только одна выпускная форма, все остальные выпускные формы и чистые образцы чувствительности к механическому удару не проявили. Для выпускных форм это связывается с сенсбилизаторами в составе, а для чистых красителей – с точками плавления веществ выше критических температур, необходимых для возбуждения взрыва, как отмечено в работе [54].

Работа [55] имеет важное значение в контексте исследуемых соединений. В ней показано, что бициклические соединения, имеющие в структуре группу $N=N$, показывают в среднем большую чувствительность к удару, нежели остальные ароматические нитросоединения. Приведено утверждение, что данную группу можно рассматривать, как дополнительный эксплозифорный комплекс.

1.5 Энтальпии образования и теплоты сгорания органических соединений

Термохимические свойства молекул органических соединений могут быть рассчитаны различными методами через аддитивные составляющие. В основе данного подхода лежит классическая теория строения молекул. Экспериментальные справочные данные дают значения аддитивных вкладов, что позволяет с небольшой погрешностью рассчитывать термохимические свойства даже ранее неисследованных соединений. Данная методология, несмотря на то что является семиэмпирической, давно и успешно используется. В основном расчеты ведутся для получения свойств вещества в состоянии идеального газа, но есть и исключительные методы.

В работе [56] идет речь о пяти методах расчета стандартной энтальпии образования, применимых для органических веществ. Среди упоминаемых методов особо выделяется метод групповых вкладов Бенсона (в западной литературе известный, как BGIT [57]). Говорится об ошибке в значении энтальпии образования на более чем в 16 кДж/моль (сопоставимое с ошибкой измерения значение). Менее точен, не всегда дает адекватные значения, но гораздо более универсален аддитивный метод составляющих связей. Три остальных метода, упоминаемых в работе (Андерсона-Байера-Уотсона, Вермы-Доресвейми и Франклина) отмечаются, как построенные на общих принципах и высокоточные методы.

Существует и успешно используется также аддитивный метод групповых вкладов, описанный в работе [58]. Общие принципы не отличаются от прочих аддитивных методов, в частности с методом Бенсона данный подход объединяют готовые конфигурации – части молекулы, несущие свой вклад. Разница с BGIT состоит в том, что аддитивный метод групповых вкладов не затрагивает энергию прилежащих к фигурантам связей.

Справочник [9] предлагает еще один аддитивный метод. Он, в свою очередь, напоминает аддитивный метод составляющих связей, но несколько более

точен. Среднее отклонение расчетных данных от данных эксперимента составляет не более 12 кДж/моль, что является отличным результатом и также сопоставимо с погрешностью измерения. Существуют и другие, менее распространённые, более приближенные способы вычислений, их примеры можно видеть в работе [59]. Применимость данных методик обусловлена ситуацией – например, их использование возможно в случае недостатка уточняющих данных для использования более тонких методик.

В последнее десятилетие отмечается значительный прогресс в разработке квантово-химической теории семиэмпирических и неэмпирических методов расчета. В основе методологии лежат идеи и представления ученых, работавших в области квантовой теории строения вещества – М. Борна, Р. Оппенгеймера, В.А. Фока, Д. Хартри, Э. Шредингера и др. Успехи в создании специального программного обеспечения заданной точности и эффективности привели к тому, что даже бытовой компьютер может выполнить соответствующий расчет за адекватный промежуток времени при условии правильного составления программы. Современные программные комплексы задействуют в том числе и вычислительную мощь “игровых” видеокарт, графический процессор которых содержит вычислительные ядра, поддерживающие технологию Compute Unified Device Architecture (CUDA).

Доступ к соответствующим расчетам может быть сравнительно легко получен посредством программного средства MORAC2016 [60]. Программа фактически является флагманом в области квантовых семиэмпирических расчетов, точность и применимость методов, включенных в программу, подтверждается рядом публикаций, в том числе и в монографиях [61]. Утверждается однако, что чем проще структура молекулы, тем лучше результат [62].

Высок потенциал программы для выполнения расчетов в области высокоэнергетических и азотсодержащих соединений. Например, в работе [63] показано, что указанный выше результат со средним отклонением в 16 кДж/моль получается практически во всех расчетах, а в 80 % случаев может быть достигнут

результат и в 8 кДж/моль. Проведено сравнение с методом Бенсона. Хотя авторов и не удовлетворило данное значение, все же оно укладывается в погрешность эксперимента.

Принцип действия программы MOPAC2016 основан на корректной передаче в нее структуры вещества и выборе ряда параметров, способствующих корректности расчета. Описать структуру в программных терминах MOPAC2016 достаточно сложно, поэтому для данной задачи широко используются внешние интерфейсы, как коммерческие, так и бесплатные. Главным параметром для расчета является задание гамильтониана – оператора полной энергии системы. Задание гамильтониана обусловлено выбором метода расчета. В программе используются следующие методы:

- MNDO – семиэмпирический метод, корректно описывает отталкивание неподеленных электронных пар за счет учета всех двухэлектронных интегралов, содержащих пары атомных орбиталей одного и того же атома, перекрывание атомных орбиталей различных атомов игнорируется (выполняется пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием). Параметры зависят только от свойств отдельных атомов, а не от их парных комбинаций. Применяется для различных органических молекул, содержащих элементы из длинных строк 1 и 2 из периодической таблицы, но не переходные металлы. Вычисляет электронные свойства, оптимизированные конфигурации, общую энергию и теплоты образования [64];
- MNDO/d – расширение метода MNDO, направленное на улучшение расчетов в области металлорганики [65];
- AM1 – квантовая модель Остин 1, основанная на пренебрежении двухатомным дифференциальным перекрытием. Параметрами служат энергия электрона на валентной орбитали свободного атома, двухцентровые одноэлектронные интегралы, резонансные интегралы, калиброванные по теплотам образования молекул в основном электронном состоянии. Методом AM1 находят оптимизированные геометрические конфигурации, общую энергию молекул,

электронные свойства и теплоту образования. Метод полезен для молекул, содержащих элементы первого и второго периодов периодической таблицы, но не переходные металлы. Качество результатов в большинстве случаев приближается к уровню расчетов *ab initio* и превосходит метод MNDO, особенно при описании водородных связей [66];

- RM1 – открытая и общедоступная полуэмпирическая модель молекулярных орбиталей. В рамках данного метода можно рассматривать большинство молекулярных систем органической химии, биохимии и фармацевтики. По своей сути данный метод идентичен AM1, но отличается улучшенной параметризацией. Также ряд ошибок метода PM3 (например, ошибки при обсчете атомов азота) были исправлены в методе RM1, который в большинстве случаев для органических и биомолекул дает даже лучшие результаты, чем AM1 и PM3. RM1 методологически нельзя сравнивать с методами PM5 и PM6, поскольку в них используются разные уравнения. Основное отличие – разные способы обсчета межъядерного взаимодействия [67];
- PM3 – параметрическая модель 3, улучшенная версия модели AM1, дает лучшие оценки теплот образования, добавлен улучшенный расчет для ряда металлов в металлорганике [68];
- PM6 (и его вариации – PM6-D3, PM6-DH+, PM6-DH2, PM6-DH2X, PM6-D3H4, PM6-D3H4X) – полная репараметризация для всех элементов таблицы Менделеева, за исключением лантаноидов и актиноидов [69];
- PM7 (и вариация PM7-TS) – наиболее полный и качественный метод расчета к настоящему моменту. Все атомные и диатомные связи подверглись переоптимизации, добавлена поддержка многоатомных систем, средняя ошибка расчетов была снижена на ~10 %, также была добавлена поддержка расчета для твердых фаз, которой, однако, предлагается пользоваться с осторожностью [70].

При выполнении перехода от стандартной энтальпии образования в газообразной форме (при 298 K) к энтальпиям жидкой или твердой фаз, требуется

учитывать энтальпии соответствующих фазовых переходов, а именно плавления и испарения, взятых при той же температуре.

Исходя из правила Трутона, работа [71] предлагает следующую расчетную формулу для расчета энтальпий испарения органических соединений при известной температуре кипения (для неполярных и слабополярных соединений ошибка расчета составляет порядка 5 %):

$$\Delta H_{\text{исп}} \approx 88 \cdot T_{\text{кип}}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{исп}}$ – энтальпия испарения, Дж/моль; $T_{\text{кип}}$ – температура кипения, К.

Энтальпию испарения можно определить по методу Кистяковского-Фиштайна [72], точность которого составляет (1–5) %:

$$\Delta H_{\text{исп}} = k_f T_{\text{кип}} (8,75 + 4,576 \lg T_{\text{кип}}), \quad (2)$$

где k_f – эмпирический коэффициент, зависящий от заместителей в структуре вещества и количества атомов углерода в ней.

Также в работе [72] приводится метод расчета энтальпии плавления по формуле Гамбилла (наиболее подходящий для органических соединений, содержащих только элементы С, Н, О):

$$\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = 4,95 \cdot 10^{0,00324 \cdot M}, \quad (3)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления, Дж/моль; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления, К; M – молярная масса, г/моль.

Приближенно энтальпию плавления также можно получить, используя формулу Бретшнайдера [73]:

$$\Delta H_{\text{пл}} \approx 56,5 \cdot T_{\text{пл}} \quad (4)$$

В этой же работе указано соотношение между энтальпией испарения и плавления для органических соединений:

$$\Delta H_{\text{пл}} \approx 0,356 \cdot \Delta H_{\text{исп}} \quad (5)$$

В конечном итоге энтальпия образования вещества в твердой фазе через энтальпии фазовых переходов может быть рассчитана по следующей формуле:

$$\Delta H_{f_{\text{ТВ}}}^0 = \Delta H_{f_{298}}^0 - \Delta H_{\text{пл}} - \Delta H_{\text{исп}} \quad (6)$$

Теплота сгорания – важный параметр для оценки как пожарной опасности веществ, так и практической ценности топлива. На практике оперируют стандартными высшими и низшими теплотами сгорания, опираясь на агрегатное состояние воды в продуктах сгорания. Для высшей теплоты сгорания вода учитывается в жидкой фазе, для низшей – в газообразной (пар).

Основным способом определения теплоты сгорания является расчет по закону Гесса [74]:

$$\Delta H_{\text{сг}}^0 = \sum_{i=0}^n \Delta H_{fi}^0 \nu_i - \Delta H_f^0 \quad (7)$$

где ΔH_{fi}^0 – стандартная энтальпия образования конечных продуктов сгорания; ΔH_f^0 – стандартная энтальпия образования исходного вещества; ν_i – число молей продуктов реакции.

С достаточно высокой точностью теплоту сгорания органических веществ можно рассчитать при помощи формулы Коновалова-Хандрика [9]. Погрешность вычислений в среднем составляет 2 %. Метод использует структурные константы для ряда структурных групп, встречающихся в органических соединениях:

$$-\Delta H_{\text{сг}}^0 = \sum a + 2\beta \sum b, \quad (8)$$

где a и b – приведенные константы для фрагментов структуры молекулы, β – стехиометрический коэффициент при кислороде в реакции горения.

Резюмируя, можно сказать, что совокупность компьютерных квантово-химических и аддитивных методов определения энтальпий образования является доступной и точной методикой. Теплоту сгорания возможно рассчитать по закону Гесса и проверить методом Коновалова-Хандрика.

1.6. Постановка задачи исследований

На момент постановки задачи не существовало сведений о пожаровзрывоопасности исследуемых соединений, за исключением Красителя N2, для которого, однако, были известны только группа горючести, НКПР и

температуры самовоспламенения аэрогеля и аэровзвеси. Важная задача – данные характеристики определить.

Анализ литературных источников показал, что исследование пожаровзрывоопасности органических соединений включает в себя изучение характера термического разложения методом ДТА, проведение предварительного расчета основных показателей пожаровзрывоопасности, а также исследование веществ стандартными экспериментальными методами, приведенными в ГОСТ 12.01.044–89 [75].

Конечные вещества и их полупродукты, имеющие эксплозифорные группы в структуре, несут в себе повышенную опасность, которая может проявиться в ходе синтеза, транспортировки, хранения или утилизации. Всестороннее и тщательно исследование физико-химических свойств и показателей пожаровзрывоопасности является приоритетной задачей.

При обнаружении склонности вещества к взрывчатому превращению необходимо определять кинетические параметры начальной стадии термораспада, поскольку данные величины позволяют осуществлять расчет параметров взрывного превращения.

Расчет термодинамических показателей горения индивидуальных веществ и обоснование применимости к ним теории теплового взрыва важно для потенциальной возможности осуществить расчетный подход к определению температуры самовоспламенения (вспышки).

Чувствительность веществ с эксплозифорными группами к механическим воздействиям также является важной характеристикой, подлежащей определению.

Глава 2. Исследование термического разложения посредством дифференциального термического анализа

Методы термического анализа имеют богатую научную историю, уходящую на более, чем 130 лет назад. За это время было изобретено и опробовано множество методик, и термический анализ нашёл применение во многих областях науки.

Идея дифференциального термического анализа (ДТА, DTA) нашла воплощение около 1940-го года и с тех пор данный метод неоднократно совершенствовался. В наши дни ДТА применяется для проведения исследований в области процессов, сопровождающихся изменениями энтальпий химических соединений в широких температурных интервалах, ограниченных лишь физическими характеристиками нагревательных (охлаждающих) приборов и термопар. Как правило, в данных процессах присутствует и изменение массы образца, обычно – потеря (реже – увеличение, ему соответствует, например, процесс высокотемпературной адсорбции газов для некоторых веществ, см. рис. 5 в работе [76], например), и это становится объектом исследований термогравиметрического анализа (ТГА, TGA). Точные температурные изменения могут быть зафиксированы посредством ДТА.

Мировые специалисты в области термического анализа отмечают высокую применимость методов TGA и DTA в исследовании путей зарождения и развития реакции, определении кинетических параметров химических процессов, изучении фазовых переходов, процессов плавления и стеклования и т.д. [77]

Для изученных веществ ДТА выполнялся в интервале температур 25 – 700 °С со скоростями нагревания 2 – 20 °С/мин в окислительной атмосфере (воздух), а также 10 °С/мин в инертной атмосфере (гелий или азот). Эксперимент проводился с целью выяснения общей картины поведения веществ при нагревании, установления зависимостей в термическом разложении веществ, а также для

получения набора данных термоанализа, пригодных для выполнения расчета кинетических параметров.

Эксперименты проводились на дериватографе типа “С” Паулик–Паулик–Эрдей [78] производства завода MOM, Венгрия. Прибор является типичным представителем первого поколения микропроцессорных дериватографов, ведущих регистрацию при помощи накопителей на гибких магнитных дисках (в отличие от более ранних моделей, использовавших самописцы или фотобумагу). Точность записи температуры составляет ± 1 °С. При каждом опыте регистрировались кривые DTA (регистрация тепловых эффектов), TG (кривая изменения массы), DTG (кривая производной изменения массы по времени) и T (температура). Точность взятия навески составляет $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г, точность определения изменения массы составляет $\pm 0,1 - 0,5$ %. Для проведения экспериментов использовалась вертикальная печь с канальным элементом нагрева без дополнительного отвода тепла и термопара типа R (87 масс. % Pt / 13 масс. % Pt-Rh) – такая сборка позволяет достичь максимальной температуры эксперимента в 1200 °С.

У всех приведенных ниже дериватограмм пик экзотермического эффекта направлен вверх.

Принципиальная схема дериватографа изображена на Рисунке 2.1. На схеме не показано регистрирующее устройство, блоки питания и схемы регулирования нагрева, микропроцессорный блок и платы расширения для работы с периферийными устройствами (плоттер и т.п.).

Все полученные в ходе работы TG-DTA кривые не нарушают закономерностей, опубликованных в монографии [79]. Указанные закономерности по факту являются стандартами в области соответствующих экспериментов.

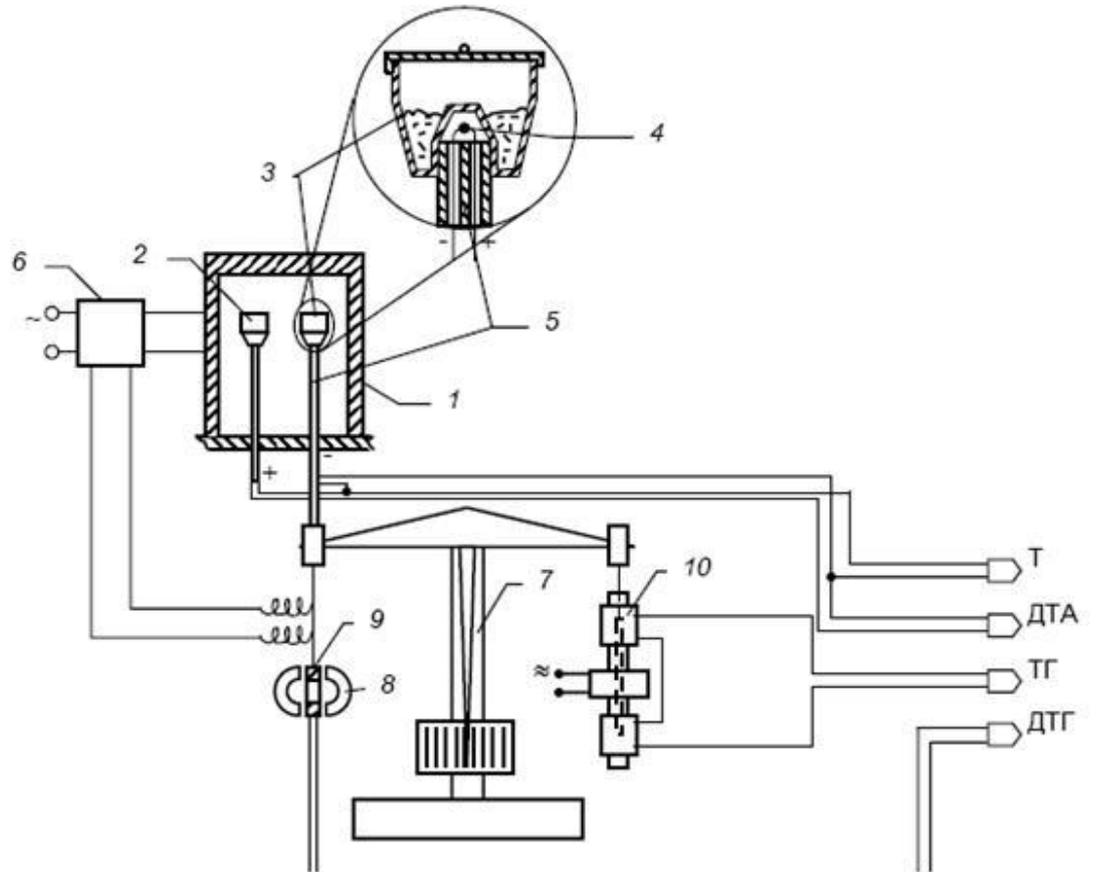
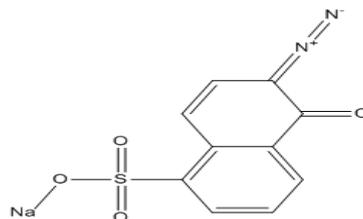


Рисунок 2.1. Принципиальная схема дериватографа: 1 – печь; 2 – держатель инертного вещества; 3 – держатель пробы; 4 – термопара; 5 – керамическая трубка; 6 – регулятор нагрева; 7 – весы; 8 – электромагнит; 9 – катушка весов; 10 – дифференциальный блок преобразования ТГ

2.1. Термическое разложение Красителя М

1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты моносодиевая соль (Краситель М) температур плавления и кипения не имеет, интенсивно разлагается при нагревании или при экспозиции лазерным лучом диапазона 400 нм. Его структурная формула:



Краситель М исследовали в интервале температур 25 –700 °С со скоростями нагревания 2, 5, 8 и 10 °С/мин в окислительной атмосфере (воздух), а также 10 °С/мин в инертной атмосфере (гелий). Масса навески во всех случаях составляла 7,1 мг. Полученные дериватограммы приведены на Рисунке 2.2.

При исследовании температурных характеристик вещества методом ТГ–ДТА в атмосфере воздуха на кривой ДТА наблюдается экзотермический эффект, при скорости нагрева 10 °С/мин начинающийся при 132 °С. Эффект сопровождается резкой потерей массы. Следует отметить, что склонность к экзотермическому разложению сама по себе является характеристикой пожаровзрывоопасности вещества. Для уточнения природы эффекта были сняты TG-DTA кривые в атмосфере гелия. Характер эффекта не изменился, исходя из чего можно говорить о протекании процесса термического разложения Красителя М.

По характеру кривой ТГ видно, что процесс термолиза вещества сложный, многостадийный – но только одна стадия протекает резко, а именно первая. Именно этой стадии соответствует четко очерченный экзотермический пик. Убыль массы, соответствующая этому пику, составляет до 81 % в окислительной атмосфере и около 10 % в инертной. Следует отметить, что массовая доля азота в структуре молекулы изучаемого вещества составляет 10 %.

Из анализа данных, полученных из TG-DTA кривых, было сделано предположение о первой стадии механизма термолиза, связанной с отщеплением диазогрупп в форме чистого азота. Далее в настоящей работе это предположение получает развитие.

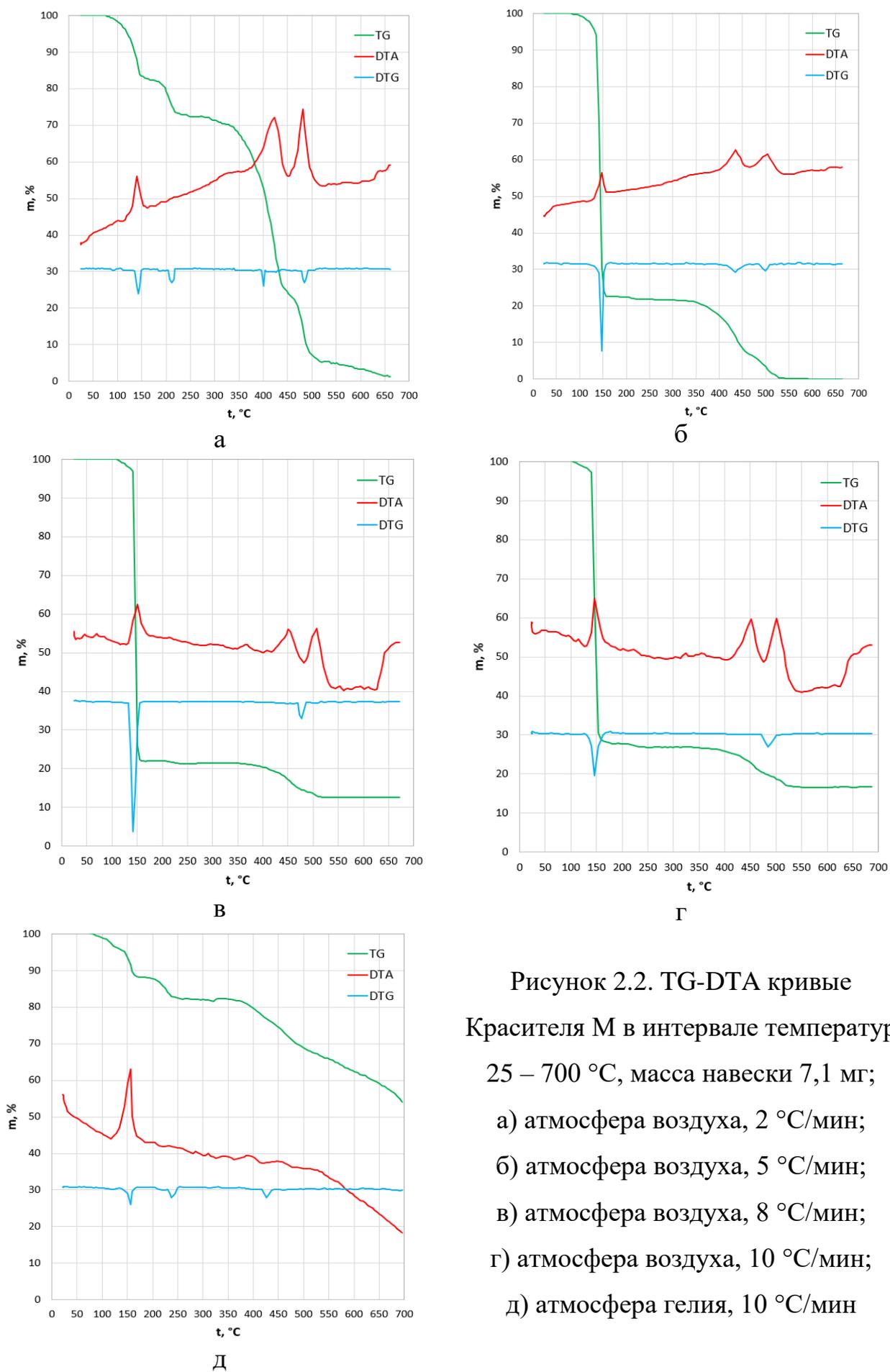


Рисунок 2.2. TG-DТА кривые
Красителя М в интервале температур
25 – 700 °С, масса навески 7,1 мг;
а) атмосфера воздуха, 2 °С/мин;
б) атмосфера воздуха, 5 °С/мин;
в) атмосфера воздуха, 8 °С/мин;
г) атмосфера воздуха, 10 °С/мин;
д) атмосфера гелия, 10 °С/мин

Последующее разложение и термоокисление промежуточных продуктов распада протекает с появлением двух перекрывающихся экзотермических эффектов, возникающих в диапазоне 425 – 440 °С. В инертной атмосфере данные эффекты настолько слабо выражены, что их можно принять за естественные в ходе эксперимента флуктуации кривой ДТА.

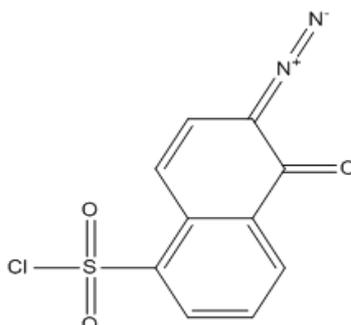
В Таблице 2.1 представлены температурные характеристики, полученные для Красителя М при помощи ДТА.

Таблица 2.1. Температурные характеристики Красителя М, полученные из его TG-DТА кривых

Скорость нагрева, °С/мин	Атмосфера воздуха			Атмосфера гелия		
	$t_{\text{нэр.}}$ °С	$t_{\text{мах экз.}}$ °С	$\Delta m_{\text{экз.эфф.}}$ %	$t_{\text{нэр.}}$ °С	$t_{\text{мах экз.}}$ °С	$\Delta m_{\text{экз.эфф.}}$ %
2	114	134	17	ДТА не проводился		
5	130	142	81	ДТА не проводился		
8	132	149	80	ДТА не проводился		
10	132	150	77	130	152	15

2.2. Термическое разложение Красителя N2

1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфохлорид (Краситель N2), подобно Красителю М, не имеет температур плавления и кипения и так же интенсивно разлагается в ходе нагревания или лазерной экспозиции в диапазоне 400 нм. Структурная формула Красителя N2:



Краситель N2 исследовали в интервале температур 25 – 700 °С со скоростями нагревания 5, 10, 15 и 20 °С/мин в окислительной атмосфере (воздух), а также 10 °С/мин в инертной атмосфере (гелий). Масса навески во всех случаях составляла 4,2 мг. Полученные дериватограммы приведены на Рисунке 2.3.

Вид полученных TG-DТА кривых в целом не отличается от кривых Красителя М – что, по-видимому, обусловлено не только соответствием механизма первого этапа термолиза, но и подобием структуры.

Исследование температурных характеристик показывает, что четко выраженный экзотермический пик на дериватограммах при скорости нагрева 10 °С/мин возникает при 118 °С и, как и в случае с Красителем М, сопровождается резкой потерей массы. Склонность к экзотермическому разложению отмечена, как пожаровзрывоопасная характеристика. При снятии TG-DТА кривых в атмосфере гелия характер потери массы не изменился, но экзотермический пик значительно уменьшился и приобрел две вершины, на основании чего можно сделать предположение о двух перекрывающихся эффектах и повышенной роли окислительной атмосферы в возникновении данного эффекта, как такового. Предположение не противоречит литературе – в [80] показано, что в зависимости от изменения условий опыта пики параллельно идущих процессов могут разделиться.

Наличие нескольких ступеней на кривой ТГ указывает на многостадийность процесса термолиза, естественный интерес представляет резкий характер потери массы на первом этапе. Убыль массы, соответствующая экзотермическому пику, в среднем составляет 40 % в окислительной атмосфере и около 10 % – в инертной. Массовая доля азота в структуре молекулы, как и в случае с Красителем М, составляет 10 %.

Дальнейшее разложение и термоокисление продуктов распада проходит при (400–425) °С и практически незаметно в атмосфере гелия. При скоростях нагрева (10–20) °С Краситель N2 разлагается полностью, что подтверждается не только данными дериватограмм, но и отсутствием следов разложения в тиглях после завершения эксперимента.

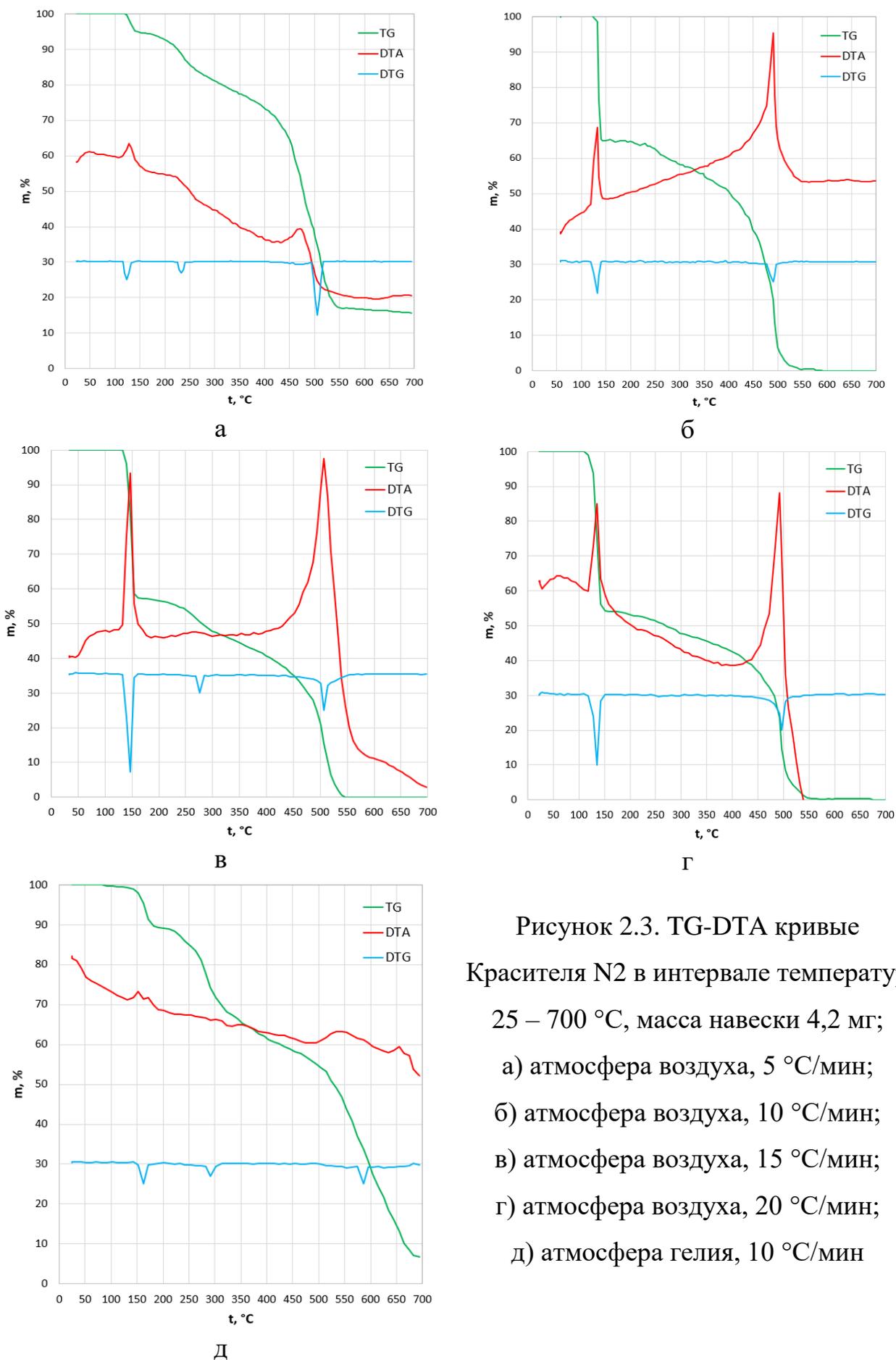


Рисунок 2.3. TG-DТА кривые
 Красителя N2 в интервале температур
 25 – 700 °С, масса навески 4,2 мг;
 а) атмосфера воздуха, 5 °С/мин;
 б) атмосфера воздуха, 10 °С/мин;
 в) атмосфера воздуха, 15 °С/мин;
 г) атмосфера воздуха, 20 °С/мин;
 д) атмосфера гелия, 10 °С/мин

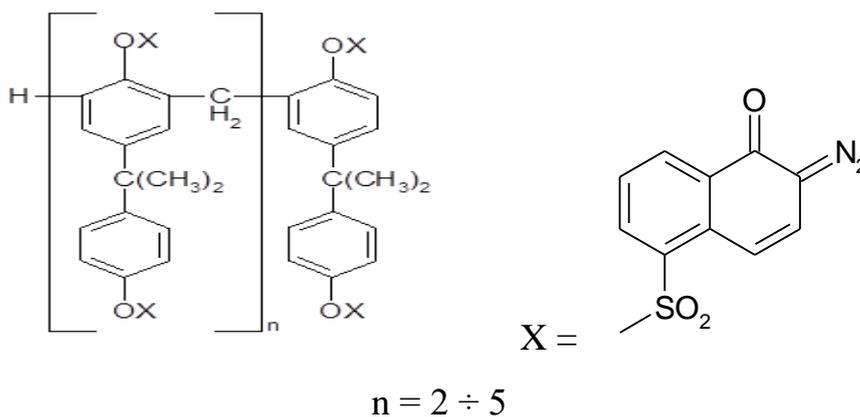
В Таблице 2.2 представлены температурные характеристики Красителя N2, полученные из данных термического анализа.

Таблица 2.2. Температурные характеристики Красителя N2, полученные из его TG-DTA кривых

Скорость нагрева, °C/мин	Атмосфера воздуха			Атмосфера гелия		
	$t_{\text{нэр.}}$ °C	$t_{\text{мах экз.}}$ °C	$\Delta m_{\text{экз.эфф.}}$ %	$t_{\text{нэр.}}$ °C	$t_{\text{мах экз.}}$ °C	$\Delta m_{\text{экз.эфф.}}$ %
5	110	112	10	ДТА не проводился		
10	118	121	40	116	133 (1-й пик) 149 (2-й пик)	11
15	120	126	40	ДТА не проводился		
20	121	127	40	ДТА не проводился		

2.3. Термическое разложение Продукта 27В

Эфир 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты и бис-фенолформальдегидной смолы (Продукт 27В) начинает разлагаться до плавления в ходе термического воздействия. Под воздействием лазерного луча 400 нм интенсивного разложения, как в случае с Красителем М и Красителем N2 не происходит. Структурная формула вещества:



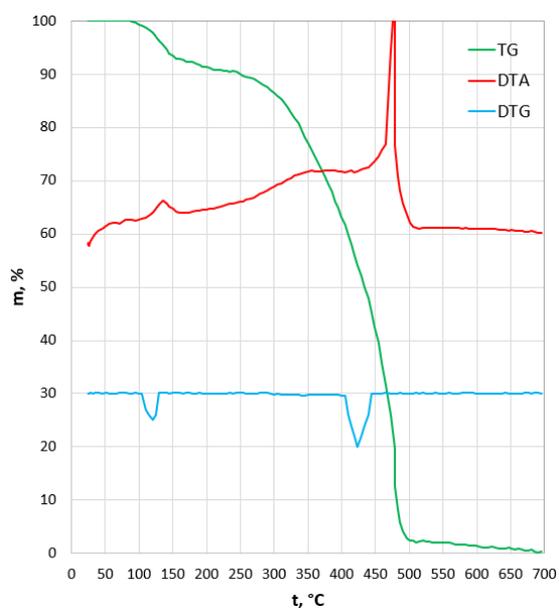
Продукт 27В исследовали в интервале температур 25 – 700 °С со скоростями нагревания 5, 10, 15 и 20 °С/мин в окислительной атмосфере (воздух), а также при скорости нагревания 10 °С/мин в инертной атмосфере (гелий). Масса навески во всех случаях составляла 4,2 мг. Полученные TG-DTA кривые приведены на Рисунке 2.4.

На дериватограммах продукта 27В отчетливо виден экзотермический эффект на скорости нагрева 10 °С/мин начинающийся при 126 °С. Его появление отмечено, как пожаровзрывоопасная характеристика. Данный эффект наблюдается как в окислительной, так и в инертной атмосфере.

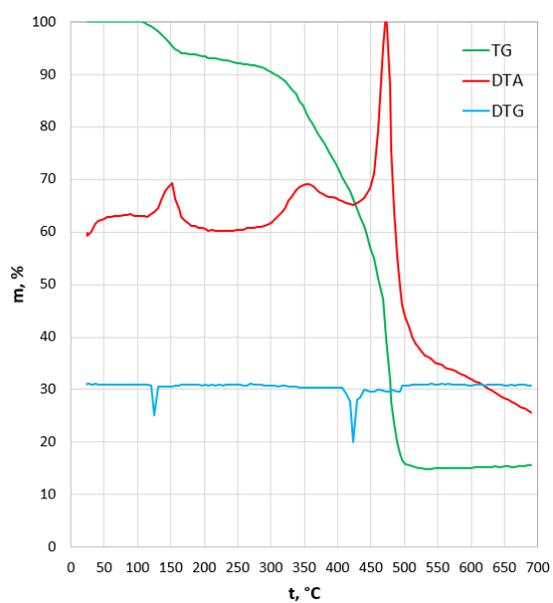
Сравнение двух дериватограмм при одинаковых скоростях нагрева, но в разных атмосферах, дает одинаковый размер пика и одинаковую энергию эффекта – 487 кДж/кг, см. Параграф 2.6 (значение, тем не менее, лежит вблизи от критической для твердых органических соединений величины в 500 кДж/кг). У Продукта 27В самая низкая величина экзотермического эффекта среди всех изученных веществ.

Изучение кривых ТГ показывает, что характер потери массы продуктов 27В на начальном этапе термолиза отличается от такового у Красителя М и Красителя N2 – в данном случае резкой потери массы не происходит. Ступеней потери массы несколько, процесс термолиза многостадийен, но на первой стадии, соответствующей экзо-эффекту, потеря массы при любой из скоростей нагрева и как в окислительной, так и в инертной атмосфере, составляет 10 %. Массовая доля азота в структуре молекулы звена изучаемого олигомера составляет 8 %.

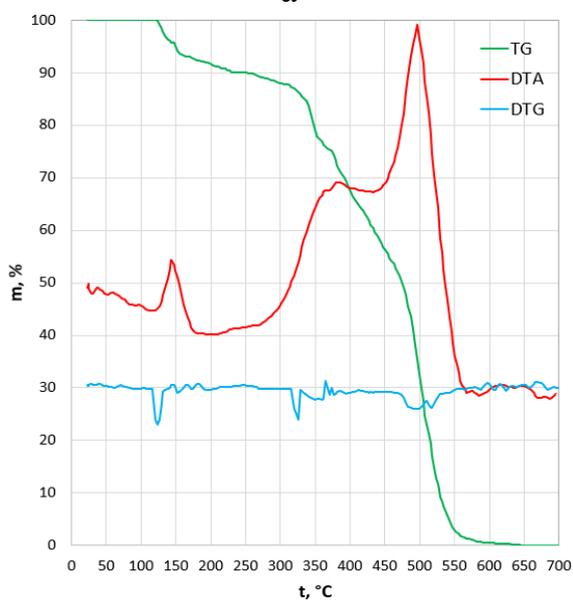
В атмосфере воздуха при 300 °С начинается выделение теплоты без формирования экзотермического эффекта с четко выраженным максимумом, но при этом наблюдается потеря массы порядка 40 %, что, очевидно, связано с дальнейшим термоокислением и распадом вещества. Процесс оканчивается резким экзотермическим эффектом при (400–450) °С с финальным актом потери массы до 90 % от начальной.



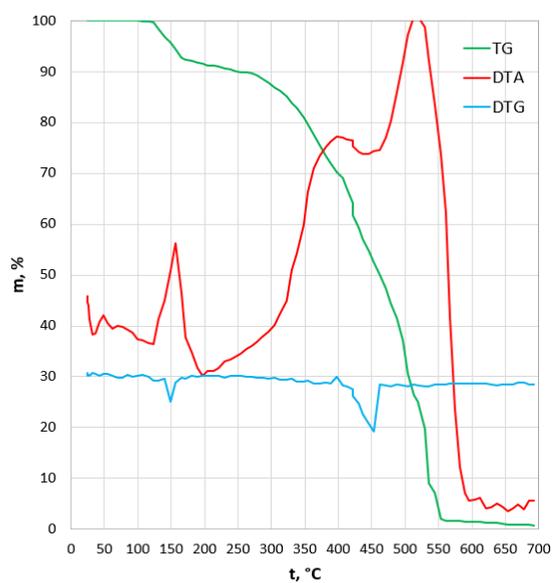
а



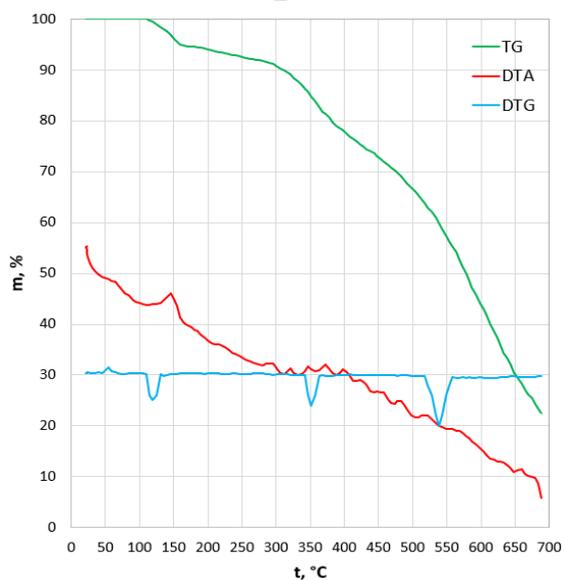
б



в



г



д

Рисунок 2.4. TG-DTA кривые
продукта 27В в интервале температур
25 – 700 °С, масса навески 4,2 мг;
а) атмосфера воздуха, 5 °С/мин;
б) атмосфера воздуха, 10 °С/мин;
в) атмосфера воздуха, 15 °С/мин;
г) атмосфера воздуха, 20 °С/мин;
д) атмосфера гелия, 10 °С/мин

Из полученных результатов можно сделать предположение о том, что склонность нафтохинондиазидов к резкому разложению под воздействием ультрафиолетового излучения или температур в значительной мере ослабляется подложкой из фенолформальдегидной смолы в данной конечной выпускной форме. В рабочем интервале температур происходит отщепление диазогрупп, но величины теплового эффекта при этом недостаточно, чтобы индуцировать дальнейший термолиз.

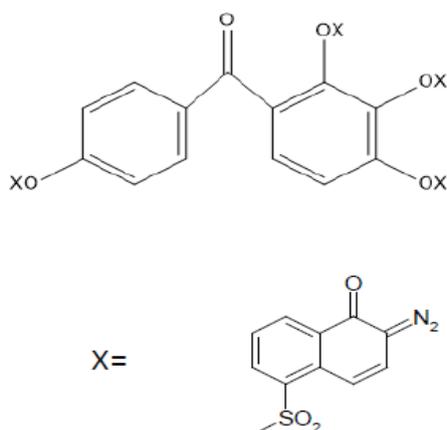
В Таблице 2.3 представлены температурные характеристики Продукта 27В, полученные из данных термического анализа.

Таблица 2.3. Температурные характеристики Продукта 27В, полученные из его TG-DТА кривых

Скорость нагрева, °С/мин	Атмосфера воздуха			Атмосфера гелия		
	$t_{\text{нэр.}}$ °С	$t_{\text{мак экз.}}$ °С	$\Delta m_{\text{экз.эфф.}}$ %	$t_{\text{нэр.}}$ °С	$t_{\text{мак экз.}}$ °С	$\Delta m_{\text{экз.эфф.}}$ %
5	124	139	10	ДТА не проводился		
10	126	148	10	129	146	10
15	129	152	10	ДТА не проводился		
20	135	157	10	ДТА не проводился		

2.4. Термическое разложение Продукта 451

Эфир 2,3,4,4'-тетраоксибензофенона и 1,2-нафтохинондиазид-(2)-5-сульфо кислоты ("Продукт 451") в ходе нагревания разлагается до плавления, по эффекту воздействия лазерного луча 400 нм схож с Продуктом 27В – интенсивного разложения не происходит. Структурная формула вещества:



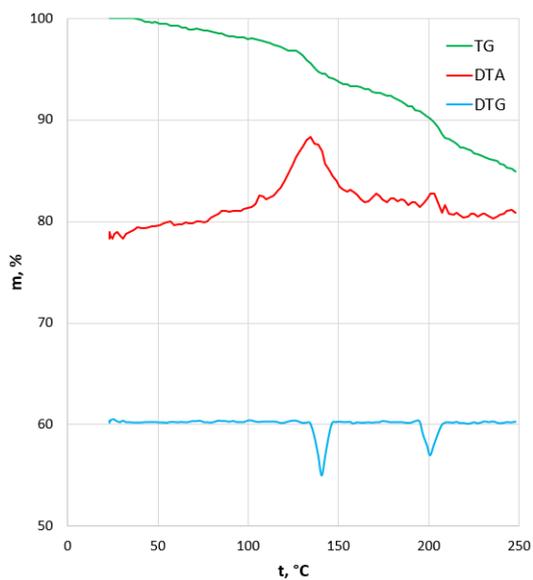
Продукт 451 был изучен со скоростью нагревания 2 °С/мин в интервале температур 25 – 250 °С и со скоростями нагревания 5, 8 и 10 °С/мин в интервале температур 25 – 700 °С в окислительной атмосфере (воздух), а также со скоростью 10 °С/мин в инертной атмосфере (азот) в интервале температур 25 – 700 °С. Масса навески во всех случаях составляла 4,0 мг. Полученные TG-DTA кривые приведены на Рисунке 2.5.

На всех дериватограммах Продукта 451 первая стадия разложения сопровождается экзотермическим эффектом. На скорости нагрева 10 °С/мин данный эффект начинается при 124 °С. Присутствие экзотермического эффекта – характеристика пожаровзрывоопасности образца. Данный эффект наблюдается как в окислительной, так и в инертной атмосфере, в последней эффект наблюдается с меньшей интенсивностью.

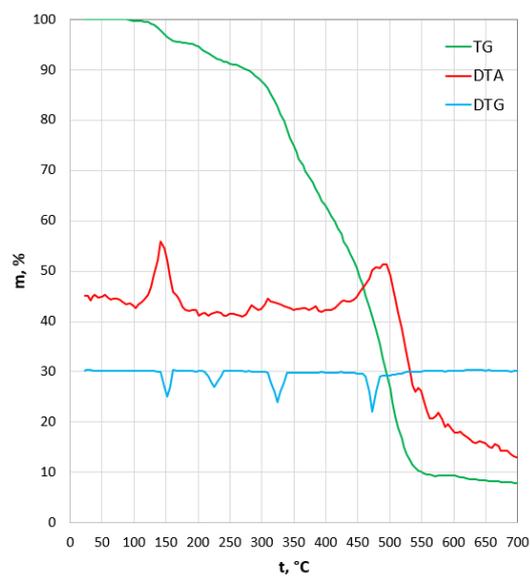
Кривые ТГ показывают, характер потери массы на начальном этапе термолиза сходный с Продуктом 27В – резкой потери массы не происходит. При последующем нагревании возникает несколько ступеней потери массы, что соответствует многостадийному процессу термолиза, но первая стадия с экзотермическим эффектом, описанным выше при любой из скоростей нагрева и как в окислительной, так и в инертной атмосфере, соответствует потере массы в 10 %. Массовая доля азота в структуре молекулы изучаемого вещества при этом составляет 9,5 %.

В атмосфере воздуха при температуре 425 °С начинается выделение теплоты с четко выраженным экзотермическим эффектом, имеющим максимум около 500 °С, данному эффекту соответствует потеря массы порядка (40–60) % в зависимости от скорости нагревания. По всей видимости, эффект связан с дальнейшим термоокислением и распадом вещества. Суммарная потеря массы за весь опыт – до 90 %.

Из полученных результатов можно сделать предположение, аналогичное сделанном о Продукте 27В – использование подложки (в данном случае – бензофеноновой) ослабляет склонность к агрессивному превращению в конечной выпускной форме.



а



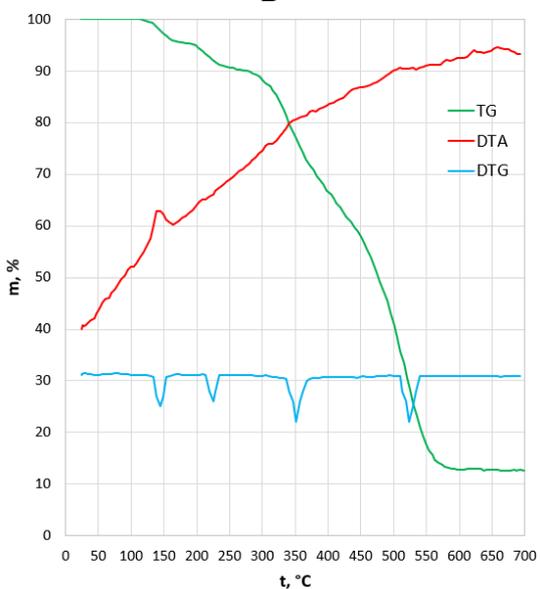
б



в



г



д

Рисунок 2.5. TG-DTA кривые Продукта 451,

масса навески 4,0 мг;

а) атмосфера воздуха, интервал

25 – 250 °С, 2 °С/мин;

б) атмосфера воздуха, интервал

25 – 700 °С, 5 °С/мин;

в) атмосфера воздуха, интервал

25 – 700 °С, 8 °С/мин;

г) атмосфера воздуха, интервал

25 – 700 °С, 10 °С/мин;

д) атмосфера азота, интервал

25 – 700 °С, 10 °С/мин

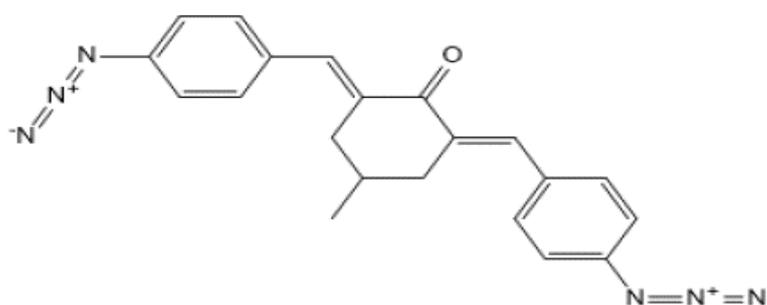
В таблице 2.4 представлены температурные характеристики Продукта 451, полученные из данных термического анализа.

Таблица 2.4. Температурные характеристики Продукта 451, полученные из его TG-DТА кривых

Скорость нагрева, °С/мин	Атмосфера воздуха			Атмосфера гелия		
	$t_{\text{нэр.}}$ °С	$t_{\text{мах экз.}}$ °С	$\Delta m_{\text{экз.эфф.}}$ %	$t_{\text{нэр.}}$ °С	$t_{\text{мах экз.}}$ °С	$\Delta m_{\text{экз.эфф.}}$ %
2	121	135	10	ДТА не проводился		
5	122	140	10	ДТА не проводился		
8	123	143	10	ДТА не проводился		
10	124	144	10	121	144	10

2.5. Термическое разложение Бисазида ДЦГ

2,6-бис-(4'-азидобензилиден)-4-метилциклогексанон (Бисазид ДЦГ) в процессе термического воздействия интенсивно разлагается до плавления, по эффекту воздействия лазерного луча 400 нм схож с Красителем М и Красителем N2. Структурная формула вещества:



Бисазид ДЦГ был изучен со скоростями нагревания 2, 4, 8 и 10 °С/мин в интервале температур 25 – 700 °С в окислительной атмосфере (воздух), а также со скоростью 10 °С/мин в инертной атмосфере (азот) в интервале температур (25–700) °С. Масса навески во всех случаях составляла 3,5 мг. Соответствующие TG-DТА кривые приведены на Рисунке 2.6.

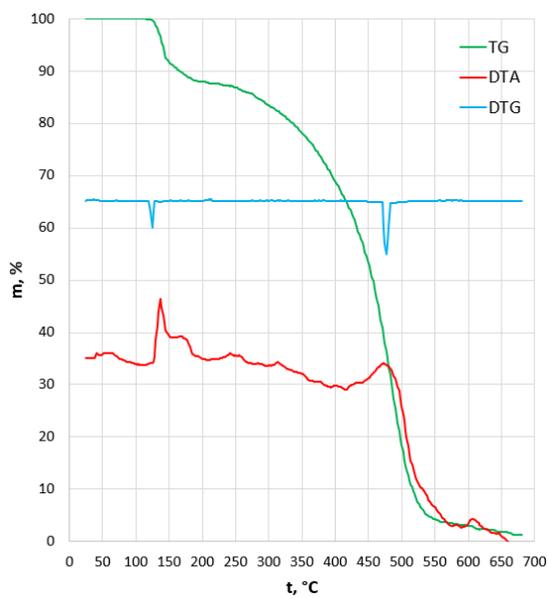
На всех дериватограммах Бисазида ДЦГ первой стадии разложения соответствует выраженный экзотермический эффект. При скорости нагрева 10 °С/мин данный эффект начинается при 130 °С. Наличие экзотермического эффекта – одна из характеристик пожаровзрывоопасности образца. Данный эффект наблюдается как в окислительной, так и в инертной атмосфере, в последней эффект наблюдается без выраженного максимума.

По характеру кривой ТГ видно, что процесс термоллиза вещества сложный, многостадийный – но только первая стадия протекает с резкой потерей массы. Именно этой стадии соответствует экзотермический пик. Убыль массы, соответствующая этому пику, составляет до 37 % в окислительной атмосфере и 13 % в инертной. Низкие скорости нагрева (2 и 4 °С/мин) дали то же значение убыли массы – 13 %.

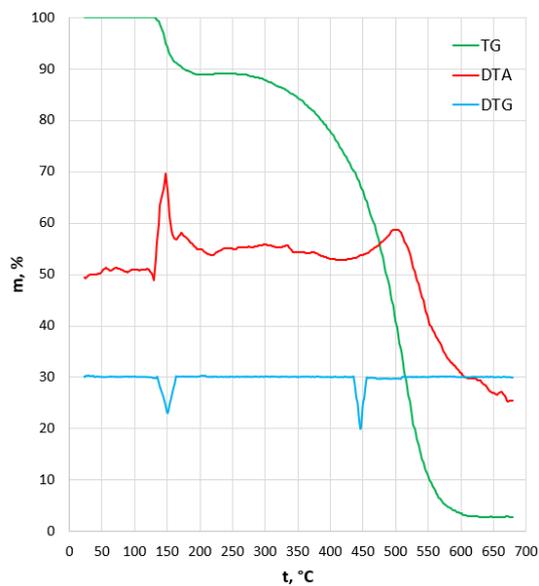
Возникло предположение о первой стадии механизма термоллиза, схожей с нафтохинондиазидами М и N₂ – агрессивное отщепление азогрупп в форме чистого азота. Массовая доля азота в структуре молекулы изучаемого вещества составляет 22 %, предполагаемый механизм распада – отрыв примерно 15 % азота и образование нитренов с дальнейшей рекомбинацией этих нестабильных соединений частично в первичные амины, частично в азосоединения [81]. Предположение получило подтверждение в дальнейшем.

Следует отметить, что при снятии TG-DTA кривых в атмосфере азота не наблюдается изменения характера потери массы, но экзотермический пик значительно уменьшается и перестает демонстрировать четкий максимум. Можно сделать предположение о повышенной роли окислительной атмосферы в возникновении данного эффекта.

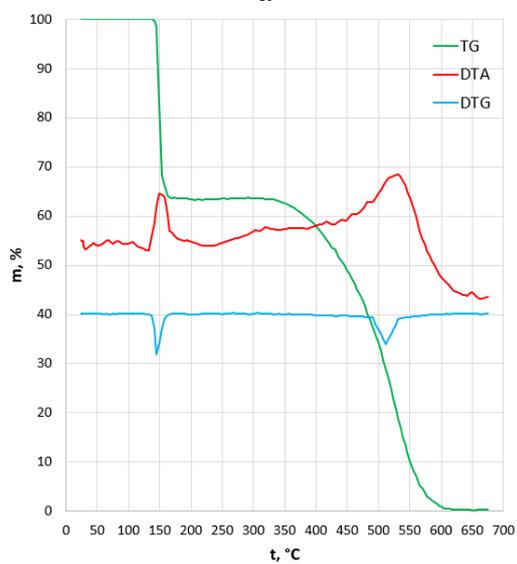
В Таблице 2.5 представлены температурные характеристики Продукта 451, полученные из данных термического анализа.



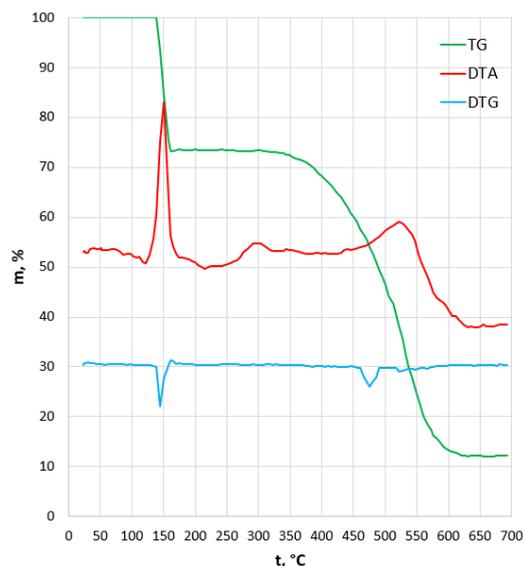
а



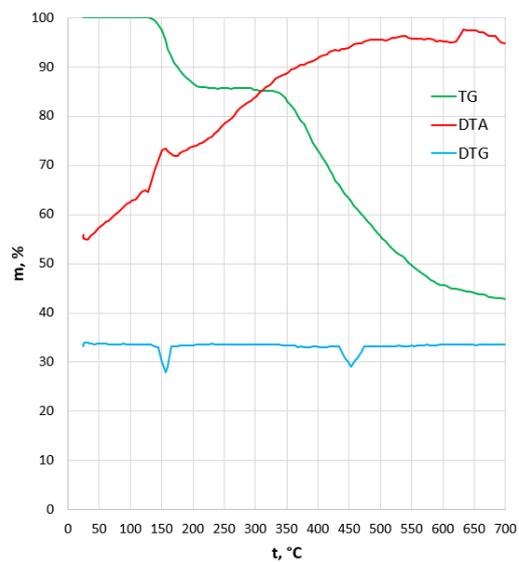
б



в



г



д

Рисунок 2.6. TG-DTA кривые

Бисазида ДЦГ в интервале

температур 25 – 700 °С, масса

навески 3,5 мг;

а) атмосфера воздуха, 2 °С/мин;

б) атмосфера воздуха, 4 °С/мин;

в) атмосфера воздуха, 8 °С/мин;

г) атмосфера воздуха, 10 °С/мин;

д) атмосфера азота, 10 °С/мин

Таблица 2.5. Температурные характеристики Бисазида ДЦГ, полученные из его TG-DТА кривых

Скорость нагрева, °С/мин	Атмосфера воздуха			Атмосфера гелия		
	t _{нэр.} , °С	t _{мах экз.} , °С	Δm _{экз.эфф.} , %	t _{нэр.} , °С	t _{мах экз.} , °С	Δm _{экз.эфф.} , %
2	126	136	13	ДТА не проводился		
4	128	145	13	ДТА не проводился		
8	129	154	37	ДТА не проводился		
10	130	158	27	130	157	13

2.6. Определение величин экзотермических эффектов первой стадии термолиза

Полученные с помощью ДТА данные позволяют изучить присутствующие на них температурные эффекты не только с точки зрения температурной квантификации, но также и рассчитать их количественные значения. Для этого необходимо произвести обсчет результатов и выполнить сравнение площади интересующего пика на дериватограмме изучаемого соединения с площадью пика стандартного вещества, для которого величины теплот фазовых переходов известны. В небольшом интервале температур 50 – 100 °С, действительно следующее отношение:

$$\Delta H' = \Delta H'' \frac{(h'' \cdot S')}{h' \cdot S''} \quad (8)$$

где ΔH' и ΔH'' – теплоты реакции исследуемого и стандартного веществ, кДж/кг; h' и h'' – навеска исследуемого и стандартного веществ, кг; S' и S'' – площади пиков, соответствующие тепловому эффекту этих веществ.

В качестве стандартного вещества широко используется аммиачная селитра NH₄NO₃, тепловые эффекты фазовых переходов которой хорошо изучены и представлены в литературе. Так, энергия фазового перехода при 169,6 °С составляет 80 кДж/кг [82]. Кривые ДТА аммиачной селитры (Рисунок 2.7)

получены в атмосфере воздуха при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, масса навески – $9,5\text{ мг}$. Площади пиков, ограниченных кривой ДТА и нулевой линией, ограничивают по способу, предложенному Бергом [83].

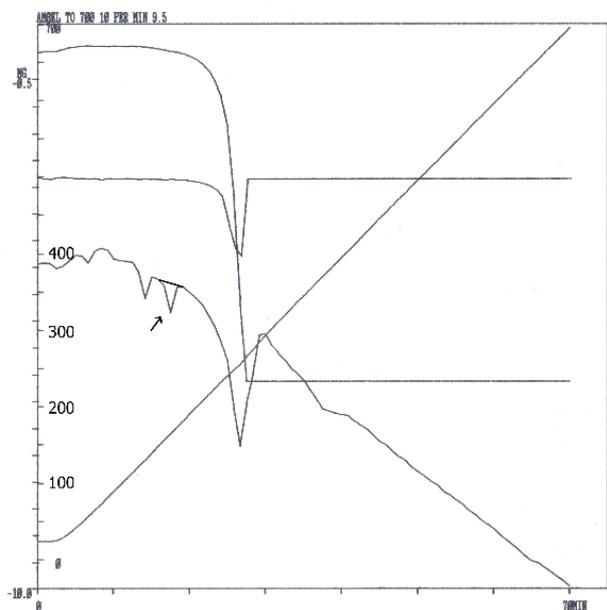


Рисунок 2.7. TG-DТА кривые аммиачной селитры NH_4NO_3 в интервале температур $25 - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, масса навески $9,5\text{ мг}$. Стрелка указывает на соответствующий пик фазового перехода

Для вычисления площади используется метод построения многоугольника (полигона) из графического изображения кривой ДТА при помощи бесплатной программы для оцифровки графиков PlotDigitizer. На Рисунке 2.8 представлен вид такого полигона, выполненного из кривой ДТА Красителя N2, снятой при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, масса навески $4,2\text{ мг}$. Зелёные кресты соответствуют вручную проставленным опорным точкам. Соединяющие их зелёные линии очерчивают стороны полигона. После оцифровки возможны дальнейшие манипуляции с полигонами, например, сравнение площадей пиков, как показано на Рисунке 2.9.

Кривые для оцифровки следует брать исключительно в едином масштабе, иначе не избежать высокой погрешности. Вначале программу PlotDigitizer следует откалибровать по опорным точкам графика. В данном случае для калибровки использовались точка $(X1:Y1)$, соответствующая нулевому значению времени и температуры, и $(X2:Y2)$, соответствующая правому верхнему углу графика ($t=75\text{ мин.}$, $t = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$).

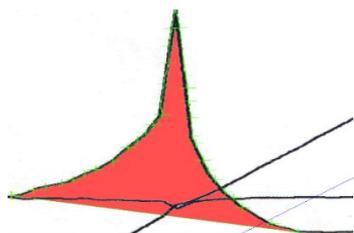


Рисунок 2.8. Оцифрованный экзотермический пик Красителя N2

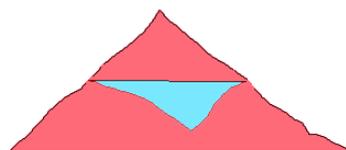


Рисунок 2.9. Сравнительное наложение экзо-эффекта Красителя N2 (красный полигон) на экзо-эффект аммиачной селитры (голубой полигон)

Для построенного полигона можно рассчитать его площадь в пикселях. Пиксель является достаточно удобной оценочной единицей для растровой графической информации, поскольку является унифицированным и неделимым значением, позволяющим относительно легко перейти к любым другим единицам площади (при необходимости). Расчет выполняется по формуле Гаусса, подходящей для самонепересекающихся полигонов.

Таким построением были получены значения площадей пиков – для Красителя N2 площадь составила 34300 пикселей, для аммиачной селитры 10862 пикселя. После подстановки численных значений в формулу (8) было получено:

$$\Delta H' = 80 \cdot \frac{(9,5 \cdot 10^{-6} \cdot 34300)}{(4,2 \cdot 10^{-6} \cdot 10862)} = 571 \text{ кДж/кг}$$

Для остальных веществ оцифровка, расчеты и подстановки были выполнены аналогичным образом, что позволило получить величины тепловых эффектов первой стадии термолиза. Их значения приведены в Таблице 2.6.

Таблица 2.6. Значения величин тепловых эффектов первой стадии термолиза исследованных соединений

Наименование вещества	ΔH , кДж/кг
Краситель М	603
Краситель N2	571
Продукт 27В	487
Продукт 451	723
Бисазид ДЦГ	742

2.7. Определение кинетических параметров исследованных веществ методами Киссинджера и Озава-Флинна-Уолла

Суммарная скорость термического разложения твердых органических веществ определяется скоростью всех идущих в процессе термолиза последовательных и параллельных реакций. Необходимо учитывать данные процессы хотя бы косвенно – ввиду их возможного влияния друг на друга. Также необходимо учитывать значительные тепловые эффекты, зачастую сопровождающие данные процессы.

Кинетические параметры необходимы для корректного численного описания процессов термолиза. Существует определенная трудность, заключающаяся в невозможности разделить указанные процессы и их скорости в условиях реального термолиза, поэтому большинство исследователей обычно оперирует брутто-механизмом реакции, а также аппроксимирует реакцию первым порядком в случае одностадийного ее протекания. Такая аппроксимация выражает суперпозицию совокупности элементарных взаимодействий в объекте исследования (становится трудно или невозможно охарактеризовать, какой именно элементарный акт проходит в данный конкретный момент времени). Погрешность полученных данных, тем не менее, при сравнении с экспериментальными, относительно невелика.

Корректная обработка и нахождение значений кинетических параметров в ходе термического анализа могут быть выполнены при наличии не менее трех термических измерений с различными скоростями нагрева. Как было показано выше, для каждого вещества в ходе термоанализа было сделано до четырех измерений, что уточняет полученные результаты.

При проведении кинетических расчетов используются два основополагающих подхода – анализ без предположения о кинетической модели (безаприорный) и анализ, основанный на кинетической модели.

Существует множество методов безаприорного анализа. Термоаналитики широко используют методы Киссинджера [84] и Озава-Флинна-Уолла [85]. Первый метод задействует набор данных, который можно получить непосредственно из кривой ДТА (температурные максимумы экзотермических пиков), второй метод применим в случаях, когда ярко выраженные экзотермические пики отсутствуют – используется набор данных кривой ТГ [86, 87]. Использование метода Озава-Флинна-Уолла на территории Российской Федерации закреплено в соответствующих ГОСТ по термогравиметрии [88–90]. Использование данных, извлекаемых из ДТА и ТГ – не весь спектр результатов, который можно использовать для получения кинетических параметров, возможно задействовать также и кривую DTG [91].

Следует отметить, что все методы безаприорного кинетического анализа получают непрерывное внимание со стороны научного сообщества – и многообразие методик периодически сокращается по естественным причинам (например, не выдерживая критики с позиции невозможности получения корректных результатов во всём температурном диапазоне анализа [92]).

Каждая стадия термоанализа вещества, сопровождающаяся потерей массы, поглощением или выделением теплоты, может быть охарактеризована несколькими кинетическими (термодинамическими) параметрами, из которых в контексте данной работы наибольший интерес представляет энергия активации E_A , частотный фактор (предэкспоненциальный множитель) и константы скорости.

Метод Киссинджера реализует связь между температурой точки максимума и скоростью нагрева. Используется всего одна точка из каждой кривой ДТА – точка максимума. Основные кинетические параметры в зависимости от температуры процесса рассчитываются по уравнению Аррениуса:

$$k(T) = A \cdot e^{(-E_A/RT)}, \quad (9)$$

где $k(T)$ – скорость реакции (первая производная от степени превращения вещества по времени), моль/с; A – предэкспоненциальный множитель, описывает

число столкновений частиц, с^{-1} ; E_A – энергия активации, Дж/моль; $R = 8,314$ Дж/моль·К, универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

При построении графика Аррениуса (есть несколько способов построения, наиболее классический – в координатах натурального логарифма скорости нагрева от обратной температуры максимума) все точки оказываются на одной прямой, а угол наклона данной прямой к горизонтали пропорционален энергии активации. Точка пересечения полученной прямой с вертикальной осью имеет значение $\log A$, т.е. величину предэкспоненциального множителя.

Интегральный метод Озава-Флинна-Уолла использует максимум информации из термических кривых и задействует зависимость энергии активации от степени превращения. В данном методе берется набор точек с одинаковой степенью превращения α (отношение заданной площади пика к полной площади), таким образом на графике Аррениуса получается серия из нескольких прямых, характеризующихся каждая своей степенью активации – впрочем, сравнительно близкими по значению.

В данном параграфе определены кинетические параметры первого этапа разложения всех пяти изученных веществ, так как все вещества на данном этапе показали склонность к интенсивному экзотермическому разложению. Для каждого из веществ проводился анализ DTA и TG кривых, рассчитывались значения Аррениусовских координат и соответствующие построения выполнялись в программе Microsoft Excel 2016 методом линейной аппроксимации. Для расчета и записи приведенных уравнений прямых в методе Киссинджера была написана небольшая программа KinK для программируемого микрокалькулятора Hewlett Packard 39gs, текст программы дан в Приложении Б. Язык программирования микрокалькулятора напоминает BASIC, а сама программа (как и все программы Приложения Б) легко может быть скопирована, модифицирована и распространена всеми желающими (применима лицензия WTFPL).

2.7.1. Кинетические параметры Красителя М

Данные, необходимые для определения кинетических параметров термического распада Красителя М методом Киссинджера, приведены в Таблице 2.7. Данные извлекались из дериватограмм, приведенных на Рисунке 2.2. Построение прямой методом линейной аппроксимации показано на Рисунке 2.10.

Таблица 2.7. Данные, необходимые для определения кинетических параметров термического распада Красителя М методом Киссинджера

φ , К/мин	φ , К/с	t_{max} , °С	T_{max} , К	$1/T_{max}$	$\ln \frac{\varphi}{T_{max}^2}$	k , с ⁻¹	$\ln k$
2	0,0333	134	407	0,00246	-15,419	0,00315	-5,762
5	0,0833	142	415	0,00241	-14,541	0,00756	-4,884
8	0,1333	149	422	0,00237	-14,105	0,01170	-4,448
10	0,1667	150	423	0,00236	-13,887	0,01456	-4,229

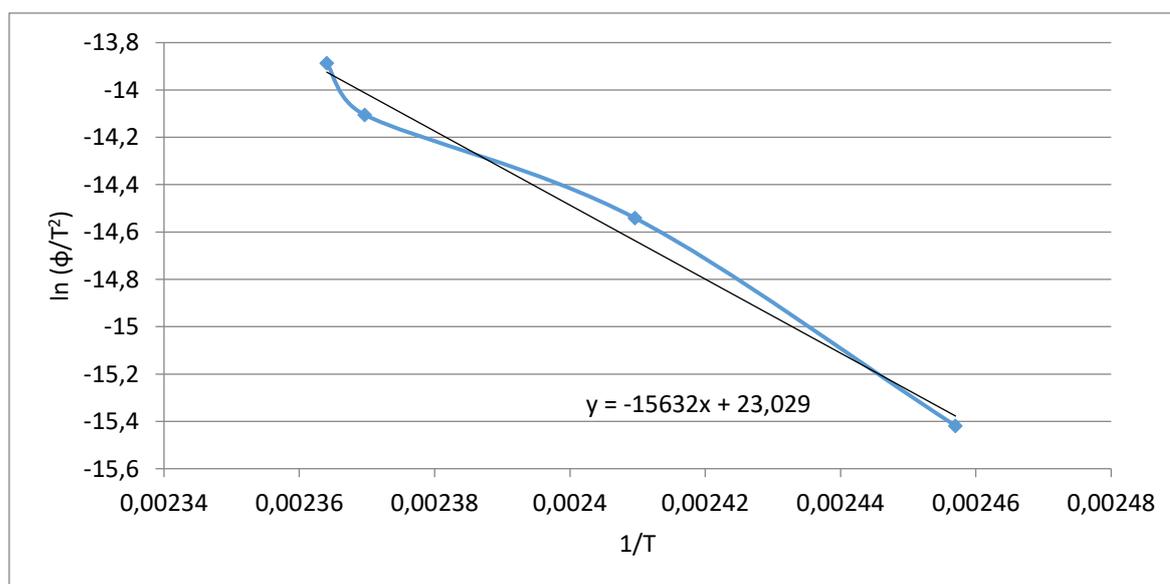


Рисунок 2.10. Зависимость $\ln \frac{\varphi}{T_{max}^2}$ от $\frac{1}{T_{max}}$ для Красителя М

Тангенс угла наклона прямой равен коэффициенту в полученном уравнении касательной (взятый по модулю, он составляет 15632). Отсюда можно рассчитать энергию активации E_A – она составила 117,4 кДж/моль (28,1 ккал/моль). Свободный член в уравнении равен $\ln \frac{AR}{E_A}$ и составляет 23,029 – и из данного

соотношения несложно получить $\log A$, составивший 14,2. Уравнение прямой, выраженное через $k(T)$, выглядит, как $k = 1,003 \cdot 10^{10} \cdot e^{-15632/T}$.

Результаты расшифровки дериватограмм (Рисунок 2.2) по Озава-Флинну-Уоллу приведены в Таблице 2.8. Данные, необходимые для определения кинетических параметров Красителя М методом Озава-Флинна-Уолла, приведены в Таблице 2.9. Построение прямой методом линейной аппроксимации показано на Рисунке 2.11.

Энергия активации, рассчитанная методом Озава-Флинна-Уолла, составила 110,9 кДж/моль (26,5 ккал/моль).

В монографии [93] говорится о том, что вещества являются достаточно стабильными при $E_a \geq 40$ ккал/моль, и о необходимости тщательно проводить исследования веществ с $E_a \leq 37$ ккал/моль.

Таблица 2.8. Расшифровка дериватограмм Красителя М по Озава-Флинну-Уоллу

Скорость нагрева β , К/мин	Степень превращения α			
	0,05	0,1	0,15	0,2
	Абсолютная температура при данной степени превращения и данной скорости нагрева, К			
	T_1	T_2	T_3	T_4
2	419	427	430	432
5	425	433	436	440
8	427	435	439	442
10	443	455	461	464

Таблица 2.9. Данные, необходимые для определения кинетических параметров термического распада Красителя М методом Озава-Флинна-Уолла

Скорость нагрева β , К/мин	$\log \beta$	$1/T_1$	$1/T_2$	$1/T_3$	$1/T_4$
2	0,3010	2,39E-03	2,34E-03	2,33E-03	2,31E-03
5	0,6990	2,35E-03	2,31E-03	2,29E-03	2,27E-03
8	0,9031	2,34E-03	2,30E-03	2,28E-03	2,26E-03
10	1,0000	0,00226	0,00220	0,00217	0,00216

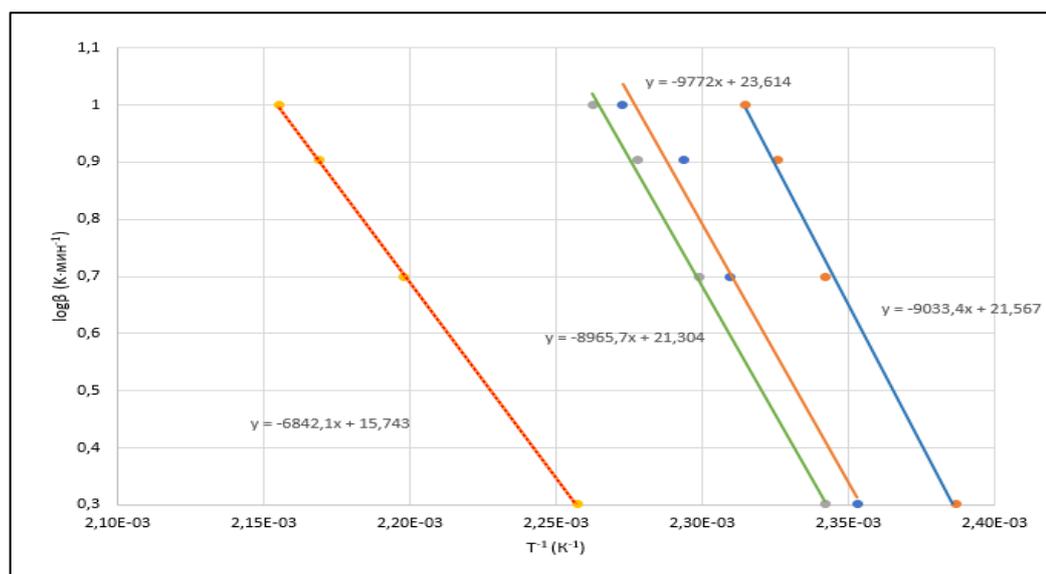


Рисунок 2.11. Зависимость $\log \beta$ от $1/T$ для Красителя М при степенях превращения 5, 10, 15 и 20 %

Краситель М можно отнести к разряду малостабильных не только на основании данных, полученных в ходе термоанализа, но и исходя из полученных кинетических параметров. При сочетании $E_A = 26,5$ ккал/моль и значения $\lg A = 14,2$ (что довольно близко к описываемым 15), в вышеуказанной монографии говорится о потенциальной возможности снижения нормативного показателя $\tau_{0,02}$ – времени превышения степени превращения вещества в 0,02 % при температуре 20 °С (т.е. в случае хранения при нормальных условиях). У относительно стабильных веществ оценочное значение данного параметра исчисляется десятками лет, но энергия активации при этом значительно выше, а значение $\log A$ – значительно ниже.

2.7.2. Кинетические параметры Красителя N2

Данные, необходимые для определения кинетических параметров термического распада Красителя N2 методом Киссинджера, представлены в Таблице 2.10. Данные были получены из дериватограмм, приведенных на Рисунке 2.3. Построение прямой методом линейной аппроксимации показано на Рисунке 2.12.

Таблица 2.10. Данные, необходимые для определения кинетических параметров термического распада Красителя N2 методом Киссинджера

φ , К/мин	φ , К/с	t_{max} , °С	T_{max} , К	$1/T_{max}$	$\ln \frac{\varphi}{T_{max}^2}$	k , с ⁻¹	$\ln k$
5	0,0833	112	385	0,00260	-14,391	0,00705	-4,954
10	0,1667	121	394	0,00254	-13,744	0,01347	-4,308
15	0,2500	126	399	0,00251	-13,364	0,01970	-3,927
20	0,3333	127	400	0,00250	-13,082	0,02613	-3,645

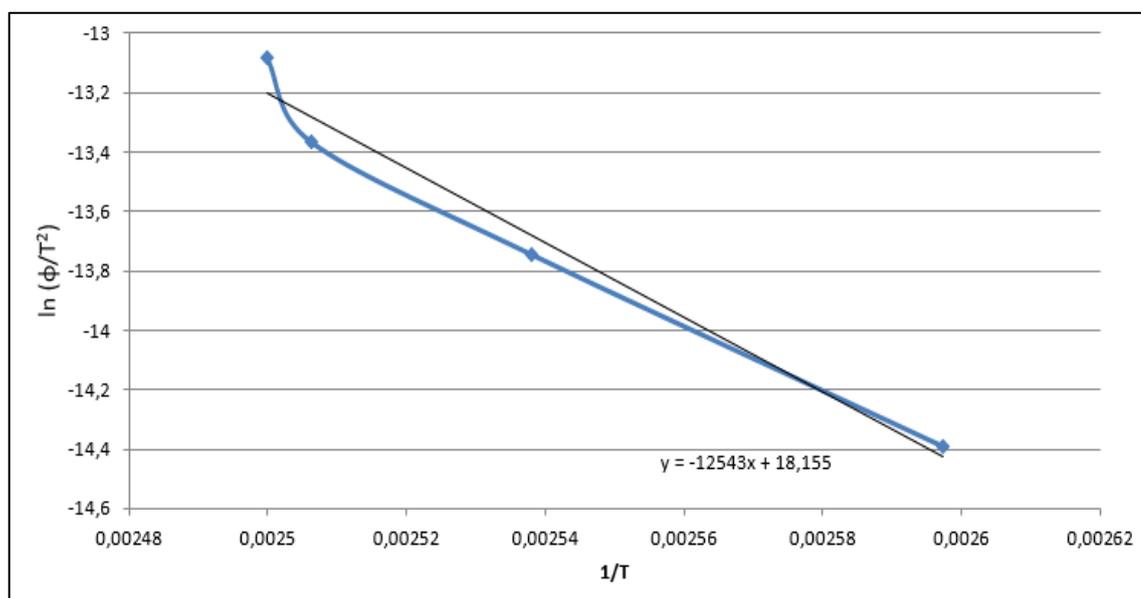


Рисунок 2.12. Зависимость $\ln \frac{\varphi}{T_{max}^2}$ от $\frac{1}{T_{max}}$ для Красителя N2

Тангенс угла наклона прямой равен коэффициенту в полученном уравнении касательной (он составляет 12543 по модулю). Отсюда можно рассчитать энергию активации E_a – она составила 102,9 кДж/моль (24,6 ккал/моль). Свободный член в уравнении равен $\ln \frac{AR}{E_a}$ и составляет 18,155 – и из данного соотношения возможно получить $\log A$, составивший 11,9. Уравнение прямой, выраженное через $k(T)$, выглядит, как $k = 7,669 \cdot 10^7 \cdot e^{-12543/T}$.

Результаты расшифровки дериватограмм (Рисунок 2.3) по Озава-Флинну-Уоллу приведены в Таблице 2.11. Данные, необходимые для определения кинетических параметров Красителя N2 методом Озава-Флинна-Уолла,

приведены в Таблице 2.12. Построение прямой методом линейной аппроксимации показано на Рисунке 2.13.

Энергия активации, рассчитанная методом Озава-Флинна-Уолла, составила 105,4 кДж/моль (25,2 ккал/моль).

С точки зрения монографии [93] Краситель N2 также невозможно отнести к разряду стабильных ($E_a \leq 40$ ккал/моль). Кинетические параметры подтверждают результаты, которые демонстрируют дериватограммы.

Таблица 2.11. Расшифровка дериватограмм Красителя N2 по Озава-Флинну-Уоллу

Скорость нагревания β , <i>К/мин</i>	Степень превращения α			
	0,05	0,1	0,15	0,2
	Абсолютная температура при данной степени превращения и данной скорости нагревания, <i>К</i>			
	T_1	T_2	T_3	T_4
5	386	389	391	392
10	388	391	393	395
15	391	395	397	399
20	393	396	399	400

Таблица 2.12. Данные, необходимые для определения кинетических параметров термического распада Красителя N2 методом Озава-Флинна-Уолла

Скорость нагревания β , <i>К/мин</i>	$\log \beta$	$1/T_1$	$1/T_2$	$1/T_3$	$1/T_4$
5	0,6990	2,59E-03	2,57E-03	2,56E-03	2,55E-03
10	1,0000	2,58E-03	2,56E-03	2,54E-03	2,53E-03
15	1,1761	2,56E-03	2,53E-03	2,52E-03	2,51E-03
20	1,3010	0,00255	0,00253	0,00251	0,00250

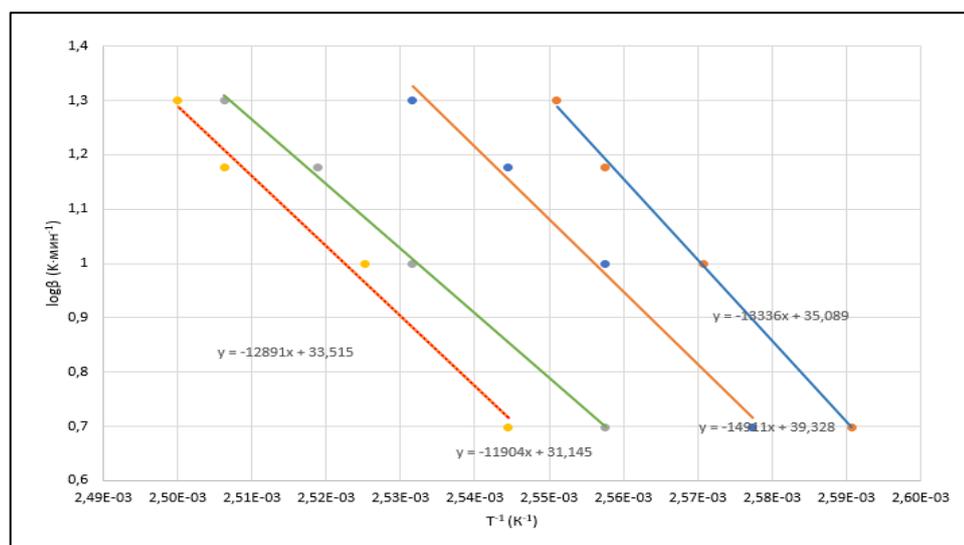


Рисунок 2.13. Зависимость $\log \beta$ от $1/T$ для Красителя N2 при степенях превращения 5, 10, 15 и 20 %

2.7.3. Кинетические параметры Продукта 27В

В Таблице 2.13 представлены данные, необходимые для определения кинетических параметров термического распада Продукта 27В методом Киссинджера. Данные были получены из кривых TG-DТА, приведенных на Рисунке 2.4. Построение прямой методом линейной аппроксимации показано на Рисунке 2.14.

Таблица 2.13. Данные, необходимые для определения кинетических параметров термического распада Продукта 27В методом Киссинджера

φ , К/мин	φ , К/с	t_{max} , °С	T_{max} , К	$1/T_{max}$	$\ln \frac{\varphi}{T_{max}^2}$	k , с ⁻¹	$\ln k$
5	0,0833	136	409	0,00245	-14,512	0,00627	-5,072
10	0,1667	147	420	0,00238	-13,872	0,01190	-4,432
15	0,2500	150	423	0,00236	-13,481	0,01759	-4,040
20	0,3333	154	427	0,00234	-13,212	0,02302	-3,771

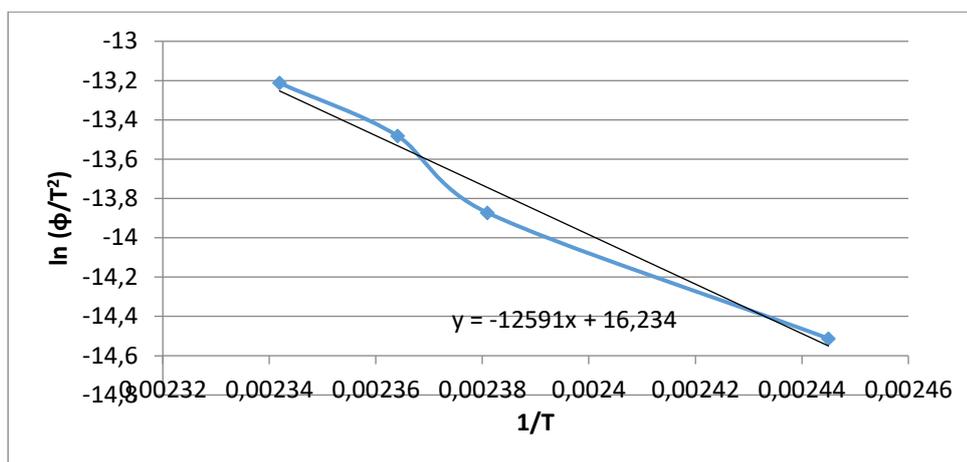


Рисунок 2.14. Зависимость $\ln \frac{\varphi}{T_{max}^2}$ от $\frac{1}{T_{max}}$ для Продукта 27В

Тангенс угла наклона прямой равен коэффициенту в полученном уравнении касательной и по модулю составляет 12591 по модулю. Отсюда можно рассчитать энергию активации E_A – она составила 104,7 кДж/моль (25 ккал/моль). Свободный член в уравнении равен $\ln \frac{AR}{E_a}$ и составляет 16,234 – и из данного соотношения возможно получить $\log A$, составивший 11,2. Уравнение прямой, выраженное через $k(T)$, выглядит, как $k = 1,12 \cdot 10^7 \cdot e^{-12591/T}$.

Результаты расшифровки дериватограмм (Рисунок 2.4) по Озава-Флинну-Уоллу приведены в Таблице 2.14. Данные, необходимые для определения кинетических параметров Продукта 27В методом Озава-Флинна-Уолла, приведены в Таблице 2.15. Построение прямой методом линейной аппроксимации показано на Рисунке 2.15.

Таблица 2.14. Расшифровка дериватограмм Продукта 27В по Озава-Флинну-Уоллу

Скорость нагревания β , К/мин	Степень превращения α			
	0,05	0,1	0,15	0,2
	Абсолютная температура при данной степени превращения и данной скорости нагревания, К			
	T_1	T_2	T_3	T_4
5	379	384	389	392
10	392	397	399	401
15	398	400	402	403
20	402	404	405	407

Таблица 2.15. Данные, необходимые для определения кинетических параметров термического распада Продукта 27В методом Озава-Флинна-Уолла

Скорость нагрева β , К/мин	$\log \beta$	$1/T_1$	$1/T_2$	$1/T_3$	$1/T_4$
5	0,6990	2,64E-03	2,60E-03	2,57E-03	2,55E-03
10	1,0000	2,55E-03	2,52E-03	2,51E-03	2,49E-03
15	1,1761	2,51E-03	2,50E-03	2,49E-03	2,48E-03
20	1,3010	0,00249	0,00248	0,00247	0,00246

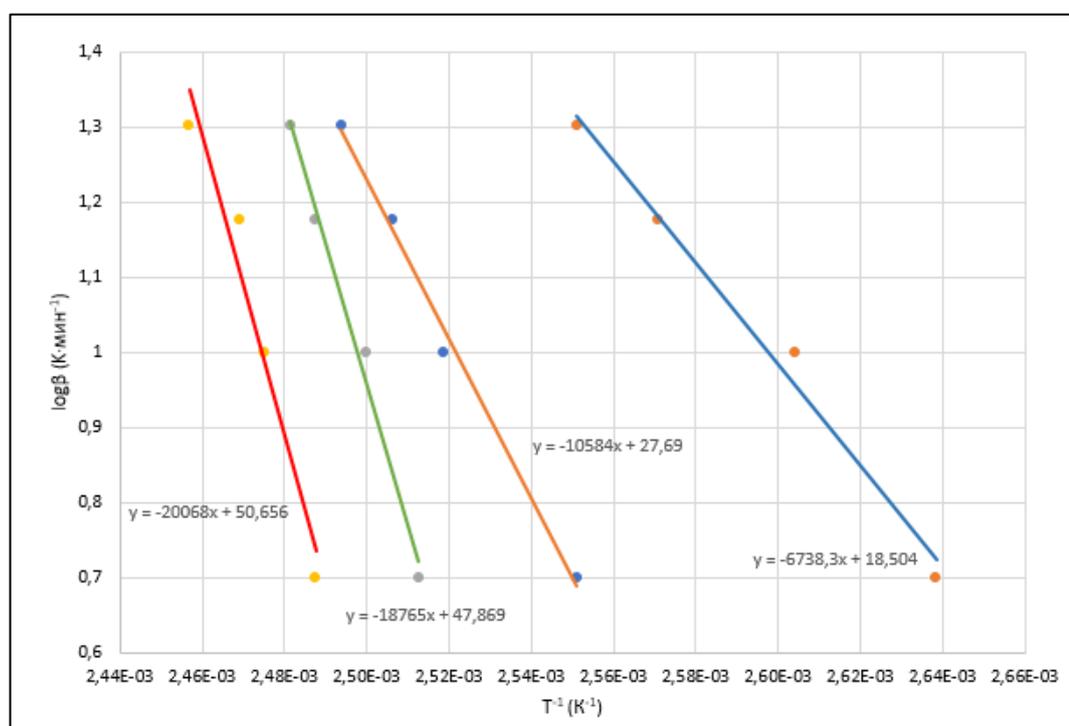


Рисунок 2.15. Зависимость $\log \beta$ от $1/T$ для Продукта 27В при степенях превращения 5, 10, 15 и 20 %

Энергия активации, рассчитанная методом Озава-Флинна-Уолла, составила 122 кДж/моль (29,2 ккал/моль).

С точки зрения монографии [93] Продукт 27В также невозможно отнести к разряду стабильных ($E_a \leq 40$ ккал/моль). Кинетические параметры подтверждают результаты, которые демонстрируют дериватограммы.

2.7.4. Кинетические параметры Продукта 451

Данные, необходимые для определения кинетических параметров термического распада Продукта 451 методом Киссинджера, представлены в Таблице 2.16. Данные были получены из дериватограмм, приведенных на Рисунке 2.5. Построение прямой методом линейной аппроксимации показано на Рисунке 2.16.

Таблица 2.16. Данные, необходимые для определения кинетических параметров термического распада Продукта 451 методом Киссинджера

φ , К/мин	φ , К/с	t_{max} , °С	T_{max} , К	$1/T_{max}$	$\ln \frac{\varphi}{T_{max}^2}$	k , с ⁻¹	$\ln k$
2	0,0333	133	406	0,00246	-15,414	0,00473	-5,354
5	0,0833	140	413	0,00242	-14,532	0,01143	-4,472
8	0,1333	143	416	0,00240	-14,076	0,01802	-4,016
10	0,1667	144	417	0,00239	-13,858	0,02242	-3,798

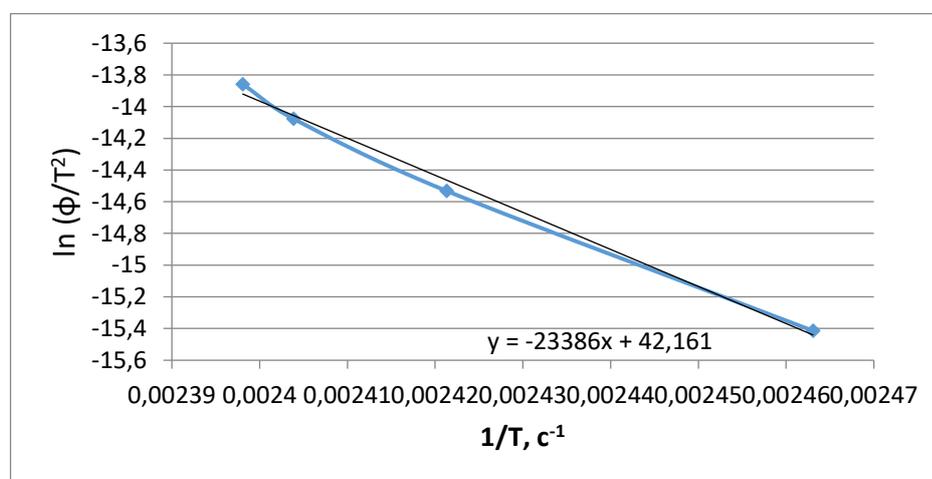


Рис. 2.16. Зависимость $\ln \frac{\varphi}{T_{max}^2}$ от $\frac{1}{T_{max}}$ для Продукта 451

Тангенс угла наклона прямой равен коэффициенту в полученном уравнении касательной (он составляет 23386 по модулю). Отсюда можно рассчитать энергию активации E_A – она составила 194,4 кДж/моль (46,5 ккал/моль). Свободный член в уравнении равен $\ln \frac{AR}{E_A}$ и составляет 42,161 – и из данного соотношения возможно получить $\log A$, составивший 22,7. Уравнение прямой, выраженное через $k(T)$, выглядит, как $k = 2,04 \cdot 10^{18} \cdot e^{-23386/T}$.

Результаты расшифровки дериватограмм (Рисунок 2.5) по Озава-Флинну-Уоллу приведены в Таблице 2.17. Данные, необходимые для определения кинетических параметров Продукта 451 методом Озава-Флинна-Уолла, приведены в Таблице 2.18. Построение прямой методом линейной аппроксимации показано на Рисунке 2.17.

Таблица 2.17. Расшифровка дериватограмм Продукта 451 по Озава-Флинну-Уоллу

Скорость нагрева β , <i>К/мин</i>	Степень превращения α			
	0,05	0,1	0,15	0,2
	Абсолютная температура при данной степени превращения и данной скорости нагрева, <i>К</i>			
	T_1	T_2	T_3	T_4
2	396	402	405	406
5	400	405	408	409
8	403	408	410	411
10	405	410	413	414

Таблица 2.18. Данные, необходимые для определения кинетических параметров термического распада Продукта 451 методом Озава-Флинна-Уолла

Скорость нагрева β , <i>К/мин</i>	$\log \beta$	$1/T_1$	$1/T_2$	$1/T_3$	$1/T_4$
2	0,3010	2,53E-03	2,49E-03	2,47E-03	2,46E-03
5	0,6990	2,50E-03	2,47E-03	2,45E-03	2,44E-03
8	0,9031	2,48E-03	2,45E-03	2,44E-03	2,43E-03
10	1,0000	0,00247	0,00244	0,00242	0,00242

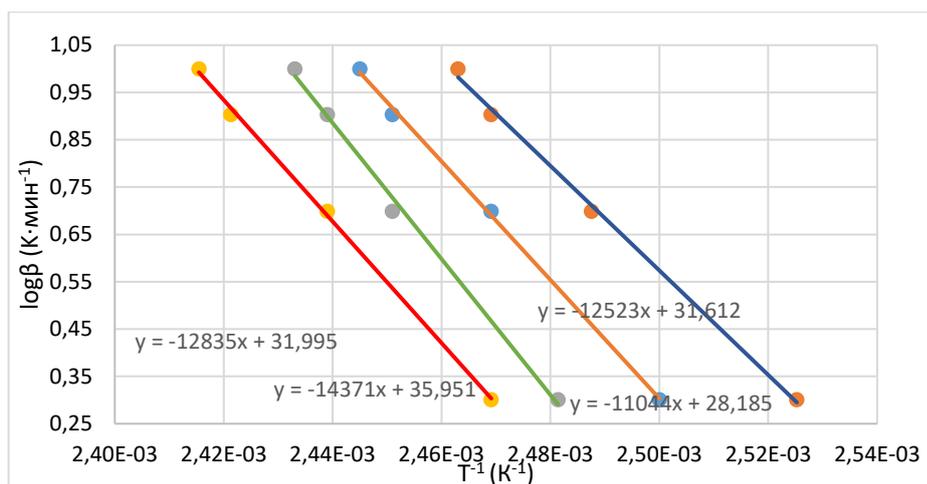


Рис. 2.17. Зависимость $\log \beta$ от $1/T$ для Продукта 451 при степенях превращения 5, 10, 15 и 20 %

Энергия активации, рассчитанная методом Озава-Флинна-Уолла, составила 201 кДж/моль (48 ккал/моль).

С точки зрения монографии [93] Продукт 451 возможно отнести к разряду стабильных ($E_a > 40$ ккал/моль). Конечная форма выпуска фоторезиста подразумевает сравнительно длительные сроки хранения вещества без протекания относительно быстрых процессов распада в условиях хранения, т.е. стабилизацию.

2.7.5. Кинетические параметры Бисазида ДЦГ

Данные, необходимые для определения кинетических параметров термического распада Бисазида ДЦГ методом Киссинджера, представлены в Таблице 2.19. Данные были получены из дериватограмм, приведенных на Рисунке 2.6. Построение прямой методом линейной аппроксимации показано на Рисунке 2.18.

Таблица 2.19. Данные, необходимые для определения кинетических параметров термического распада Бисазида ДЦГ методом Киссинджера

φ , К/мин	φ , К/с	t_{max} , °С	T_{max} , К	$1/T_{max}$	$\ln \frac{\varphi}{T_{max}^2}$	k , с ⁻¹	$\ln k$
2	0,0333	136	409	0,00245	-15,429	0,00244	-5,097
4	0,0667	145	418	0,00239	-17,779	0,00467	-4,447
8	0,1333	154	427	0,00234	-14,128	0,00895	-4,060
10	0,1667	158	431	0,00232	-13,924	0,01098	-3,796

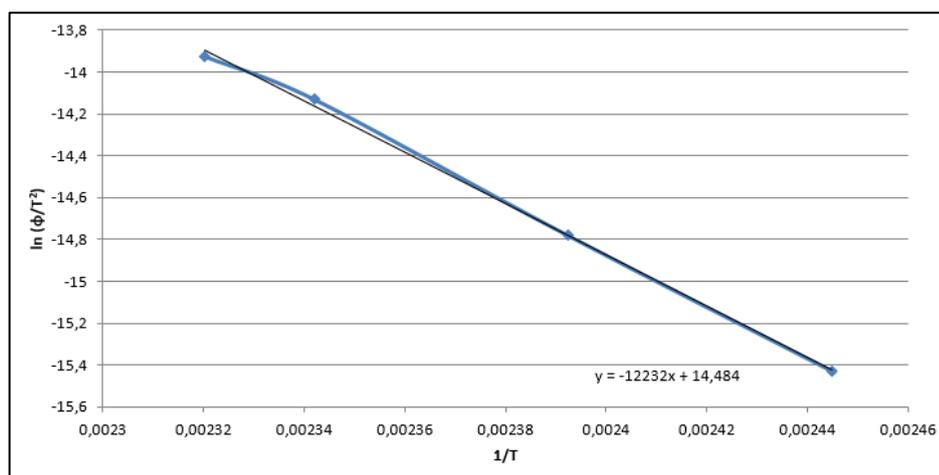


Рисунок 2.18. Зависимость $\ln \frac{\varphi}{T_{max}^2}$ от $\frac{1}{T_{max}}$ для Бисазида ДЦГ

Тангенс угла наклона прямой равен коэффициенту в полученном уравнении касательной (он составляет 12232 по модулю). Отсюда можно рассчитать энергию активации E_A – она составила 101,7 кДж/моль (24,3 ккал/моль). Свободный член в уравнении равен $\ln \frac{AR}{E_A}$ и составляет 14,484 – и из данного соотношения возможно получить $\log A$, составивший 10,4. Уравнение прямой, выраженное через $k(T)$, выглядит, как $k = 1,952 \cdot 10^6 \cdot e^{-12232/T}$.

Результаты расшифровки дериватограмм (Рисунок 2.6) по Озава-Флинну-Уоллу приведены в Таблице 2.20. Данные, необходимые для определения кинетических параметров Бисазида ДЦГ методом Озава-Флинна-Уолла, приведены в Таблице 2.21. Построение прямой методом линейной аппроксимации показано на Рисунке 2.19.

Таблица 2.20. Расшифровка дериватограмм Бисазида ДЦГ по Озава-Флинну-Уоллу

Скорость нагревания β , <i>К/мин</i>	Степень превращения α			
	0,05	0,1	0,15	0,2
	Абсолютная температура при данной степени превращения и данной скорости нагревания, <i>К</i>			
	T_1	T_2	T_3	T_4
2	402	404	406	407
4	409	410	411	412
8	417	418	419	421
10	418	419	421	423

Таблица 2.21. Данные, необходимые для определения кинетических параметров термического распада Бисазида ДЦГ методом Озава-Флинна-Уолла

Скорость нагрева β , К/мин	$\log \beta$	$1/T_1$	$1/T_2$	$1/T_3$	$1/T_4$
2	0,3010	2,49E-03	2,48E-03	2,46E-03	2,46E-03
4	0,6021	2,44E-03	2,44E-03	2,43E-03	2,43E-03
8	0,9031	2,40E-03	2,39E-03	2,39E-03	2,38E-03
10	1,0000	0,00239	0,00239	0,00238	0,00236

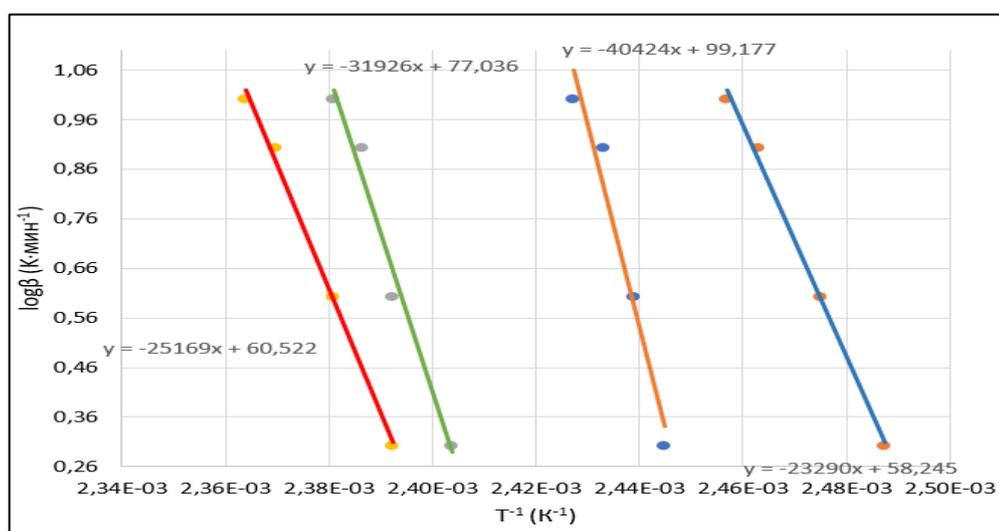


Рисунок 2.19. Зависимость $\log \beta$ от $1/T$ для Красителя М при степенях превращения 5, 10, 15 и 20 %

Энергия активации, рассчитанная методом Озава-Флинна-Уолла, составила 100,4 кДж/моль (23,9 ккал/моль).

Бисазид ДЦГ демонстрирует крайне интенсивный экзотермический распад в ходе термоанализа, кинетические параметры подтверждают данную склонность.

Полученные кинетические параметры в указанном диапазоне температур сопоставимы с кинетическими параметрами термолитического разложения неорганических азидов, представленными в литературе [29]. Для них осуществляется схожий механизм деструкции – агрессивное отщепление элементарного азота в ходе гомолитического разрыва связи C–N.

2.8. Изучение механизма первичного акта термоллиза исследованных веществ

Для изучения механизма первичного акта термоллиза исследованных соединений использовалась аналитическая методика FTIR, аналогичная описанной в Параграфе 1.2. В качестве объекта исследования выступали образцы вещества, изымаемые из тигля дериватографа после окончания первичного акта термоллиза. Сигналом к остановке процесса термоллиза и отбору образцов служил выход кривой DTA на плато, для всех образцов этот момент наступал в диапазоне (180–200) °С.

Наибольший интерес для рассмотрения представляла область характерного диазидного дублета при 2200 – 2000 см⁻¹ для нафтохинондиазидов и азидного пика при 2135 см⁻¹ для Бисазида ДЦГ. Результаты проведенного анализа представлены на Рисунке 2.20.

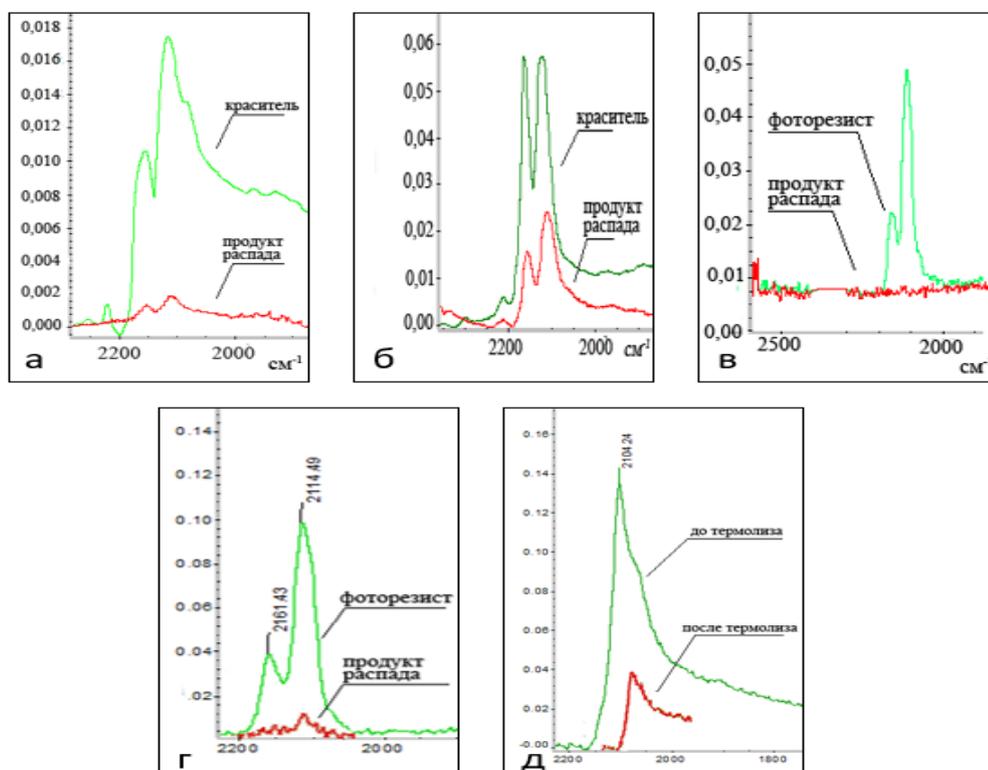


Рисунок 2.20. ИК-спектрограммы исследованных веществ до первичного акта термоллиза (зеленым) и после (красным)

Заметно, что после термолиза интенсивность соответствующих пиков значительно ослабла (вплоть до полного отсутствия отслеживаемой группы в продукте термолиза, как у Продукта 27В). Данное явление является дополнительным аргументом в пользу гипотезы о механизме термолиза, выдвинутой в Параграфах 2.1–2.5. Предполагается выделение чистого газообразного азота из цельной структуры молекулы в ходе разрыва поляризованной двойной связи между углеродом и азотом в фрагменте молекулы $-C=N^+=N^-$. Выделение чистого азота из химических соединений в результате разрыва нестабильных связей традиционно описывается в классической научной литературе, как быстротекающий и крайне экзотермический процесс [29], что хорошо заметно по приведенным выше TG-DTA кривым (Параграфы 2.1–2.5) и величинам теплового эффекта первичного акта термолиза (Параграф 2.6).

Глава 3. Исследование характеристик пожаровзрывоопасности

В данной главе описывается определение пожаровзрывоопасных характеристик исследуемых веществ при помощи экспериментальных и расчетных методов. Эксперименты с целью определения стандартных показателей пожаровзрывоопасности проводились в соответствии с методологией, установленной ГОСТ 12.1.044-89 [75] и ГОСТ 12.1.044-84 [94]. Энтальпии образования и сгорания определялись при помощи методов, подробно освещенных в литературном обзоре к настоящей работе (см. Главу 1). Чувствительность к удару была определена посредством метода критических давлений, также подробно описанного в Главе 1. Для веществ, у которых была обнаружена способность наиболее интенсивно разлагаться, были определены параметры горения в замкнутом сосуде, от которых, как будет показано далее, удалось перейти к оценочным расчетам температуры вспышки – несмотря на то, что изученные вещества не являются взрывчатыми веществами, данное определение достаточно полно отражает их поведение при термолизе.

3.1. Определение характеристик пожаровзрывоопасности аэрозолей и аэрогелей веществ стандартными экспериментальными и расчетными методами

Экспериментально были определены следующие показатели пожаровзрывоопасности: температуры воспламенения ($t_{\text{вос}}$), самовоспламенения ($t_{\text{сам}}$) и начала интенсивного экзотермического разложения ($t_{\text{нэр}}$) – последняя характерна для веществ, разлагающихся быстро и интенсивно, осуществляющих взрывной характер превращения (см. Главу 2); нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР). По экспериментальным данным TG-DTA и визуальному наблюдению за горением образцов была определена группа горючести – аналогичный подход для веществ со склонностью к интенсивному экзотермическому разложению был успешно использован в работе [43]. Работы велись в специальной испытательной лаборатории, аккредитованной

Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии РФ (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.21 XII.35).

Определение температур воспламенения и самовоспламенения проводилось на установке ОТП, аттестованной ВНИИПО МЧС РФ (аттестат № 419.12.13) согласно пп. 4.7 и 4.9 ГОСТ 12.1.044–89.

Нижний концентрационный предел распространения пламени для мелкодисперсных аэрозолей твердых веществ определялся в стеклянном взрывном цилиндре согласно ГОСТ 12.1.044–84 с предварительным просевом через сито с размером ячеек 100 мкм.

Расчет значений максимального избыточного давления взрыва P_{\max} и максимальной скорости нарастания давления при взрыве $(dP/dt)_{\max}$ проводился согласно руководству ВНИИПО МЧС РФ [40]. Пример пошагового ручного расчета приведен в Приложении В. В этом же приложении приведен пример расчета МВСК. Программа FireCalc для микрокалькулятора Hewlett Packard 39gs, автоматизирующая вычисления, приведена в Приложении Б.

3.1.1. Установки и методики проведения экспериментов

Установка ОТП (Рисунок 3.1) представляет собой вертикальную электропечь, имеющую два коаксиальных цилиндра из кварцевого стекла. Внутренний цилиндр (240x80 мм) является рабочей камерой. Размеры внешнего цилиндра – 240x110 мм. На каждый из цилиндров навиты с определенным шагом спиральные нихромовые нагреватели мощностью 2 кВт, задача которых – поддерживать равномерное температурное поле в зоне рабочей камеры, в которой располагается контейнер с рабочим веществом. В рабочей камере возможно создать и поддерживать температуры до 750 °С.

При измерении $t_{\text{вос}}$ применяется пропановая горелка, представляющая собой изогнутую трубку с внутренним диаметром 4 мм. Горелка при помощи электропривода с эксцентриком каждые 10 секунд подводится на расстояние 10 мм к поверхности образца.

Температурные показатели пожароопасности, определяемые на установке ОТП, лежат в диапазоне 25 – 600 °С. Измерение температуры производится термопарами типа ТХА в комплекте с контрольно-измерительным/термостатирующим прибором марки Autonics TC4.

Исследуемые вещества массой 0,5 – 3 г. (в зависимости от исполнения контейнера) помещаются в контейнер и опускаются в нагретую рабочую камеру для испытаний. Поведение образцов в рабочей камере оценивается визуально при помощи зеркала.

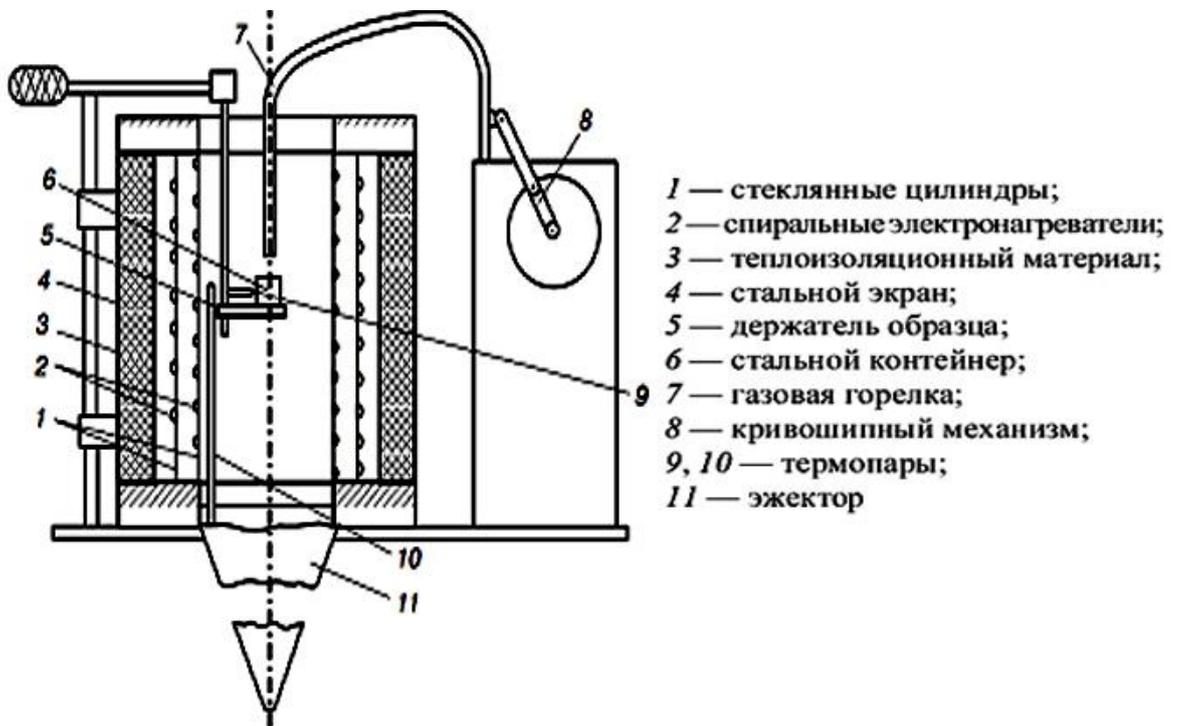


Рисунок 3.1. Схема установки ОТП

Определение температуры воспламенения

В рабочей камере установки устанавливается температура начала разложения исследуемого вещества, или 300 °С (если температура начала разложения неизвестна) и контейнер с веществом помещается внутрь камеры. Высота пламени газовой горелки должна составлять 8 – 10 мм. Электропривод горелки включается в заданный режим работы.

Методом последовательных приближений определяется минимальная температура рабочей камеры, при которой за время не более 20 мин. вещество

воспламеняется от воздействия источника зажигания и горит более 5 с. после его удаления, а при температуре на 10 °С меньше наблюдается отказ не менее чем для трех образцов. За температуру воспламенения принимается среднее арифметическое этих двух температур.

Определение температуры самовоспламенения

В рабочей камере установки устанавливается температура, превышающая на 200 °С температуру начала разложения исследуемого вещества, или 500 °С (если температура начала разложения неизвестна) и контейнер с веществом помещается внутрь камеры.

Если вещество самовоспламеняется, его регистрируют и следующий опыт проводился при меньшей температуре. Если в течении 20 мин. вещество не самовоспламеняется с устойчивым горением более 5 с., то следующие испытания проводятся при более высокой температуре. Изменяя температуру в рабочей камере, определяют такую минимальную температуру, при которой возникает пламенное горение образца при трехкратном повторении опыта, а при температуре на 10 °С ниже наблюдаются три отказа. За температуру самовоспламенения принимается среднее арифметическое этих двух температур.

Определение температуры интенсивного экзотермического разложения $t_{эр}$

Проводится аналогично определению температуры самовоспламенения. В рабочей камере установки устанавливается температура начала разложения вещества, полученная методом TG-DTA и контейнер с веществом помещается внутрь камеры.

Отмечается быстрое превращение вещества, обычно сопровождаемое вспышкой, в том числе со звуком, и резкой потерей массы. Если в течении 20 мин. вещество не претерпевает подобных изменений, то следующие испытания проводятся при более высокой температуре. Изменяя температуру в рабочей камере, определяют такую минимальную температуру, при которой возникает интенсивное экзотермическое разложение образца при трехкратном повторении опыта, а при температуре на 10 °С ниже наблюдаются три отказа. За температуру

интенсивного экзотермического разложения принимается среднее арифметическое этих двух температур.

Прибор ОТМ (Рисунок 3.2) представляет собой реакционную камеру прямоугольной формы высотой 295 мм, которая в сечении имеет квадрат со стороной 90 мм; механизм ввода образца с держателем; газовую горелку; зонтик с рукояткой, установленной на одной оси с верхней кромкой реакционной камеры и смотровое зеркало для наблюдения за образцом в реакционной камере.

Для испытаний готовят три образца для испытаний с параметрами: длина - 60 мм, высота - 150 мм и толщина не более 30 мм. Для порошкообразных веществ готовят три образца прямоугольной формы с параметрами: длина - 60 мм, ширина - 10 мм, высота - 150 мм, объем - 90 см^3 вещества. Емкость для веществ делается из металлической сетки с размером ячеек 1,0 мм.

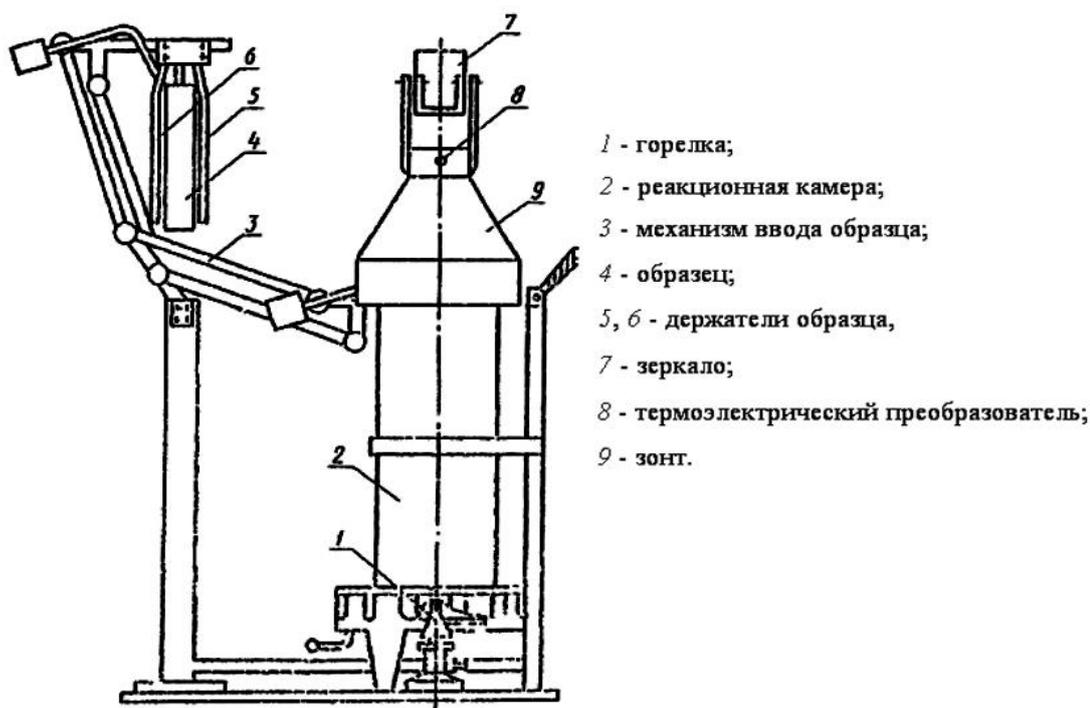


Рисунок 3.2. Схема установки ОТМ

Температуру печи регистрируют прибором КСП-4. Задают температуру продуктов горения газа из газовой горелки, составляющую $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Далее в печь вводят корзинку с веществом и испытывают в течение 3 минут. В процессе эксперимента регистрируют максимальную температуру газообразных продуктов

горения вещества. После охлаждения остатки не выгоревшего вещества взвешивают.

По полученным параметрам максимального приращения температуры Δt_{\max} , а также потере массы Δm материалы классифицируют на:

Трудногорючие – $\Delta t_{\max} < 60$ °С и $\Delta m < 60$ %;

Горючие – $\Delta t_{\max} \geq 60$ °С или $\Delta m \geq 60$ %.

Горючие материалы в зависимости от времени (τ) достижения максимальной температуры t_{\max} классифицируют на:

Трудновоспламеняемые – $\tau > 4$ мин.;

Средней воспламеняемости – $0,5 \leq \tau \leq 4$ мин.;

Легковоспламеняемые – $\tau < 0,5$ мин.

Установка для определения НКПР (Рисунок 3.3) выполнена в виде стеклянного взрывного цилиндра объемом 4 л., представляющего собой стеклянную трубу (450x105) мм с толщиной стенки 8 мм. На высоте 300 мм на трубе ставится контрольная отметка.

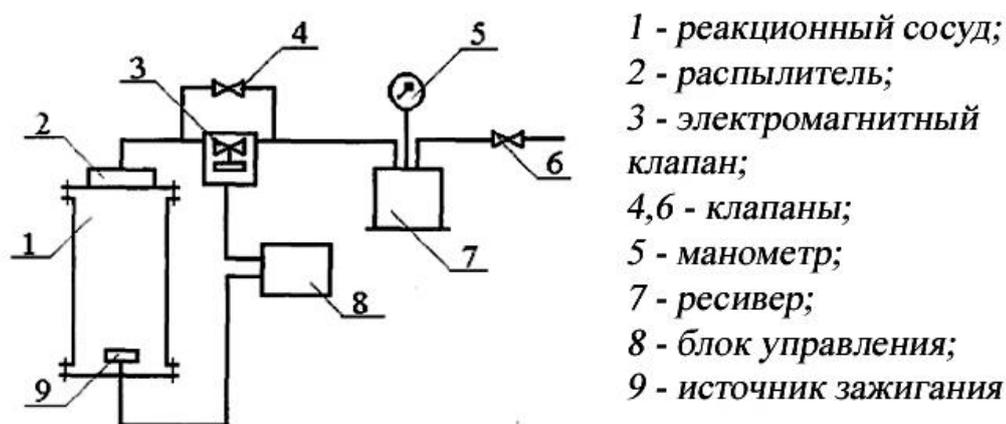


Рисунок 3.3. Схема установки для определения НКПР

К взрывному цилиндру подсоединен воздушный ресивер, могущий обеспечить импульс распыления 200 – 250 кПа. В верхней части цилиндра помещается распылитель. В нижней части цилиндра расположен источник воспламенения, представляющий собой спираль из нихромовой проволоки

диаметром 0,8 мм и длиной 900 мм. Спираль изготавливается так, чтобы ее внутренний диаметр был 8 мм, длина – 50 мм, а число витков составляло 30. В ходе эксперимента спираль накаляют до 1000 °С.

Эксперименты направлены на определение таких концентраций вещества, при которых вероятность воспламенения приобретает вероятностный характер. Положительное заключение о такой вероятности выносится по факту распространения фронта пламени до контрольной отметки на стеклянном цилиндре. Дисперсность исследуемых веществ не должна превышать 100 мкм.

Первый эксперимент следует проводить с навеской 0,2 г. От эксперимента к эксперименту следует изменять массу навески на 10 %, чтобы в конечном итоге найти наименьшую массу, при которой будут наблюдаться шесть последовательных воспламенений с распространением пламени до контрольной отметки, а также наибольшую массу, при которой будут наблюдаться шесть последовательных отказов воспламенения. При промежуточных испытаниях также следует выполнить шесть опытов. Результаты обрабатываются и представляются согласно методике ГОСТ 12.1.044–84.

3.1.2. Показатели пожаровзрывоопасности исследуемых веществ

Показатели пожаровзрывоопасности исследуемых веществ, определенные при помощи экспериментальных и расчетных данных приведены в таблице 3.1. Для экспериментов по определению температур воспламенения, самовоспламенения и интенсивного экзотермического разложения для более безопасного ведения экспериментов были взяты уменьшенные навески веществ (0,5 г). Пропорционально уменьшению навесок были уменьшены тигли, помещаемые в установку.

В связи с повышенной опасностью из-за склонности к интенсивному экзотермическому распаду, что подтвердилось TG-DТА экспериментами, кинетическим расчётом и определением величины экзотермического эффекта (см. Главу 2), группа горючести веществ не определялась на установке ОТМ, в связи с

тем, что для эксперимента по ГОСТ требуется большое количество вещества. Вместо этого, группа горючести была определена косвенно по другим показателям пожаровзрывоопасности. Вещества, для которых была обнаружена температура воспламенения (Продукты 27В и 451), были отнесены к горючим веществам. Также к горючим веществам были отнесены Красители М и N2, а также Бисазид ДЦГ – на основании рассмотрения дериватограмм, исходя из данных которых можно предположить, что при их нагреве возможен тепловой взрыв.

Навески веществ массой не более 1 грамма были подвергнуты воспламенению от газовой горелки. Все пять веществ воспламенялись легко, Краситель М осуществлял быстрое взрывоподобное превращение с разбрасыванием тлеющих частиц, Краситель N2 моментально испускал серые пары, при этом раздавался щелчок, Продукты 27В и 451 моментально возгорались и интенсивно горели ярко-жёлтым пламенем, Бисазид ДЦГ при поднесении горелки давал вспышку без распространения пламени (дорожка длиной 5 см потребовала трёх последовательных поднесений горелки в разные участки для того, чтобы полностью осуществить превращение). Все вещества после горения/интенсивного превращения значительно теряли массу и оставляли после себя сажистый каркас.

Протоколы определения показателей пожаровзрывоопасности приведены в Приложении Г (установка ОТП) и Приложении Д (стеклянный взрывной цилиндр).

В ряду исследованных соединений только хинондиазидные конечные формы выпуска (Продукты 27В и 451) показали наличие температур воспламенения и самовоспламенения. Интересно, что значения этих температур крайне близки, тогда как обычно у органических соединений разница между ними составляет (100–200) °С. Все остальные вещества в печи ОТП реагировали гораздо более интенсивно, проявляя поведение, которые можно описать, как поведение веществ, склонных к взрывчатому превращению [43, 95] (разложение

со вспышкой, выброс невоспламеняющихся паров с резкой потерей массы, хлопки и т.п.).

Таблица 3.1. Показатели пожаровзрывоопасности исследованных веществ

Вещество	Аэрогель			Аэрозоль				
	Группа горючести	$t_{эр}$, °С*	$t_{вос}$, °С	$t_{сам}$, °С	НКПР, г/м ³	P_{max} , кПа**	$(dP/dt)_{max}$, МПа/с**	МВСК, % об.**
Краситель М	горючее, легковоспламеняемое	130	–	–	350	621	46,6	11,3
Краситель N2	горючее, легковоспламеняемое	95	–	–	105	628	47,1	11,2
Продукт 27В	горючее, легковоспламеняемое	–	525	595	до 500 – нет	–	–	–
Продукт 451	горючее, легковоспламеняемое	–	505	515	до 500 – нет	–	–	–
Бисазид ДЦГ	горючее, легковоспламеняемое	145	–	–	45	615	46,1	11,3

* определено на установке ОТП (см. стр. 81)

** показатели, полученные расчетными методами

Согласно классификации М.Г. Годжелло [96], аэрозоль Бисазида ДЦГ относится к II классу опасности (взрывоопасные пыли), аэрозоли Красителя М и Красителя N2 относятся к III классу опасности (пожароопасные пыли с температурой интенсивного экзотермического разложения до 250 °С), а аэрозоли Продукта 27В и Продукта 451 пожаровзрывобезопасны (ПВБ).

Вычисленные значения максимального давления взрыва для Красителя М, Красителя N2 и Бисазида ДЦГ близки между собой и находятся в интервале (615–628) кПа, что коррелирует с научной литературой [97], где говорится о том, что

давление взрыва органических пылей в связи со значительным недогоранием органических аэрозолей обычно не превышает 700 кПа.

3.2. Расчет энтальпий образования и теплот сгорания исследуемых веществ

Показатели пожаровзрывоопасности индивидуальных веществ непосредственно связаны с рядом их физико-химических констант: температурой кипения, энтальпиями образования и фазовых переходов, теплотой сгорания. Некоторые физико-химические параметры веществ возможно рассчитать.

3.2.1. Расчет энтальпий образования исследуемых соединений

Расчет энтальпий образования проводился несколькими ручными аддитивными методами (вкладов связей, групповых вкладов, BGIT – метод Бенсона) и полуэмпирическими квантовыми методами по нескольким гамильтонианам при помощи программы MOPAC2016. В Таблице 3.2 представлены результаты расчетов и конечные (усредненные) энтальпии образования исследованных соединений в газообразной фазе. Нерелевантные значения были отброшены.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ручные аддитивные методы обладают ограниченной применимостью для нафтохинондиазидных соединений, в особенности это касается конечных форм выпуска фоторезистов – сложные структуры с высокой молекулярной массой либо дают высокую погрешность при расчете, либо становится невозможным осуществить расчет в принципе из-за отсутствия данных по энергетическим вкладам некоторых структур. Среди полуэмпирических методов наибольшую применимость показали новейшие гамильтонианы: группа гамильтонианов PM6-* (со всеми уточняющими модификаторами) и гамильтониан PM7.

Таблица 3.2. Энтальпии образования исследованных соединений в газовой фазе, полученные при помощи ряда расчетных методик

Вещество	$\Delta H_f^0, \text{кДж/моль}$																Среднее значение выбранных методов
	Ручные аддитивные методы			Гамильтонианы квантового полуэмпирического метода													
	связи	группы	BGIT	AM1	RM1	MNDO	MNDO-d	PM3	PM6	PM6-D3	PM6-DH+	PM6-DH2	PM6-DH2X	PM6-D3H4	PM6-D3H4X	PM7	
Краситель М	-	-	-	-342	-	-393	-328	-412	-431	-466	-449	-449	-449	-449	-449	-406	-427
Краситель N2	-	-	83	44	-128	504	-57	38	-104	-139	-124	-124	-124	-121	-112	-102	-120
Продукт 27В	-297	-	-	47	-70	3107	543	285	-190	-895	-896	-896	-896	-677	-669	-393	-896
Продукт 451	-248	-	-205	-394	-56	2347	261	-575	-112	-892	-796	-796	-796	-766	-734	-310	-797
Бисазид ДЦГ	670	970	681	840	683	749	751	766	716	651	679	679	679	716	716	723	692

3.2.2. Расчет теплот сгорания исследуемых соединений

Расчет теплот сгорания для нафтохинондиазидов проводился в полном соответствии с методологией, описанной в Параграфе 1.5 настоящей работы. Расчет был осуществлен по двум методикам – по закону Гесса и методом Коновалова-Хандрика. Для определения энтальпий фазовых переходов использовались методы Трутона (Формула 1) и Кистяковского-Фиштайна (Формула 2), а также уравнение Гамбилла (Формула 3) и соотношение, предложенное Бретшнайдером (Формула 5). Энтальпия образования в твердой фазе рассчитывалась по формуле 6. Пример полного расчета для Продукта 27В приведен в Приложении Е. Для остальных веществ расчет был произведен аналогичным образом.

Следует особо отметить неприменимость уравнения Гамбилла для веществ с большой молекулярной массой (вызывает проблемы любой расчет с $M > 1000$ г/моль), а также тот факт, что температуры плавления и кипения исследованных веществ не удалось определить экспериментально – они осуществляли термическое разложение до плавления. Данные температуры были получены в программе EPI Suite [98], которая одновременно использует эвристический поиск по открытым базам данных химических соединений и расчет по собственному внутреннему алгоритму MPBPWIN, являющемуся ноу-хау производителя программы. Рассчитанные температуры плавления и кипения приведены в Таблице 3.3.

Результаты расчета энтальпий фазовых переходов, энтальпий образования в твердой фазе и теплот сгорания приведены в Таблице 3.4. В дальнейших расчетах рекомендуется использовать теплоту сгорания, рассчитанную по закону Гесса. Вычисление по методике Коновалова-Хандрика за счет хорошей сходимости подтверждает достоверность расчета по закону Гесса.

Таблица 3.3. Температуры кипения и плавления исследованных веществ, полученные в программе EPI Suite

Вещество	T _{пл} , К	T _{кип} , К
Краситель М	421	746
Краситель N2	519	845
Продукт 27В	623	2627
Продукт 451	623	2435
Бисазид ДЦГ	398	1117

Таблица 3.4. Результаты расчета энтальпий фазовых переходов, энтальпий образования в твердой фазе и теплот сгорания исследованных веществ

Вещество	ΔH_f^0 г.ф., кДж/моль	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль		$\Delta H_{исп}$, кДж/моль			ΔH_f^0 тв., кДж/моль	$\Delta H_{сг}$, МДж/кг	
		по Гамбиллу	по Бретшнайдеру	по Трутону	по Кистяковскому- Фиштайну	среднее		по закону Гесса	по Коновалову- Хандрику
Краситель М	-427	67	–	66	–	66	-560	-17,5	-17,3
Краситель N2	-120	79	–	74	–	74	-273	-18,3	-17,9
Продукт 27В	-896	–	90	231	272	252	-1242	-24,9	-23,7
Продукт 451	-797	–	83	214	251	233	-866	-20,9	-19,1
Бисазид ДЦГ	692	130	–	98	95	97	465	-30,5	-30,1

3.3. Термодинамический расчет параметров горения и взрыва индивидуальных веществ

Механизм горения базируется на теплопроводности, когда соседние слои газа получают дополнительную энергию и разогреваются за счет выделения тепла в ходе экзотермической реакции. Движение пламени по однородной горючей среде, при условии того, что зона самоускоряющейся реакции перемещается

вследствие послойного разогрева за счет теплопроводности от продуктов реакции, называется нормальным горением, а также дефлаграцией [99, 100].

Горение смеси может не сопровождаться потерей тепла. Химическая энергия в этом случае не покидает систему, а переходит в тепло продуктов горения, тепловой эффект в данном случае будет суммарным. Таким образом, можно дать определение температуры горения, как равновесной температуры продуктов реакции горения в отсутствие тепловых потерь [101]. Температура горения определяет скорость химического превращения в ходе процесса и является основной характеристикой горючей среды.

Если рассматриваемая система теплоизолирована, давление и температура горения распределены равномерно, установлены химическое равновесие и равновесие энергии по степеням свободы, а газообразные продукты горения подчиняются закону идеального газа, то состояние системы определяется тремя основными законами:

- 1) Законом сохранения вещества;
- 2) Законом сохранения энергии;
- 3) Законом действующих масс.

Тогда начальное состояние индивидуальных веществ или их смесей с окислителем считают детерминированным, а реакции, протекающие при горении, приводят к состоянию равновесия.

Тем не менее, в реальных условиях пламя равномерно не распространяется. Оно не адиабатично, увеличивает свою поверхность, система чаще всего не гомогенна и т.д. Также следует отметить, что не во всех смесях горючих с окислителем распространяется горение – оно происходит внутри границ концентрационных пределов распространения пламени.

При условии, что равновесный состав смеси известен, существует возможность расчета различных параметров, например, температуры горения в замкнутом сосуде, также довольно часто производят расчет состава продуктов сгорания. Так, в продуктах горения, образованных нафтохинондиазидами (состоящими из элементов С, Н, N, S, О, Na – особо надо отметить присутствие

собственного кислорода-окислителя в составе молекулы) могут образовываться такие продукты, как CO , CO_2 , H_2O , NO , NO_2 , SO_2 , SO_3 , NaOH , Na_2O , Na_2CO_3 , а также N , S , H , O и OH ионы. Равновесный состав продуктов сгорания зависит от коэффициента избытка окислителя. При условии недостатка кислорода в системе полного окисления исходных веществ не происходит, и в продуктах сгорания могут появляться H_2 и CO . Наоборот, при избытке окислителя полное сгорание становится возможным, тогда основными продуктами горения становятся CO_2 , H_2O , SO_2 и N_2 .

Адиабатическое горение может протекать при постоянном давлении или в замкнутом сосуде ($V = \text{const}$). В замкнутом сосуде температура горения T_v выступает, как усредненная характеристика. Продукты сгорания в лабораторных условиях никогда не нагреты равномерно, процесс распространяется от центра к стенкам сосуда.

Нагревание газообразных продуктов горения в замкнутом сосуде при начально заданном давлении происходит в две стадии: в ходе химической реакции и при адиабатическом сжатии. Тогда можно говорить о равномерном нагревании продуктов горения. Температура горения T_v (взятая, например, в замкнутом объеме) будет больше температуры горения при постоянном давлении T_p , так как теплоемкость при постоянном давлении больше, чем теплоемкость в замкнутом объеме.

Для расчета термодинамических параметров горения веществ и смесей используются компьютерные программные комплексы – например, программа Real [102].

Программа Real предназначена для построения моделей сложных химических равновесий при высоких давлениях и температурах. При использовании программы возможно выполнение оперативных или систематических расчетов. Основные области применения программы – создание и исследование энергетических материалов, решение экологических проблем, связанных с горением и рассмотрение задач обеспечения пожаровзрывобезопасности.

Основная задача термодинамического расчета – определение равновесного состава и параметров состояния продуктов горения. С помощью программы возможно рассчитать:

- 1) коэффициент избытка окислителя вещества или смеси
- 2) температуру горения при $P=\text{const}$ или $V=\text{const}$;
- 3) давление продуктов горения при $V=\text{const}$ (давление взрыва);
- 4) состав продуктов горения;
- 5) теплоту (энтальпию) горения и др.

С использованием программы Real были рассчитаны параметры горения нафтохинондиазидов в замкнутом объеме. Расчеты проводили по уравнению состояния идеального газа. Исходными данными для расчета были брутто-формулы веществ, энтальпия образования (кДж/кг) и плотность веществ. Использовали два значения плотности вещества: 1 г/см^3 и экспериментальное значение плотности (табл. 3.5). Через плотность определялся удельный объем ($V=1/\rho$).

Для определения плотности веществ на автоматическом пикнометре Micromeritics AccuPyc II 1340 проводили денсиметрию, масса образцов для анализа выбиралась в пределах 1 г, в качестве заполняющего газа использовался гелий. Протоколы исследований приведены в Приложении Ж. Полученные значения приведены в Таблице 3.5.

Таблица 3.5. Плотности исследованных веществ

Вещество	Плотность, г/см ³
Краситель М	1,6833
Краситель N2	1,6017
Продукт 27В	1,3563
Продукт 451	1,5415
Бисазид ДЦГ	1,2410

Результаты расчета давления взрыва P_v и температуры горения T_v в замкнутом объеме приведены в Таблице 3.6. Все изученные вещества имеют

очень малое значение коэффициента избытка окислителя порядка 0,1. Величина плотности исследуемого вещества практически не влияет на температуру горения. Температура горения для всех веществ меняется в пределах 1400–1600 К, что сопоставимо со значениями температуры горения моно- (1424 К) и динитротолуола (1679 К), приведенными в работе [103]. Давление взрыва растет с увеличением начальной плотности вещества. Его значения для различных веществ изменяются от 223 до 454 МПа.

Расчет теплоты сгорания исследованных веществ проводился в двух условиях охлаждения продуктов горения: (1) до температуры замораживания равновесия в продуктах реакции 800 К, (2) до 298 К. Температура замораживания равновесия соответствует приблизительно половине температуры горения. Результаты расчета теплоты горения Q_v приведены в Таблице 3.7. Теплота горения веществ составляет 1900–2800 кДж/кг, что примерно в 3,5 раза превосходит их теплоту разложения (см. Таблицу 2.6).

Примеры протокола расчета по программе Real даны в Приложении 3.

Таблица 3.6. Результаты расчета давления и температуры горения в замкнутом объеме

Наименование вещества	Брутто-формула	$\Delta H_f^0_{298 \text{ тв.ф.}}$, кДж/кг	Коэффициент избытка кислорода	ρ , г/см ³			
				1		Реальная (см. Таблицу 3.5)	
				P_v , МПа	T_v , К	P_v , МПа	T_v , К
Краситель М	$C_{10}H_5N_2SO_4Na$	-2058,8	0,16	223	1465	352	1507
Краситель N2	$C_{10}H_5N_2SO_3Cl$	-1014,9	0,14	257	1448	413	1473
Продукт 27В	$C_{71}H_{48}N_8O_{16}S_4$	-914	0,09	247	1384	320	1396
Продукт 451	$C_{53}H_{30}N_8O_{17}S_4$	-734	0,13	318	1604	454	1629
Бисазид ДЦГ	$C_{21}H_{18}N_6O$	1255	0,02	337	1602	419	1612

Таблица 3.7. Результаты расчета теплоты горения

Наименование вещества	Брутто-формула	ΔH_f^0 298 тв.ф., кДж/кг	Q_v , кДж/кг			
			ρ , г/см ³			
			1		Реальная (см. Таблицу 3.5)	
			Предел охлаждения, К			
			800	298	800	298
Краситель М	C ₁₀ H ₅ N ₂ SO ₄ Na	-2058,8	2273	2632	2275	2633
Краситель N2	C ₁₀ H ₅ N ₂ SO ₃ Cl	-1014,9	1879	2189	1880	2189
Продукт 27В	C ₇₁ H ₄₈ N ₈ O ₁₆ S ₄	-914	2249	2524	2251	2524
Продукт 451	C ₅₃ H ₃₀ N ₈ O ₁₇ S ₄	-734	2804	3236	2805	3236
Бисазид ДЦГ	C ₂₁ H ₁₈ N ₆ O	1255	2804	2832	2805	2832

Полученные результаты возможно сравнить с аналогичным расчетом, проделанным в работе [43], где также фигурируют вещества, содержащие Na. Их теплоты горения Q_v сопоставимы и лежат в диапазоне (2,5–2,8) МДж/кг, что близко к значению в 2,6 МДж/кг, полученному для Красителя М в настоящей работе.

3.4. Расчет параметров теплового взрыва для исследованных веществ

3.4.1. Расчет параметров адиабатического теплового взрыва

Поскольку ряд исследованных веществ показал характер термолитического разложения, присущий взрывчатым веществам, продемонстрировал высокую теплоту разложения и соответствующие кинетические параметры, встал вопрос о применимости для них теории теплового взрыва. Для подтверждения данного предположения сравним дериватограммы исследованных веществ с дериватограммой нитроцеллюлозы (Рисунок 3.4), полученной в работе [104].

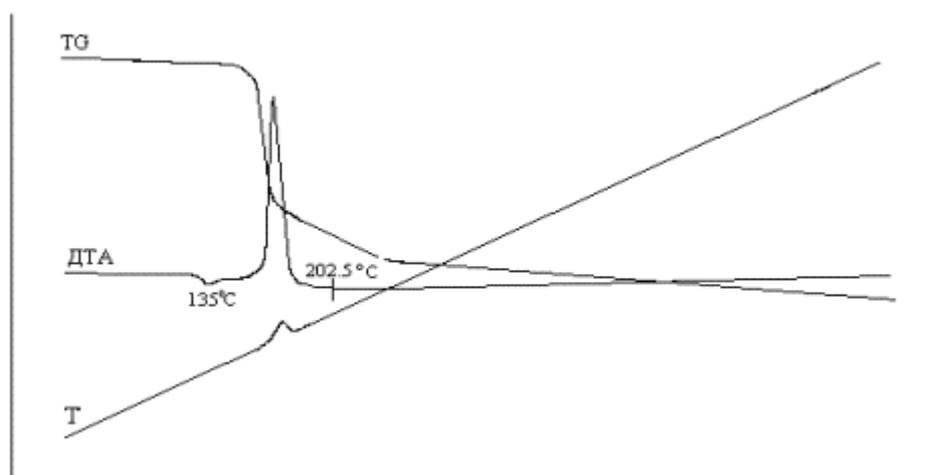


Рисунок 3.4. Дериватограмма разложения нитроцеллюлозы

На дериватограмме нитроцеллюлозы можно отметить характерные признаки, присущие дериватограммам нафтохинондиазидов (Красителей М и N2), а также Бисазида ДЦГ – четкий экзотермический эффект на кривой DTA, быструю потерю массы, выражающуюся в почти отвесном ходе кривой TG в соответствующем экзотермическому эффекту участке диаграммы, а также резкое повышение температуры в печи прибора, регистрируемое по деривации кривой T в области проявления экзотермического эффекта.

В конечном итоге именно для Красителей М и N2, а также для Бисазида ДЦГ – веществ, показавших взрывоподобный эффект разложения на дериватограммах, а также в установке ОТП, были определены параметры теплового взрыва и рассчитана температура вспышки. Продукты 27В и 451 не показали интенсивной потери массы на дериватограммах, а характер их поведения в установке ОТП – медленное горение без быстрой значительной потери массы, без звука и вспышки.

Тепловой взрыв – это резкий переход от медленной химической реакции к быстрому превращению, сопровождающемуся резким подъемом температуры, увеличением объема газов, во многих случаях – появлением пламени. В этом явлении можно выделить два определяющих момента, связанных с интенсивностью разогрева, – значительную разницу скоростей в предвзрывной период и при взрыве и большую скорость реакции в момент взрыва. Первое

условие гарантирует увеличение скорости реакции при значительном возрастании температуры, которое обеспечивается вторым условием. Вместе они дают критерий взрывчатости:

$$\omega = \frac{R \cdot T_0^2 \cdot C_v}{E_A \cdot Q_v}, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная Дж/(моль·К), T_0 – начальная температура, C_v – теплоемкость вещества при постоянном объеме, Дж/(кг·К), E_A – энергия активации, Дж/моль, Q_v – теплота взрыва вещества, Дж/кг.

Чем меньше критерий взрывчатости, тем сильнее выражены взрывчатые свойства системы. Для типичных взрывчатых веществ значение ω лежит в пределах 10^{-2} [103]. Критерий взрывчатости увеличивается с уменьшением энергии активации и теплоты взрыва. В этом случае скорость реакции может оказаться недостаточной для достижения теплового взрыва. Концентрация будет убывать, накопление тепла в системе будет замедленным. Такое явление называют вырожденным тепловым взрывом.

Согласно уравнению (1) была проведена оценка критерия взрывчатости трех веществ: краситель М, краситель N2 и Бисазид ДЦГ. Для расчета использовали значения энергии активации, рассчитанных по методу Киссинджера (см. параграф 2.7) и значения тепловых эффектов первой стадии термолиза (Таблица 2.6). Были получены следующие значения ω : 0,024; 0,027; и 0,022. Таким образом можно заключить, что для этих веществ значение ω по порядку величины близко к 10^{-2} , характерному для типичных ВВ. Следовательно, оценку их взрывоопасности можно проводить в рамках теории теплового взрыва.

В отсутствие теплоотвода рост температуры определяется только скоростью тепловыделения за счет экзотермической реакции разложения вещества. Время достижения максимального разогрева определяется периодом индукции адиабатического теплового взрыва:

$$\tau_{ad} = \frac{C_v R T_0^2 C_0}{Q_r E_A W}, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная Дж/(моль·К), T_0 – начальная температура реакционной смеси, К, C_v – теплоемкость вещества при постоянном объеме, Дж/(кг·К), C_0 – начальная концентрация реагента, моль/м³, Q_r – теплота реакции, Дж/кг, E_A – энергия активации, Дж/моль, W – скорость реакции, моль/(м·с).

Уравнение скорости реакции первого порядка разложения вещества имеет следующий вид:

$$W = k_1 C_0 = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \cdot C_0, \quad (3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, E_A – энергия активации реакции разложения.

Уравнение расчета периода индукции адиабатического теплового взрыва для реакции первого порядка имеет вид:

$$\tau_{ad} = \frac{C_v \cdot R \cdot T_0^2}{Q_r \cdot E_a \cdot A} \exp\left(\frac{E_A}{RT_0}\right) \quad (4)$$

С помощью уравнения (4) были рассчитаны зависимости периода индукции адиабатического теплового взрыва от начальной температуры для Красителя М, Красителя N2 и Бисазида ДЦГ. Результаты расчета представлены на Рисунке 3.5.

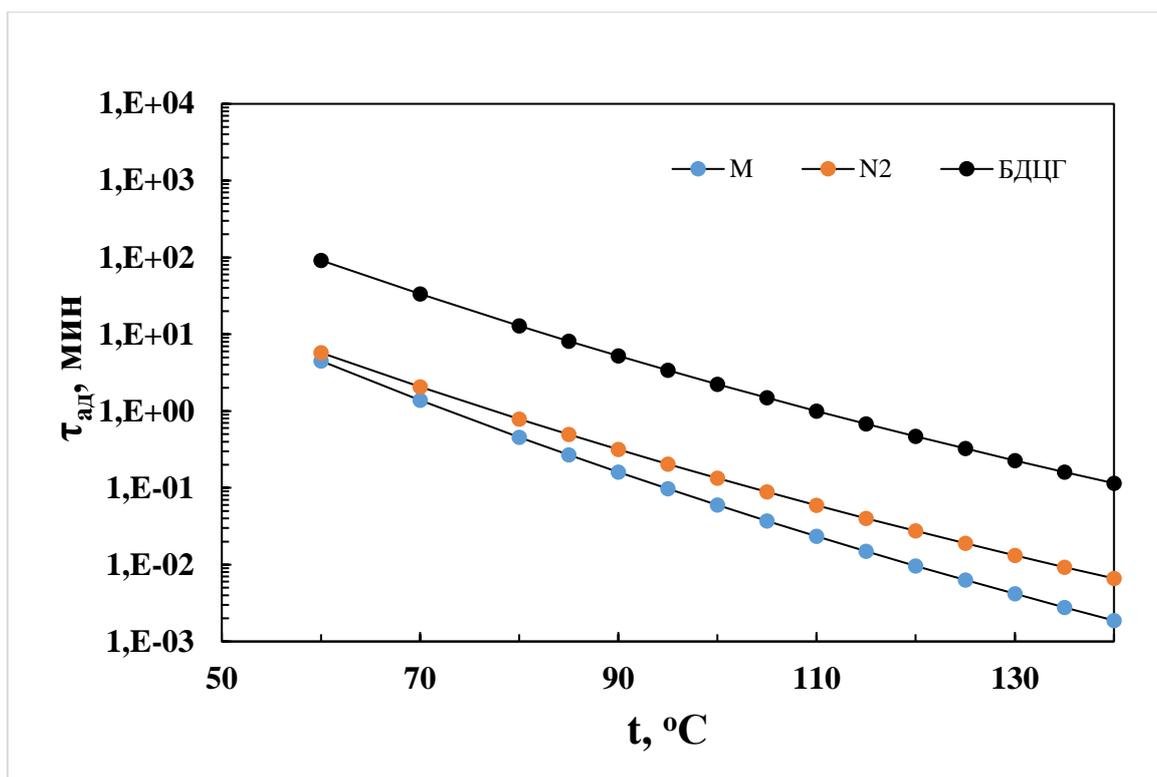


Рисунок 3.5. Зависимость периода индукции (мин) от начальной температуры (°C) для Красителя М, Красителя N2 и Бисазида ДЦГ

Кинетические параметры исследованных веществ были определены в интервале (100–150) °C. Проведенный расчет позволяет дать приближенную оценку периода индукции при более низкой температуре (60 °C). Сравнение полученных зависимостей $\tau_{ад}(t)$ показывает, что периоды индукции у Красителей М и N2 близки между собой, а для Бисазида ДЦГ период индукции значительно больше.

Зная период индукции адиабатического теплового взрыва, можно рассчитать рост температуры от времени разложения вещества по уравнению 5:

$$T = T_0 + \frac{\theta RT_0^2}{E}, \quad (5)$$

где T_0 – начальная температура, К, θ – безразмерный разогрев.

Безразмерный разогрев рассчитывали по уравнению 6:

$$\theta = \ln \frac{\tau_{ад}}{\tau_{ад} - \tau} \quad (6)$$

С помощью уравнений (5) и (6) можно рассчитать зависимости роста температуры ($\Delta t = t - t_0$) вещества от времени при различной начальной

температуры. На Рисунке 3.6 представлены зависимости Δt ($^{\circ}\text{C}$) от времени (τ) для Красителя М при различной начальной температуре. При температуре 90°C на кривой можно выделить начальный участок медленного роста температуры и участок стремительного подъема температуры. С увеличением начальной температуры участок медленного роста температуры сокращается и при 110°C полностью отсутствует.

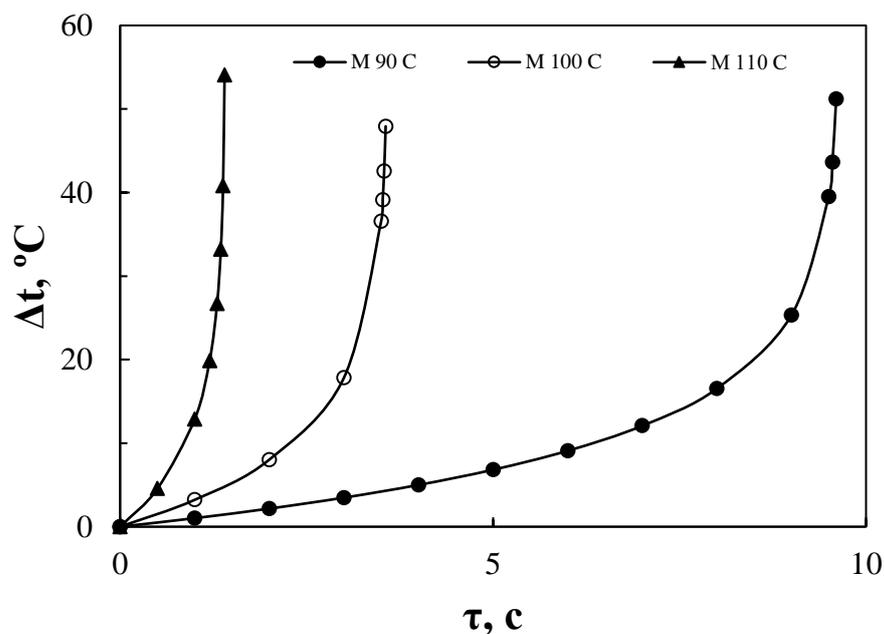


Рисунок 3.6. Зависимость роста температуры от времени для Красителя М при различной начальной температуре

Зависимости роста температуры от времени для Красителя N2 (Рисунок 3.7) при различной начальной температуре имеют такой же характер, как и для Красителя М. На Рисунке 3.8 представлены зависимости роста температуры от времени для Бисазида ДЦГ. При начальной температуре 100°C период медленного роста температуры для этого вещества на два порядка величины больше, чем для красителей М и N2.

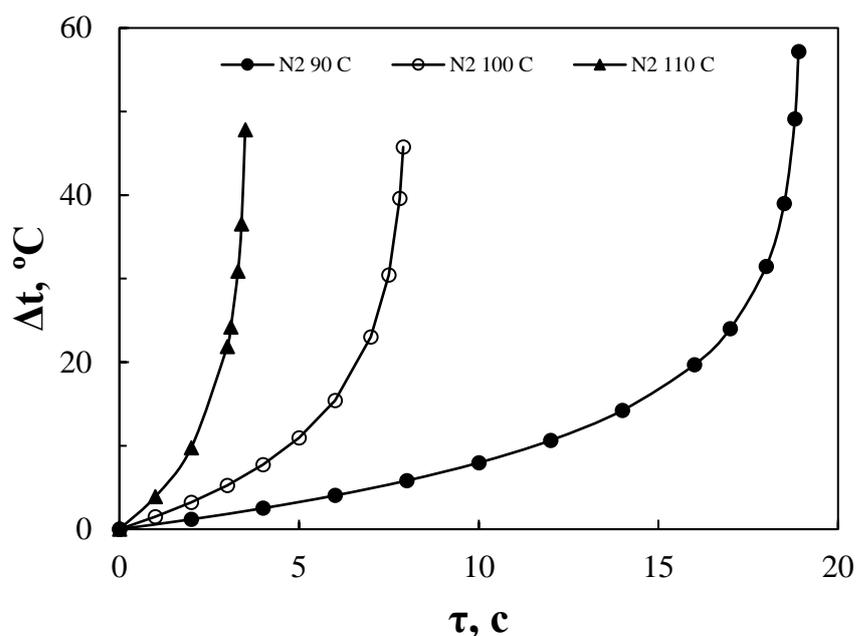


Рисунок 3.7. Зависимость роста температуры от времени для Красителя N2 при различной начальной температуре

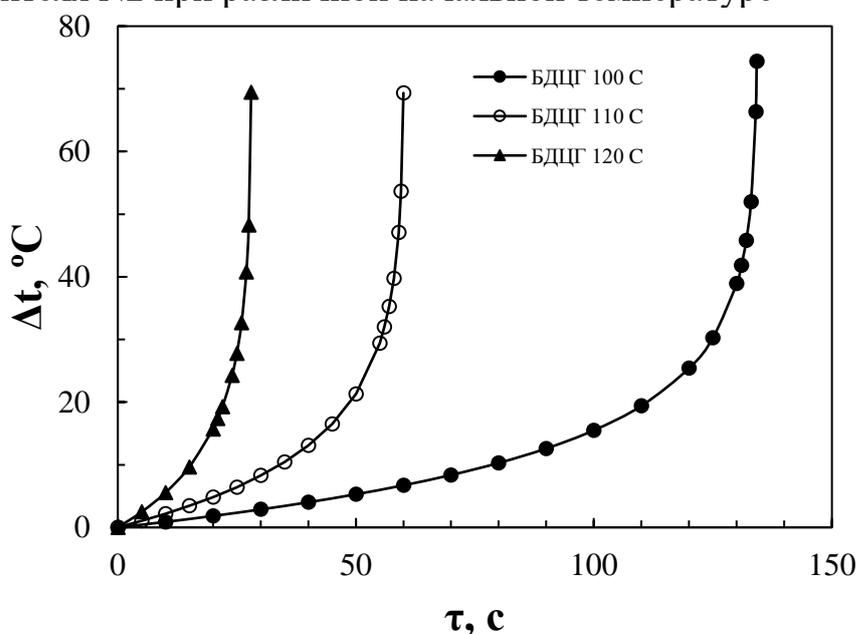


Рисунок 3.8. Зависимость роста температуры от времени для Бисазида ДЦГ при различной начальной температуре

Анализ полученных зависимостей показывает, что для каждого из веществ с течением времени линейная зависимость медленного роста (индукционный период) переходит в экспоненциальную зависимость при температуре, близкой к температуре разложения. Заметно, что Красители М и N2 менее термостойки, чем Бисазид ДЦГ. Показано, что медленное разложение веществ в условиях отсутствия теплоотвода в течение короткого промежутка времени может перейти

в стадию теплового взрыва. Полученные результаты позволили провести расчет температуры вспышки, описываемый в следующем параграфе.

3.4.2. Расчет температуры вспышки исследуемых веществ

В реальных условиях производства химических веществ необходимо учитывать теплоотвод системы. Постановка задачи о тепловом взрыве в условиях конвективного теплообмена [105] формулируется следующим образом. В аппарате идеального перемешивания находится система, способная к экзотермической химической реакции, скорость которой зависит от температуры по закону Аррениуса, теплообмен с окружающей средой происходит через стенку сосуда, на которую приходится весь перепад температур. Взрывоопасность аппарата, в котором протекает экзотермическая реакция и имеется возможность теплоотвода посредством конвекции, характеризуется критерием Н.Н. Семенова (Se), представляющим собой отношение характерного времени охлаждения к периоду индукции адиабатического теплового взрыва. Критерий Н.Н. Семенова можно рассчитать по уравнению (8)

$$Se = \frac{V d E Q A C_0 e^{-E/RT}}{S Nu \kappa R C_v T_*^2 C_0}, \quad (8)$$

где T_* – температура самовоспламенения (вспышки), К; E – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); V – объем сосуда, в котором происходит вспышка, м³; d – диаметр данного сосуда, м; S – площадь поверхности охлаждения сосуда, м²; A – предэкспоненциальный множитель, с⁻¹; Q – теплота реакции распада, Дж/г; Nu – критерий Нуссельта; κ – коэффициент температуропроводности, м²/с; C_v – теплоемкость при постоянном объеме, Дж/(г·К).

Возможность возникновения теплового взрыва определяется критическим значением критерия Н.Н. Семенова: $Se^*=1/e=0,368$.

Из выражения (8) с учетом критического значения Se^* можно перейти к дискретной формуле (9), и рассчитать критическую температуру самовоспламенения (вспышки):

$$T_* = \frac{E}{R \ln \frac{e V d A E Q}{S Nu \kappa R T_*^2 C_v}} \quad (9)$$

Формула 9 позволяет рассчитывать температуру вспышки для различных ВВ, используя кинетические параметры, значения критерия Нуссельта и значения теплофизических констант. В работе Б.Н. Кондрикова [103] приведены примеры расчета температуры вспышки для целого ряда взрывчатых веществ, хорошо согласующиеся с экспериментальными измерениями. Самое большое влияние на расчет температуры вспышки оказывают кинетические параметры реакции термораспада. Погрешность расчета значений температур вспышки составляла, как правило, менее 10 %.

Позже данный подход был реализован для азокрасителей [106] и лекарственных препаратов [43] – и также показал хорошее согласие с экспериментом. В обоих случаях в качестве теплоты реакции распада брали половину взрывчатого превращения при постоянном объеме ($Q = 0,5 \cdot Q_v$), исходя из двух предположений:

1. воспламенение является низкотемпературным процессом, реакция разложения протекает не полностью;
2. при постепенном нагревании термораспад проходит в конденсированной фазе, и состав продуктов распада отличается от состава продуктов взрывного разложения.

При расчете температур вспышки Красителя М, Красителя N2 и Бисазида ДЦГ по формуле (9) значения энергии активации E и предэкспоненциальный множитель A были взяты из параграфа 2.7. Величина Q принималась равной экспериментально измеренной теплоте первого этапа термолиза (Таблица 2.6). В расчете принимали для всех веществ теплоемкость $C_v = 1,26$ Дж/г; К, коэффициент температуропроводности $\kappa = 10^{-3}$ см²/с, диаметр пробирки в опыте d

=15 мм. В ходе эксперимента на установке ОТП вещества до вспышки не плавилась. В этом случае теплоотдача происходит за счет теплопроводности, и критерий Нуссельта принимали равным $Nu=5$ [8].

Расчет по формуле (9) проводился методом подбора через построение графика в программе РТС MathCad Prime 6.0.0.0. Для выполнения построения была написана небольшая программа, ее текст вместе с результатами подстановок для каждого вещества приведен в Приложении И. Программа задает температуру для расчета с шагом в один градус и находит расчетное значение, при котором разница между заданным и полученным значениями становится нулевой.

Построения, выполненные программой в ходе графического решения уравнения (9), как описано выше, приведены на рисунках 3.5–3.7. Полученные значения приведены в таблице 3.8. Расчетные значения температуры вспышки $t_{всп}$ сравниваются с полученными экспериментально на установке ОТП и в ходе термического анализа значениями температуры начала интенсивного экзотермического разложения ($t_{нир}$). Сходимость результатов расчета с экспериментальными данными хорошая, погрешность расчета составляет $\pm 6\%$.

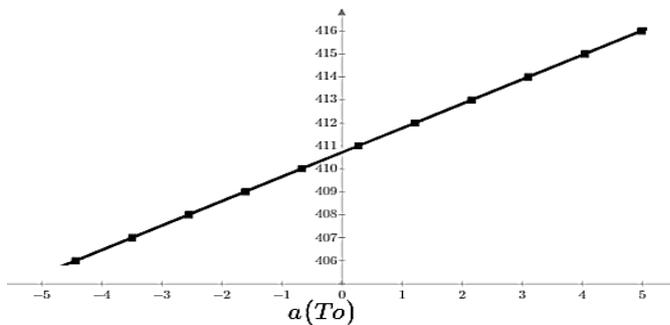


Рис. 3.5. Определение температуры вспышки Красителя М

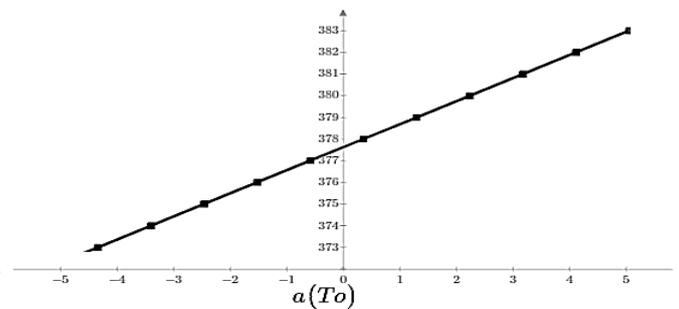


Рис. 3.6. Определение температуры вспышки Красителя N2

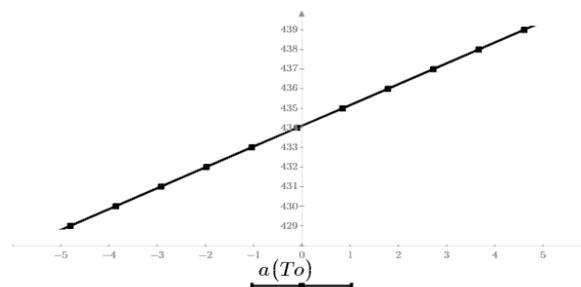


Рис. 3.7. Определение температуры вспышки Бисазид ДЦГ

Таблица 3.8. Сравнение результатов расчета температуры вспышки веществ с экспериментальными данными

Вещество	полученная экспериментально $t_{\text{нир}}, ^\circ\text{C}$		рассчитанная $t_{\text{всп}}, ^\circ\text{C}$
	ОТП	TG-DTA	
Краситель М	130	132	138
Краситель N2	95	118	95
Бисазид ДЦГ	145	130	151

На примере исследованных соединений показано, что для расчетной оценки такого важного показателя взрывоопасности, как температура вспышки вещества, применимы закономерности теории теплового взрыва.

3.5. Исследование веществ на чувствительность к механическим воздействиям

Представление о чувствительности веществ к механическим воздействиям позволяет наиболее полно обеспечить безопасность производства, в особенности при обращении на нем нестабильных, энергетически насыщенных веществ, веществ с explosifорными группами в составе, а также веществ, склонных к интенсивному экзотермическому разложению. Все вещества, представленные в данной работе, были изучены на чувствительность к механическому удару. Испытания проводились двумя методами – методом критических давлений [51] и методом определения частоты взрывов по ГОСТ 4545–88 [107]. Чертеж общего вида устройства для испытаний по методике ГОСТ представлен на Рисунке 3.8. Для метода критических давлений используется та же установка, но вместо муфты применяют кальку, поддон при этом не используется.

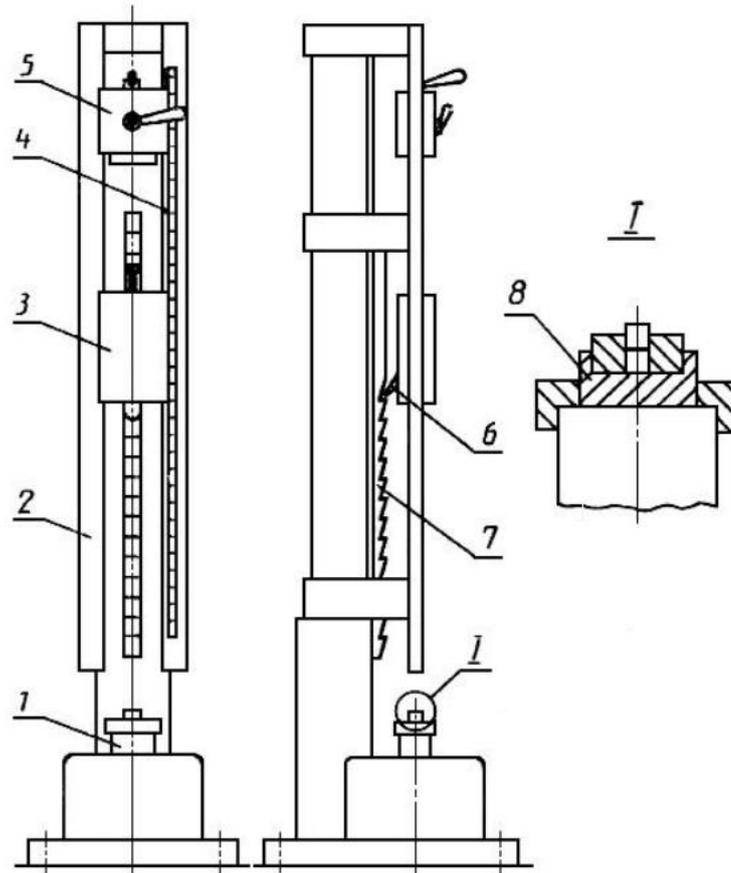


Рисунок 3.8. Схема копра. 1 – наковальня; 2 – колонна; 3 – груз; 4 – линейка; 5 – устройство для зацепления и сбрасывания груза; 6 – ограничитель движения; 7 – рейка зубчатая; 8 – роликовый прибор

Метод критических давлений оперирует данными измерения давления, снятыми непосредственно в момент удара. Чаще всего для получения данных показаний используют тензометрический датчик, который помещают между нижним роликом подготовленной пробы и наковальней копра. Датчик выполняется на основе стандартного цилиндрического шарикоподшипникового ролика (аналогичного применяемому в приборах №№ 1–3), на образующей поверхности которого намотана бифилярная катушка из константановой проволоки диаметром $20 \div 30$ мкм. После удара ролик растягивает проволоку за счет собственной деформации, соответственно, вырастает электрическое сопротивление и разность потенциалов на концах проводника. Удары средней мощности приводят к изменениям данных величин в пределах линейности

характеристик. Осциллограф регистрирует изменения напряжения, выдаваемого датчиком в зависимости от полученной нагрузки.

После обработки результатов возможно построение зависимости давления разрушения от толщины заряда. Критическая толщина ($h_{кр}$) и критическое давление ($P_{кр}$) наблюдаются в точках графика, которые характеризуют переход от простых разрушений заряда к взрывным разрушениям. Замечено, что уровень чувствительности ВВ к механическим воздействиям в среднем зависит от $P_{кр}$ (растет вместе с уменьшением данной величины [108]).

Критическое давление в данной методике для диапазона 0,5 – 5 м/с не зависит от скорости удара, что является важным преимуществом метода. Другое преимущество – практически полное отсутствие зависимости от диаметра роликов и механической жесткости системы нагружения копра. Ограничением метода является неприменимость для определения чувствительности материалов, испытывающих вязкое разрушение при ударе – из-за разности механизма разрушения, не допускающего тождественности критическим давлениям возбуждения взрыва.

В соответствии с методом критических давлений из исходного вещества под давлением 41,3 кгс/см² прессовались исследуемые образцы в виде дисков диаметром $2R = 10$ мм с различной толщиной $h = 0,01 \div 1,5$ мм. В качестве ударного инструмента применялся вертикальный копер с грузом массой 10 кг. Высота сбрасывания груза – 50 см. Спрессованные образцы находились в зазоре между торцами двух стальных цилиндрических роликов диаметром 10 мм (безмуфтовый вариант испытательного прибора со свободным истечением вещества). Снаряженная роликовая сборка вместе с тензодатчиком давления на третьем ролике, соосном с двумя другими, устанавливалась в основание копра. Механическая жесткость копровой системы нагружения составляла 0,33 МН/мм. Давление удара и сигнал от фотоприемника (германиевый фотодиод ФД–10Г с областью спектральной чувствительности 0,5 ÷ 1,75 мкм) о моменте возникновения взрыва в образце одновременно регистрировались на

двухканальном осциллографе PCS 500 с полосой пропускания 50 МГц и далее обрабатывались на персональном компьютере.

Для определения частоты взрывов по методике ГОСТ 4545–88 в прибор №2 помещалась навеска в 0,05 г вещества и груз массой 10 кг сбрасывался с высоты 250 мм, при этом фиксировалось наличие или отсутствие взрыва. Таким образом проводилось 25 испытаний. Частота взрывов вычисляется по Формуле 10.

$$X = \frac{n_1 \cdot 100 \%}{25}, \quad (10)$$

где n_1 – количество взрывов в ходе проведенных 25 испытаний.

Протоколы и результаты экспериментов методом критических давлений приведены в Приложении К, по методике ГОСТ 4545–88 – в Приложении Л.

На Рисунке 3.8 представлена типичная осциллограмма давления удара и сигнал фотодиода (нижний и верхний лучи соответственно) для удара по образцу Красителя М без взрыва, а также соответствующий вид роликов. На Рисунке 3.9 изображена осциллограмма удара с характерными признаками возбуждения взрыва на первом скеле (разрушении) образца.

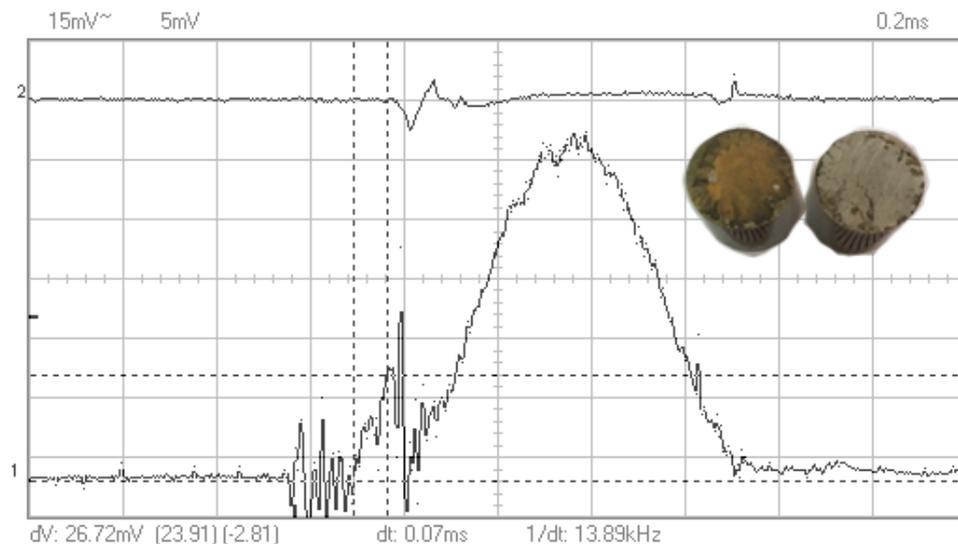


Рисунок 3.8. Осциллограмма давления удара по Красителю М без взрыва и вид роликов после удара

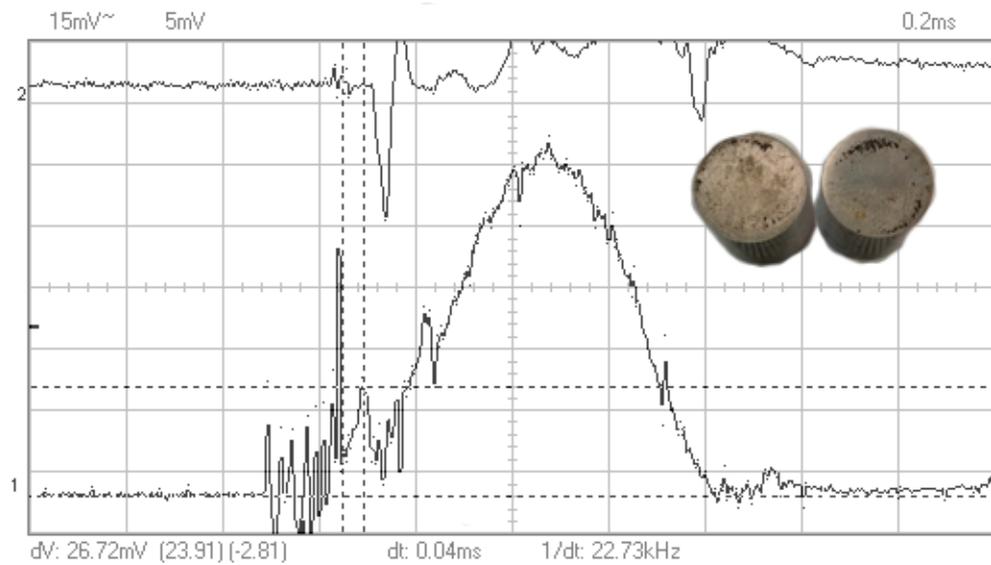


Рисунок 3.9. Осциллограмма давления удара по Красителю М со взрывом и вид роликов после удара

На Рисунке 3.10 представлена типичная осциллограмма давления удара и сигнал фотодиода для удара по образцу Продукта 451 без взрыва, а также соответствующий вид роликов. На Рисунке 3.11 изображена осциллограмма удара с характерными признаками возбуждения взрыва на первом сколе образца Продукта 451.

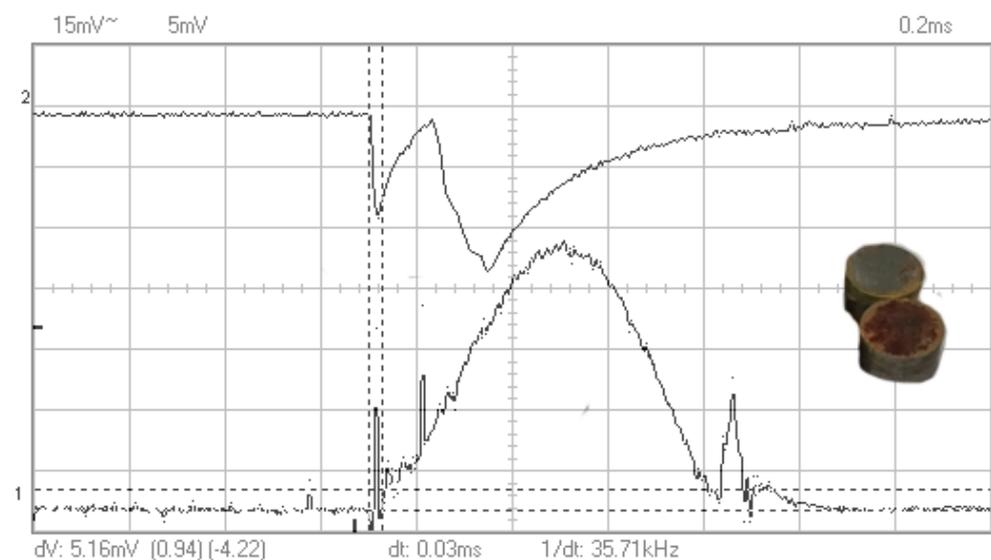


Рисунок 3.10. Осциллограмма давления удара по Продукту 451 без взрыва и вид роликов после удара

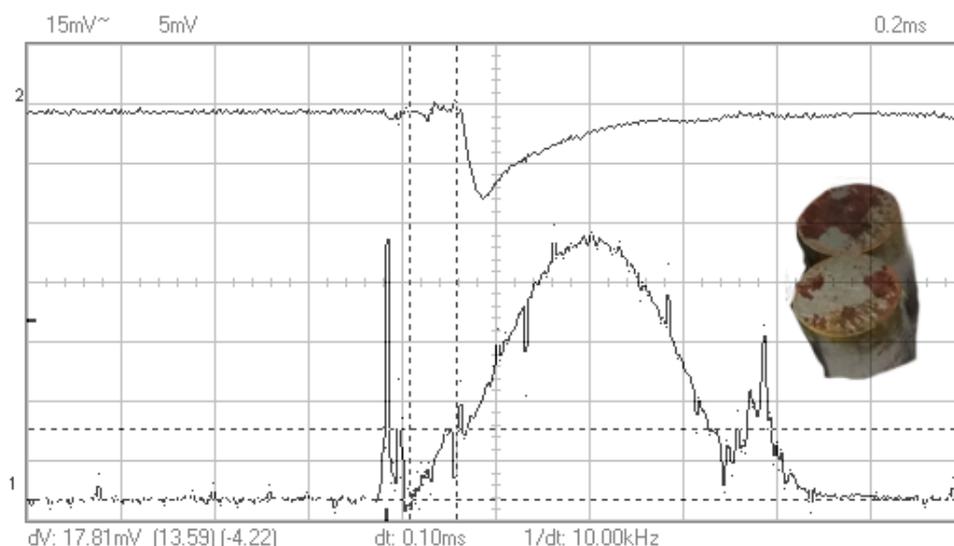


Рисунок 3.11. Осциллограмма давления удара по Продукту 451 со взрывом и вид роликов после удара

Критические параметры для Продукта 451 получить не удалось, поскольку вещество оказалось крайне чувствительным к механическому воздействию, разлагаясь уже в процессе запрессовки под давлением $41,3 \text{ кгс/см}^2$. Запрессовка при четырехкратном снижении давления также приводила к разложению образца, хотя и менее полному. Влияние давления прессования образцов на их критические параметры на данный момент не изучено, в связи с чем нахождение критических параметров для исследуемых образцов при меньших давлениях прессования не проводилось.

На Рисунке 3.12 представлена типичная осциллограмма давления удара и сигнал фотодиода для удара по образцу Бисазида ДЦГ без взрыва, а также соответствующий вид роликов. На Рисунке 3.13 изображена осциллограмма удара с характерными признаками возбуждения взрыва на первом сколе данного образца.

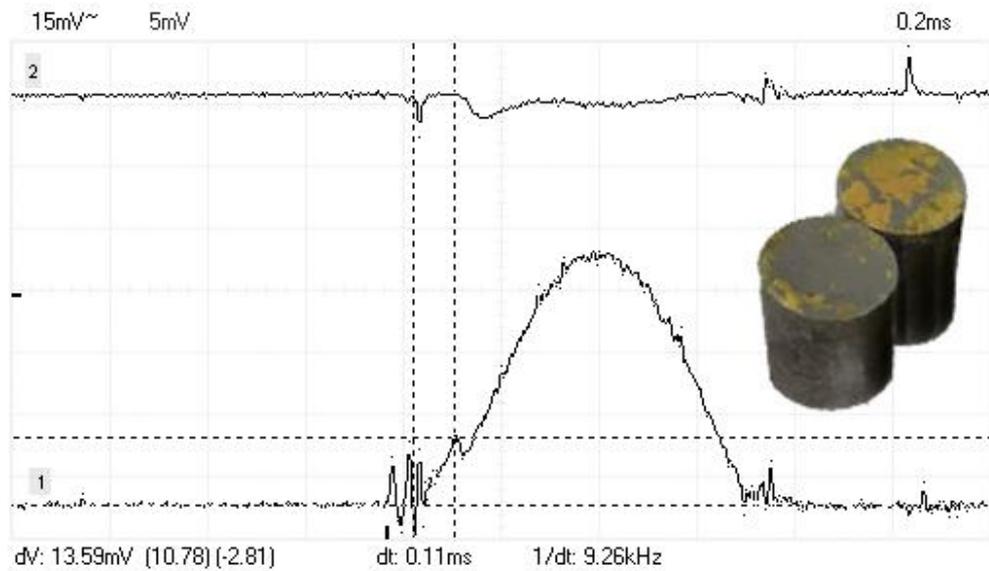


Рисунок 3.12. Осциллограмма давления удара по Бисазиду ДЦГ без взрыва
и вид роликов после удара

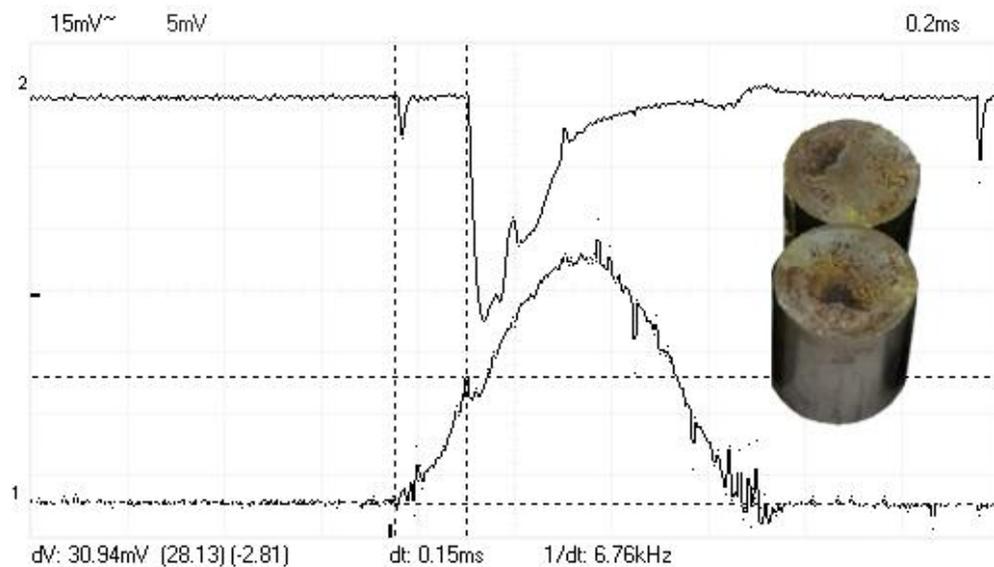


Рисунок 3.13. Осциллограмма давления удара по Бисазиду ДЦГ со взрывом
и вид роликов после удара

Краситель N2 и Продукт 27В чувствительности к удару не показали. Типичные осциллограммы давления удара и сигналы фотодиода для удара по данным образцам приведены на Рисунках 3.14 и 3.15 соответственно. Фотографирование роликов не осуществлялось в связи с отсутствием преобразований в образцах после удара.

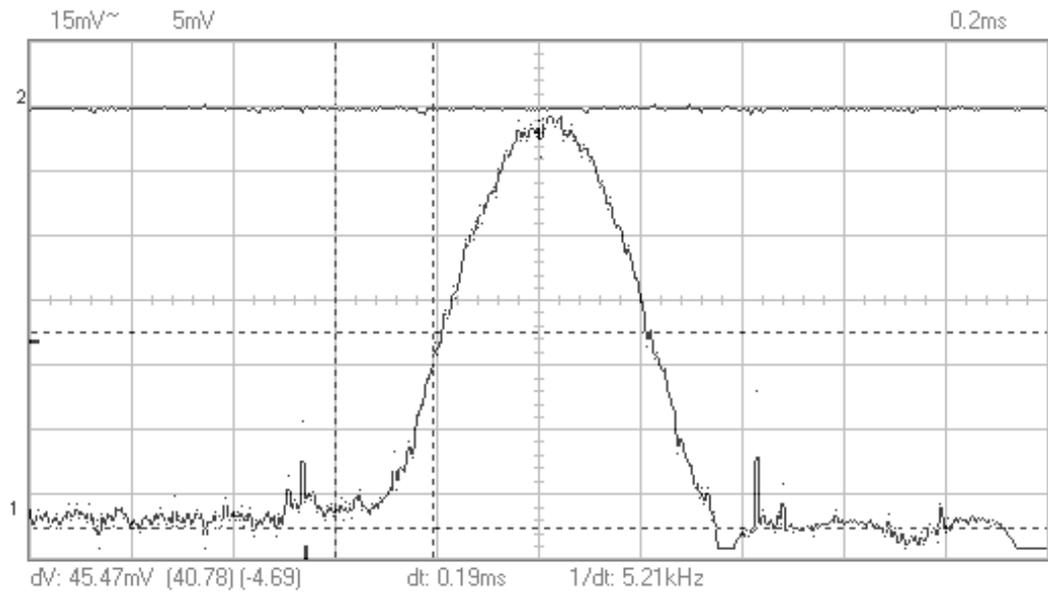


Рисунок 3.14. Осциллограмма давления удара по Красителю N2 без взрыва

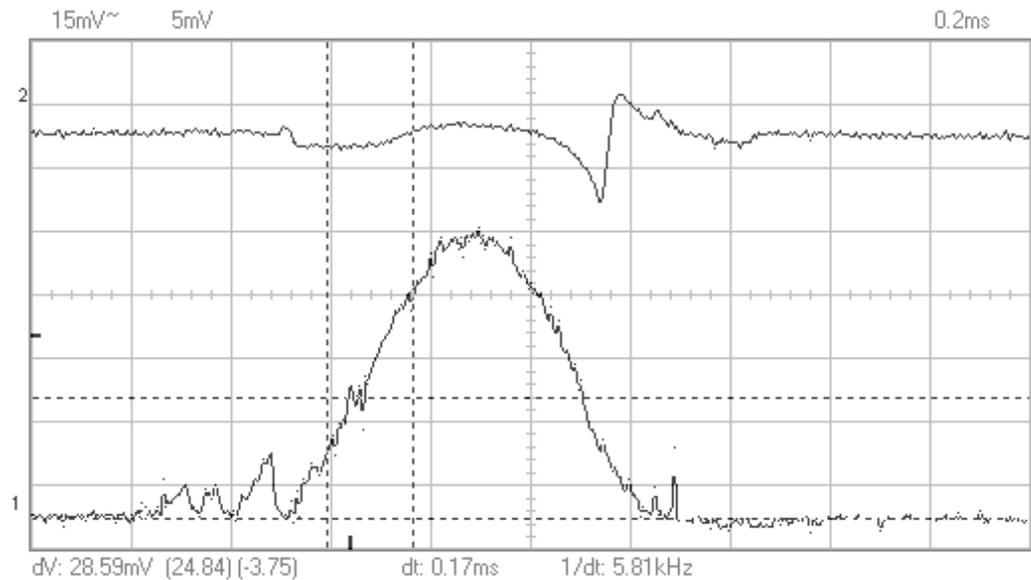


Рисунок 3.15. Осциллограмма давления удара по Красителю 27В без взрыва

С использованием гиперболической связи ($P_0 h_0$) в виде $P_0 = \sigma_0(1+0,358R/h_0)$ была определена средняя прочность образцов на сжатие при ударе $\sigma_{пр}$. Это стало возможным благодаря выполнению построения зависимости давления разрушения от толщины заряда. Точки на графиках $P_0(h_0)$, в которых отмечены переходы от разрушений со взрывом на первом сколе, к разрушениям со взрывом при последующих сколах, или простым разрушениям, называют критическими ($P_{кр}$, $h_{кр}$). Данные зависимости приведены на Рисунке 3.16, где синими точками обозначены взрывы на первом сколе, а оранжевыми – их отсутствие.

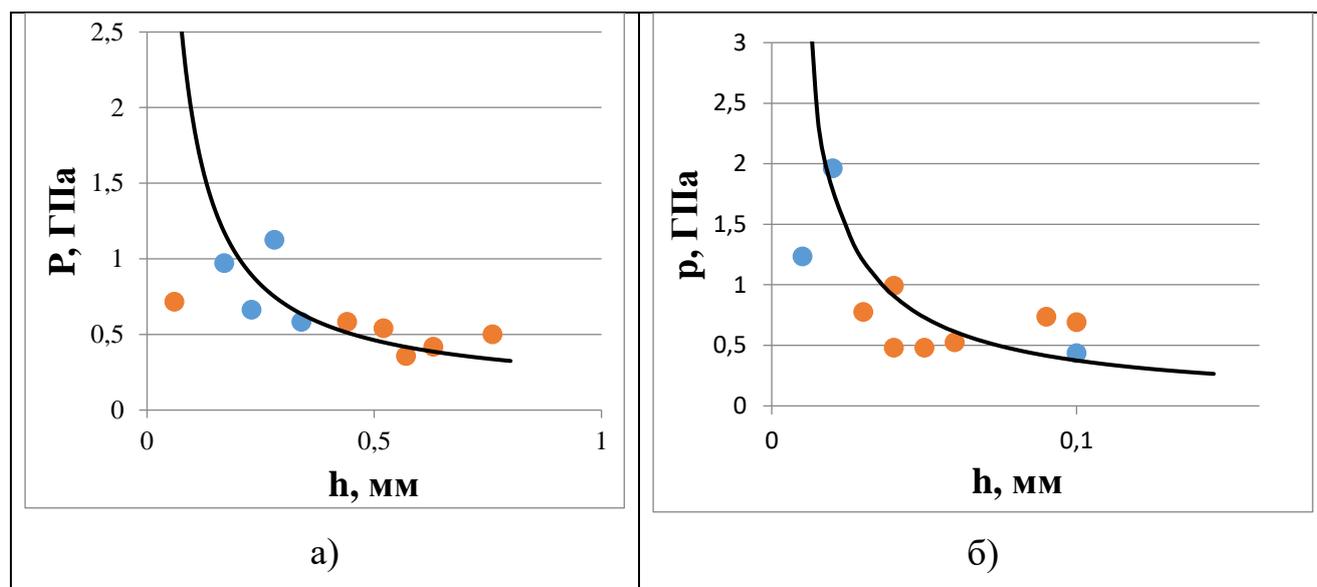


Рисунок 3.16. Зависимости давлений разрушений образцов от h_0 :

а) Краситель М, б) Бисазид ДЦГ

Частота взрывов по ГОСТ 4545–88 для веществ рассчитывалась по Формуле 10 и составила для Красителя М – 8 % и Продукта 451 – 24 %. Краситель N2, Продукт 27В и Бисазид ДЦГ не показали чувствительности к удару.

Критические параметры инициирования и частота взрывов исследованных веществ представлены в Таблице 3.9.

Таблица 3.9. Критические параметры инициирования исследованных веществ

Вещество	$\sigma_{пр}$, МПа	$P_{кр}$, ГПа	$h_{кр}$, мм	Частота взрывов, %
Краситель М	100	0,59	0,39	8
Краситель N2	к удару не чувствителен			
Продукт 27В	к удару не чувствителен			
Продукт 451	не определено			24
Бисазид ДЦГ	18	0,38	0,10	0

Чувствительность к механическим воздействиям традиционно связывается с присутствием в структуре вещества взрывоопасных групп, что наблюдается для исследуемых соединений. Однако в ходе сравнения полученных результатов возникает вопрос о диаметрально противоположной реакции на механическое воздействие при относительно схожей структуре для Красителя М и Красителя

N2. Краситель М имеет критические параметры инициирования и при испытаниях на частоту дает взрыв в 8 % случаев, тогда как у Красителя N2 чувствительность к механическому воздействию не обнаруживается. Объяснение подобного поведения, по всей видимости, может быть связано с традиционно большей активностью соединений с электронодонорными группами [35], проявляющейся, в том числе, и в виде повышенной чувствительности к механическим воздействиям веществ, имеющих в структуре Na [109]. Аналогичное повышение чувствительности к механическому воздействию вещества с Na в структуре отмечено в работе [43].

Второй обращающий на себя внимание момент – различная чувствительность к удару конечных выпускных форм, Продукта 27В и Продукта 451. Последний показывает настолько высокую чувствительность, что становится невозможно осуществить пробоподготовку для метода критических давлений – разложение происходит даже не при ударе, а при сдавливании. Продукт 27В, в свою очередь, не показывает чувствительности к механическому воздействию. Здесь, вероятно, имеет смысл рассуждать о способности полимеров и олигомеров проявлять большую стойкость к ударным нагрузкам, чем мономеры – существует ряд работ, в которых это показано, в частности, и для таких эпоксидно-фенольных основ, как у Продукта 27В [110]. Более глубокое изучение этого вопроса представляет интерес, но выходит за рамки данной работы.

Наличие чувствительности к удару повышает опасность обращения веществ в промышленности.

Заключение и выводы

В настоящей диссертационной работе на основе ряда экспериментальных и расчетных данных определен широкий спектр пожаровзрывоопасных свойств ряда новых твердых порошкообразных органических соединений с эксплозифорными группами, определена их термическая и механическая стабильность, получены данные термического анализа и рассчитаны кинетические параметры начальной стадии термического разложения. Все результаты получены впервые.

При исследовании веществ методом дифференциального термического анализа с термогравиметрией (TG-DТА) было обнаружено, что все вещества обладают склонностью к интенсивному экзотермическому разложению при относительно низких температурах, причем процесс сопровождается интенсивной потерей массы. Сочетание этих двух факторов позволяет говорить о взрывоподобном протекании процесса разложения. В ходе анализа характерный вид экзотермического пика на кривой DТА в зависимости от атмосферы экспериментальной зоны (окислительной или инертной) значительно не менялся. У Красителей М и N₂ при малых скоростях нагрева в окислительной и инертной атмосферах на начальном этапе разложения совпадает потеря массы по кривой TG, что позволяет говорить именно о термическом разложении. При малых скоростях нагрева у образцов имеется большой запас времени на отдачу тепла из реагирующей системы в окружающую среду, следовательно, температура образца повышается незначительно и реакции термоокисления не происходят. Характер и величина потери массы в инертной атмосфере на начальном этапе разложения позволили выдвинуть предположение о механизме протекания первого этапа термолиза. Данное предположение получило развитие и подтверждение в ходе дальнейших экспериментов – в частности, в ходе анализа данных ИК-спектроскопии твердых продуктов термолиза. Исходя из полученных данных, первый этап термолиза связали с отщеплением чистого газообразного азота из цельной структуры молекулы в ходе разрыва поляризованной двойной связи

между углеродом и азотом в фрагменте молекулы $-C=N^+=N^-$. Выделение чистого азота из химических соединений в результате разрыва нестабильных связей классическая научная литература описывает как быстропротекающий и крайне экзотермический процесс.

Полученные в ходе термического анализа кинетические параметры начальной стадии разложения веществ подчеркивают заключение о их низкой термической стабильности. Наименьшую стабильность показали полупродукты производства фоторезистов, чьи кинетические параметры вплотную приближаются к пограничным значениям стабильности веществ, встречающимся в специальной литературе.

Таким образом можно сделать заключение о том, что при ведении технологических процессов с участием нафтохинондиазидов, должен осуществляться пристальный температурный контроль.

Применение стандартных методик исследования параметров пожаровзрывоопасности аэрогелей и аэровзвесей для порошкообразных веществ показало повышенную опасность исследованных образцов. Все вещества оказались горючими и легковоспламеняемыми. Наибольшую опасность показали полупродукты производства фоторезистов, а также негативный фоторезист – в ходе испытания на установке ОТП было получено дополнительное подтверждение данных термического анализа о взрывоподобном протекании процесса термического разложения. Указанные вещества продемонстрировали взрывоопасность и пожароопасность аэровзвесей.

Позитивные фоторезисты показали сравнительно высокие температуры воспламенения и самовоспламенения (> 500 °C). Данный факт может получить объяснение, если обратиться к результатам TG-DTA анализа. Начальный этап термолиза, связанный с отрывом молекулярного азота, протекает у обоих фоторезистов в диапазоне $120 - 130$ °C. На данном этапе в газообразном состоянии выделяется только азот, он негорюч и не может обеспечить воспламенение образцов. Образующиеся продукты разложения, по-видимому, достаточно термостойки и дальнейший процесс разложения идет у обоих веществ

одинаково: вплоть до достижения температур 300 – 350 °С потеря массы, наблюдаемая по кривой TG, незначительна. Можно сделать заключение, что и количество испускаемых образцами потенциально горючих паров на данном этапе также незначительно, и его недостаточно для воспламенения образцов. С дальнейшим ростом температуры интенсифицируется потеря массы и выделение паров, и вещества в конечном итоге самовоспламеняются.

Также было обнаружено, что взрывобезопасны готовые нафтохинондиазидные фоторезисты пожаровзрывобезопасны. Данный факт, по-видимому, следует связывать с большими молекулярными массами конечных продуктов (> 1000 г/моль) и большим количеством инертных элементов в структуре веществ (> 40 %).

Проведенные расчеты энтальпий образования в газовой фазе подчеркнули сложность (вплоть до невозможности) применения ручных аддитивных методов, а также низкую корреляцию в семиэмпирических расчетах при использовании не параметрических операторов полной энергии системы для всех изученных систем, количество атомов в которых превышало 100. Тем не менее, энтальпии образования в газовой фазе, а затем и в твердой фазе (через фазовые переходы), были вычислены для всех изученных соединений. Также по закону Гесса были рассчитаны теплоты сгорания. Достоверность расчета проверена методом Коновалова-Хандрика.

В работе показана возможность расчета параметров горения и взрыва для веществ, имеющих эксплозифорные группы и проявляющих склонность к интенсивному экзотермическому превращению путем использования закономерностей теории, применимой для классических взрывчатых веществ. Результаты термодинамического расчета в программе Real для таких веществ применены в решении трансцендентного уравнения, являющегося следствием решения задачи о тепловом взрыве через критерий Семенова. Рассчитанные таким образом температуры вспышки показали хорошую сходимость с полученными в ходе экспериментов на дериватографе и установке ОТП.

В ходе тензометрических испытаний три образца (Краситель М, Продукт 451 и Бисазид ДЦГ) обнаружили чувствительность к удару, причем Продукт 451 показал повышенную чувствительность, разложившись уже на стадии пробоподготовки. Чувствительность образцов можно объяснить тепловыми вспышками вследствие быстрой (за миллисекунды) накачки энергии из системы нагружения копра в разрушающиеся образцы. Под действием сил инерции данная энергия вначале аккумулируется в образце, стимулируя протекание в нем физических или химических превращений, а затем расходуется на радиальный разброс продуктов разрушения совместно с газовыми и конденсированными продуктами реакции.

Поставленные в работе задачи, в особенности касающиеся расчетов, для своего решения требовали дополнительных данных, получение которых также можно отметить, как результат. В ходе вспомогательных исследований удалось получить ряд ранее не опубликованных физико-химических величин для изученных соединений, в частности, плотность для всех веществ. Также для решения основных задач, поставленных в работе, дополнительно были рассчитаны температуры кипения и плавления всех соединений.

В качестве рекомендаций по применению результатов диссертации предполагается использовать впервые определенные показатели пожаровзрывоопасности и другие результаты исследований для создания новых и корректировки уже существующих технологических регламентов и технических условий производства соединений. Предполагается возможность выполнения как первоначального, так и уточняющего категорирования промышленных зданий по пожаровзрывоопасности и технологических блоков по категориям взрывоопасности. Полученные результаты могут быть полезны для создания безопасных режимов эксплуатации оборудования на всех стадиях технологического процесса. С производства был получен акт внедрения результатов работы (см. Приложение М).

Перспективы дальнейшей разработки темы состоят:

- в исследовании других нафтохинондиазидов (в основном это конечные выпускные формы фоторезистов) с целью установления закономерностей влияния составов смесей и строения молекул (присоединенные фотополимерные основы) на пожаровзрывоопасные свойства;
- в изучении процесса фотолитического разложения нафтохинондиазидов – экзотермического процесса, потенциально представляющего опасность.

По выполненной работе можно сделать следующие **выводы**:

1. С применением стандартных методик исследования определены параметры пожаровзрывоопасности аэрогелей и аэровзвесей пяти порошкообразных веществ. Установлено, что все вещества являются горючими и легковоспламеняемыми. Показано, что аэрозоль Бисазида ДЦГ взрывоопасен (II класс опасности), пылевоздушные смеси Красителей М и N2 – пожароопасны (III класс опасности), аэрозоли Продуктов 27В и 451 – пожаровзрывобезопасны.
2. При помощи программы МОРАС квантовыми полуэмпирическими методами расчета получены энтальпии образования в газовой фазе для пяти веществ. С учетом энтальпий фазовых переходов рассчитаны их энтальпии образования в твердой фазе. По закону Гесса рассчитаны теплоты сгорания для пяти соединений. Корректность выполнения расчетов по закону Гесса подтверждена расчетами по методике Коновалова-Хандрика.
3. Методом дифференциального термического анализа установлено, что интенсивное термическое разложение нафтохинондиазидных соединений начинается при 118 – 132 оС, сопровождается выделением тепла в количестве 487 – 723 кДж/кг и потерей массы до 81 %. Бисазид ДЦГ начинает интенсивно разлагаться при температуре 130 оС, с выделением тепла в количестве 742 кДж/кг, с потерей 37 % массы.
4. Методами Киссинджера и Озава-Флина-Уолла впервые определены кинетические параметры начальной стадии термического разложения для пяти

веществ. Полученные значения ЕА для нафтохинондиазидов находятся в диапазоне 102,9 – 194,4 кДж/моль, диапазон значений $\log A = 11,2 - 22,4$. Кинетические параметры Бисазида ДЦГ: $E_A = 101,7$ кДж/моль, $\log A = 10,4$. Все вещества термически нестабильны.

5. Установлено, что первичной стадией термического распада для Красителей М и N2, Продуктов 27В и 451, а также Бисазида ДЦГ является гомолитический разрыв связи С–N с выделением молекулярного азота, на что указывают результаты ИК-спектроскопии твердых продуктов термолиза, а также равенство значений первичной потери массы при нагревании веществ и процентного содержания азота в структуре вещества.

6. С использованием методов критических давлений и ГОСТ 4545–88 показано, что Краситель М, Продукт 451 и Бисазид ДЦГ чувствительны к удару, причем чувствительность Бисазида ДЦГ проявляется уже на стадии пробоподготовки.

7. Проведен термодинамический расчет параметров горения веществ с использованием программы Real. Для веществ получены значения теплоты горения в интервале 2,1 – 3,2 МДж/кг.

8. Для Красителей М и N2, а также Бисазида ДЦГ проведен расчет параметров теплового взрыва с использованием кинетических параметров и теплот реакций разложения, полученных из экспериментов. Результаты расчета критической температуры самовоспламенения (вспышки) согласуются с экспериментальными данными, полученными различными методами.

9. Результаты исследований переданы в ФГУП «ГНЦ «НИОПиК» – для внесения в технологические регламенты и технические условия производства, установления и уточнения категорий промышленных зданий по пожаровзрывоопасности, категорий взрывоопасности технологических блоков, а также для создания безопасных режимов эксплуатации оборудования на всех стадиях технологического процесса. Получен акт внедрения.

Список литературы

1. Рудая Л.И. Способ получения термостойкого позитивного фоторезиста / Рудая Л.И., Шаманин В.В., Лебедева Г.К., Климова Н.В., Большаков М.Н. – 2008. – с.1–6.
2. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 31 октября 2015 г. № 2217-р // – 2015.
3. Динабург М.С. Светочувствительные диазосоединения и их применение / М. С. Динабург – Ленинград: Ленинградское отделение издательства “Химия,” 1964. – 256 с.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами – Москва: Издательство иностранной литературы, 1963. – 590 с.
5. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Л. Беллами – Москва: Издательство “Мир,” 1971. – 321 с.
6. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б. Н. Тарасевич – Москва: МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, 2012. – 55 с.
7. Скопенко В.В. Светочувствительные диазонафтолы / В. В. Скопенко, В. А. Калибабчук – Киев: Выща школа, 1988. – 200 с.
8. Боков Ю.С. Фото-, электроно- и рентгенорезисты / Ю. С. Боков – Москва: Радио и связь, 1982. – 136 с.
9. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. Часть I. / Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. – Москва: Ассоциация “Пожнаука”, 2004. Вып. 2-е изд., – 713 с.
10. Козак Г.Д. Экспериментальные методы исследования безопасности экзотермических реакций: учеб. пособие / Г. Д. Козак, В. М. Райкова, С. В. Казакова, Е. И. Алешкина – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. – 60 с.
11. Duncan Q M. C. Thermal Ananisis of Pharmaceuticals / M. C. Duncan Q, M. Reading, 2007, – 416 с.
12. Sovizi M.R. Thermal behavior of drugs : Investigation on decomposition kinetic of

- naproxen and celecoxib / Sovizi M.R. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* – 2010. – Т. 102 – № 1. – с. 285–289.
13. Al-Harbi L.M. Thermal Decomposition of Some Cardiovascular Drugs (Telmisartane, Cilazapril and Terazosin HCL) / Al-Harbi L.M., El-Mossalamy E.H., Obaid A.Y., EL-RIES M.A. // *American Journal of Analytical Chemistry* – 2013. – Т. 04 – № 07 – С. 337–342.
14. Wassel A.A. Thermal Stability of Some Anti-Inflammatory Pharmaceutical Drugs and Determination Of Purity Using (DSC) / Wassel A.A. // *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research* – 2018. – Т. 3 – № 4 – С. 1–5.
15. Эпштейн Н.А. О методах экспериментального определения и прогнозирования способности веществ и смесей к экзотермическому разложению и опасному саморазогреву / Эпштейн Н.А. // *Пожаровзрывобезопасность* – 1996. – Т. 2 – С.3–7.
16. Chervin S. Testing strategy for classifying self-heating substances for transport of dangerous goods / Chervin S., Bodman G.T. // *Journal of Hazardous Materials* – 2004. – Т. 115 – С.107–110.
17. Васин А.Я. О методике определения температуры начала интенсивного термического разложения твердых веществ и материалов / Васин А.Я., Маринина Л.К., Аносова Е.Б. // *Пожарная безопасность* – 2006. – Т. 6 – С.11–14.
18. Васин А.Я. Определение температуры начала экзотермического разложения порошкообразных веществ с помощью дифференциально-термического анализа / Васин А.Я., Аносова Е.Б. // *Успехи в химии и химической технологии* – 2006. – Т. XX – № 4 – С.19–22.
19. Muravyev N. V. Kinetic analysis of overlapping multistep thermal decomposition comprising exothermic and endothermic processes: Thermolysis of ammonium dinitramide / Muravyev N. V., Koga N., Meerov D.B., Pivkina A.N. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2017. – Т. 19 – № 4 – С.3254–3264.
20. Dirion J.L. Kinetic parameter estimation from TGA: Optimal design of TGA experiments / Dirion J.L., Reverte C., Cabassud M. // *Chemical Engineering Research and Design* – 2008. – Т. 86 – № 6 – С.618–625.

21. Yunqing H. Theoretical Study of Thermal Pollution / Yunqing H. // Theses and Dissertations--Mechanical Engineering – 2014. – Т. 12 – № 1.
22. Pérez-Maqueda L.A. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., Vyazovkin S., Burnham A.K., Sbirrazzuoli N., Criado J.M. // *Thermochimica Acta* – 2011. – Т. 520 – № 1–2 – С.1–19.
23. Galwey A.K. A Theoretical Justification for the Application of the Arrhenius Equation to Kinetics of Solid State Reactions (Mainly Ionic Crystals) / Galwey A.K., Brown M.E. // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* – 2006. – Т. 450 – № 1940 – С.501–512.
24. Мощенский Ю.В. Быстродействующий термоанализатор для исследования процессов разложения энергонасыщенных материалов / Мощенский Ю.В., Беззубикова О.В., Лаптев Н.И., И.А. А. // *Вестник Казанского технологического университета* – 2012. – Т. 15 – № 16 – С.133–135.
25. Tou J.C. A cradle-glass ampoule sample container for differential scanning calorimetric analysis / Tou J.C., Whiting L.F. // *Thermochimica Acta* – 1980. – Т. 42 – № 1 – С.21–34.
26. Овербергер Ч.Д. Органические соединения со связями азот–азот / Ч. Д. Овербергер, Ж.-П. Ансельм, Д. Г. Ломбардино – Ленинград: Изд-во “Химия,” 1970.– 128с.
27. Беднарж Б. Светочувствительные полимерные материалы / Б. Беднарж, А. В. Ельцов, Я. Заховал, Я. Краличек, Т. А. Юрре / под ред. А.В. Ельцов. – – Ленинград: Химия, 1985.– 296 с. ил.с.
28. Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда / Н. Доналдсон – Москва: Госхимиздат, 1963.– 656с.
29. Баум Ф.А. Физика взрыва / Ф. А. Баум, К. П. Станюкович, Б. И. Шехтер – Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959.– 800с.
30. Калибачук В.А. Спектры ядерного магнитного резонанса ^{13}C о-нафтохионндиазидов / Калибачук В.А., Дидковский В.Е. // *Журнал физической*

химии – 1981. – Т. 55 – № 8 – С.2161–2163.

31. Фодиман З.И. Светочувствительные полимерные материалы / Фодиман З.И., Левин Э.С., Хмельницкая Е.Ю. // Электрохимия – 1972. – Т. 8 – С.1437–1446.
32. Шарнин Г.П. Химия энергоемких соединений. Кн. 2. N-, O-нитросоединения, фуроксаны, фуразаны, азиды, diazosоединения / Г. П. Шарнин, И. Ф. Фаляхов, Л. М. Юсупова, О. А. Ларионова – Казань: КНИТУ, 2011.– 376с.
33. Коган И.М. Химия красителей / И. М. Коган – Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1956.– 696с.
34. Бородкин В.Ф. Химия красителей / В. Ф. Бородкин – Москва: Химия, 1981.– 248с.
35. Беккер Г.О. Введение в фотохимию органических соединений / Г. О. Беккер – Ленинград: Химия, 1976.– 384с.
36. НПБ 23-2001. Пожарная опасность технологических сред. Номенклатура показателей // – 2001.
37. Международные карты химической безопасности (ICSC) [Электронный ресурс]. URL: https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.listCards3?p_lang=ru.
38. Полетаев Н.Л. Расчетно-экспериментальная оценка максимального размера частиц взрывоопасной монодисперсной аэрозвеси / Полетаев Н.Л. // Пожаровзрывобезопасность – 2014. – Т. 23 – № 9 – С.15–26.
39. Шустров Н.И. Оценка пожаровзрывоопасных свойств аэрогелей соединений стероидной структуры / Шустров Н.И., Агудов В.И., Чмыга О.Н. // Хим.-фарм. журнал – 1980. – № 10.
40. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. Руководство / – Москва: ВНИИПО, 2002.– 77с.
41. Гарманов В.А. Влияние адгезии на НКПВ некоторых лекарственных препаратов / Гарманов В.А., Губанов А.И., Шустров Н.И., Яшин В.Я. // Хим.-фарм. журнал – 1978. – № 8.
42. Новикова Л.В. Определение нижнего концентрационного предела и температуры самовоспламенения аэрозвесей методом термогравиметрии , 1985. – 73–74с.

43. Гаджиев Г.Г. Пожаровзрывоопасность некоторых органических соединений с explosиформными группами: дис. кандидата технических наук: 05.17.07 / Г. Г. Гаджиев – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017.– 163с.
44. Платонова С.А. Изучение флегматизирующего действия инертных элементов в структуре вещества на горение пылей / Платонова С.А., Шушпанов А.Н., Гаджиев Г.Г., Васин А.Я. // Сборник материалов XXVII Международной научно-практической конференции «Предупреждение. Спасение. Помощь» – 2017. – С.81–84.
45. Калач А.В. Прогнозирование пожароопасных свойств антрахиноновых красителей с применением дескрипторов / Калач А.В., Сорокина Ю.Н., Черникова Т.В. // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов – 2015. – Т. 24 – № 6 – С.23–28.
46. Новикова Л.В. Взрыво- и пожароопасные свойства некоторых производных антрахинонов Москва: НИИТЭХИМ, 1973. – 36–41с.
47. Clouthier M.P. Dust explosions: Safety measures , 2019. – 193–228с.
48. Taveau J. Application of Dust Explosion Protection Systems / Taveau J. // Procedia Engineering – 2014. – Т. 84 – С.297–305.
49. Eckhoff R.K. Dust Explosion Prevention and Mitigation, Status and Developments in Basic Knowledge and in Practical Application / Eckhoff R.K. // International Journal of Chemical Engineering – 2009. – Т. 2009 – С.1–12.
50. Дубовик А.В. Методология исследования чувствительности энергоемких материалов к механическим воздействиям / А. В. Дубовик – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007.– 44с.
51. Дубовик А.В. Чувствительность твердых взрывчатых систем к удару / А. В. Дубовик – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011.– 276с.
52. Холево Н.А. К вопросу о возбуждении взрыва при деформации заряда взрывчатого вещества (ВВ) / Холево Н.А. // Физика взрыва – 1955. – Т. 3 – С.16–32.
53. Васин А.Я. Взаимосвязь химического строения и пожаровзрывоопасности органических красителей, лекарственных средств и их аэрозольных систем: дис. доктор

- технических наук: 05.17.07 / Васин А.Я. – 2008.
54. Боуден Ф. Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах / Ф. Боуден, А. Иоффе – , 1955.– 120с.
55. Гармашева Н.В. Молекулярное строение и чувствительность к удару гетероциклических нитросоединений / Гармашева Н.В., Лобойко Б.Г., Филин В.П., Литвинов Б.В. // Экстремальные процессы и состояния: Труды 5 Забабахинских научных чтений – 1998. – С.172.
56. Рид Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Д. Праусниц, Т. Шервуд / под ред. Б.И. Соколов. – – Ленинград: Ленинградское отделение издательства “Химия,” 1982. Вып. 3-е издани– 592с.
57. Benson S.W. Bond energies / Benson S.W. // Journal of Chemical Education – 1965. – № 42 – С.502–518.
58. Пальм В.А. Введение в теоретическую органическую химию / В. А. Пальм – Москва: Высшая школа, 1974.– 447с.
59. Адамян В.Л. Теория горения и взрыва: учебное пособие для вузов / В. Л. Адамян – Санкт-Петербург: Издательство “Лань,” 2021.– 116с.
60. Stewart Computational Chemistry, MOPAC2016 // – 2016.
61. Lewars E.G. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics / E. G. Lewars – Peterborough Ontario: Springer Science & Business Media, 2010.– 664с.
62. Katkova E. V. Accuracy comparison of several common implicit solvent models and their implementations in the context of protein-ligand binding / Katkova E. V., Onufriev A. V., Aguilar B., Sulimov V.B. // Journal of Molecular Graphics and Modelling – 2017. – Т. 72 – С.70–80.
63. Elioff M.S. Calculating Heat of Formation Values of Energetic Compounds: A Comparative Study / Elioff M.S., Hoy J., Bumpus J.A. // Advances in Physical Chemistry – 2016. – Т. 2016.
64. Dewar M.J.S. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. / Dewar M.J.S., Thiel W. // Journal of the American Chemical Society – 1977. – Т. 99 – С.4899–4907.

65. Thiel W. Extension of MNDO to d orbitals: parameters and results for silicon / Thiel W., Voityuk A.A. // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* – 1994. – Т. 313 – № 1 – С.141–154.
66. Dewar M.J.S. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model / Dewar M.J.S., Zebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // *Journal of the American Chemical Society* – 1985. – Т. 107 – № 13 – С.3902–3909.
67. Lima N.B.D. RM1 semiempirical model: Chemistry, pharmaceutical research, molecular biology and materials science / Lima N.B.D., Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M. // *Journal of the Brazilian Chemical Society* – 2019. – Т. 30 – № 4 – С.683–716.
68. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method / Stewart J.J.P. // *Journal of Computational Chemistry* – 1989. – Т. 10 – № 2 – С.209–220.
69. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements / Stewart J.J.P. // *Journal of Molecular Modeling* – 2007. – Т. 13 – № 12 – С.1173–1213.
70. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters / Stewart J.J.P. // *Journal of Molecular Modeling* – 2013. – Т. 19 – № 1 – С.1–32.
71. Морачевский А.Г. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета) / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков – Санкт-Петербург: Химия, 1996. Вып. 2-е издани– 312 с.с.
72. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. - Москва: Химия, 1979, 416 с. / В. Т. Монахов – Москва: Химия, 1979.– 416с.
73. Косинцев В.И. Основы проектирования химических производств: Учебник для вузов / В. И. Косинцев, А. И. Михайличенко, Н. С. Крашенинникова, В. М. Миронов, В. М. Сутягин – Москва: ИКЦ “Академкнига,” 2010.– 371с.
74. Пригожин И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди – Москва: Мир, 2002.–

461с.

75. ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения (с Изменением N 1) // – 1989.
76. Charmas B. Characterization of Multimodal Silicas Using TG/DTG/DTA, Q-TG, and DSC Methods / Charmas B., Kucio K., Sydoruk V., Khalameida S., Zięzio M., Nowicka A. // *Colloids and Interfaces* – 2018. – Т. 3 – № 1 – С.6.
77. Ozawa T. Thermal analysis - Review and prospect / Ozawa T. // *Thermochimica Acta* – 2000. – Т. 355 – № 1–2 – С.35–42.
78. Paulik J. The derivatograph-C / Paulik J., Paulik F., Arnold M. // *Journal of thermal analysis* – 1987. – Т. 32 – № 1 – С.301–309.
79. Уэдландт У. Термические методы анализа / У. Уэдландт – Москва: Мир, 1978.– 526с.
80. Ozawa T. Some demonstrations of the effect of the heating rate on thermoanalytical curves / Ozawa T. // *Journal of Thermal Analysis* – 1976. – Т. 9 – № 2 – С.217–227.
81. Schock M. Reactive & efficient: Organic azides as cross-linkers in material sciences / Schock M., Bräse S. // *Molecules* – 2020. – Т. 25 – № 4.
82. Chaturvedi S. Review on Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate / Chaturvedi S., Dave P.N. // *Journal of Energetic Materials* – 2013. – Т. 31 – № 1 – С.1–26.
83. Берг Л.Г. Введение в термографию / Л. Г. Берг – Москва: Наука, 1969.– 396с.
84. Kissinger H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis / Kissinger H.E. // *Analytical Chemistry* – 1957. – Т. 29 – № 11 – С.1702–1706.
85. Ozawa T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data / Ozawa T. // *Bulletin of the Chemical Society of Japan* – 1965. – Т. 38 – № 11 – С.1881–1886.
86. Шушпанов А.Н. Термическое разложение и пожаровзрывоопасные свойства полупродуктов синтеза баклофена / Шушпанов А.Н., Васин А.Я., Аносова Е.Б., Гаджиев Г.Г. // Исторический опыт, современные проблемы и перспективы образовательной и научной деятельности в области обеспечения пожарной безопасности: сборник тезисов докладов международной научно-практической

конференции – 2018. – С.834–839.

87. Васин А.Я. Пожаровзрывоопасность баклофена и его полупродуктов, полученных новым способом / Васин А.Я., Шушпанов А.Н., Гаджиев Г.Г. // Химическая промышленность сегодня – 2020. – № 2 – С.52–59.

88. ГОСТ Р 56722-2015 Пластмассы. Термогравиметрия полимеров. Часть 2. Определение энергии активации // – 2015.

89. ГОСТ Р 57951-2017 Композиты полимерные. Определение кинетических параметров разложения материалов с использованием термогравиметрии и метода Озавы-Флинна-Уолла // – 2017.

90. ГОСТ Р 57985-2017 Композиты полимерные. Определение констант кинетического уравнения Аррениуса термически нестабильных материалов с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии и метода Флинна — Уолла — Озавы // – 2017.

91. Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis / Ozawa T. // Journal of Thermal Analysis – 1970. – Т. 2 – № 3 – С.301–324.

92. Ozawa T. Critical investigation of methods for kinetic analysis of thermoanalytical data / Ozawa T. // Journal of Thermal Analysis – 1975. – Т. 7 – № 3 – С.601–617.

93. Манелис Г.Б. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов / Г. Б. Манелис, Назин Г.М., Ю. И. Рубцов, Струнин В.А. – Москва: Наука, 1996. – 223с.

94. ГОСТ 12.1.044-84 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения (с Изменением N 1) // – 1984.

95. Таубкин И.. Классификация веществ по их способности к взрывчатому превращению / Таубкин И.. // ВИНТИ. Проблемы безопасности при чрезвычайных ситуациях – 1997. – № 11 – С.29–36.

96. Годжелло М.Г. Взрывы промышленных пылей и их предупреждение / М. Г. Годжелло – , 1952. – 142с.

97. Баратов А.Н. Горение-пожар-взрыв-безопасность / А. Н. Баратов – Москва: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2003. – 364с.

98. Agency U.S.E.P. EPI Suite // – 2019.
99. Розловский А.И. Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами / А. И. Розловский – Москва: Химия, 1972.– 368с.
100. Корольченко А.Я. Процессы горения и взрыва / А. Я. Корольченко – Москва: Пожнаука, 2007.– 266с.
101. Корольченко И.А. Основы теории процессов горения / И. А. Корольченко – Москва: Галлея-Принт, 2015.– 312с.
102. REAL // – 2002.
103. Кондриков Б.Н. Воспламенение и горение нитросоединений / Б. Н. Кондриков – Москва: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1985.– 80с.
104. Межевич Г.В. Идентификация неопознанных порохов и взрывчатых веществ, остатков взрыва и выстрела / Межевич Г.В., Буллер М.Ф., Ярманова С.П. // Интегрированные технологии и энергосбережение – 2007. – Т. 1 – С.93–99.
105. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Учебник-монография / Д. А. Франк-Каменецкий – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. Вып. 4-е изд.– 408с.
106. Козак Г.Д. К оценке взрывоопасности ароматических азосоединений / Козак Г.Д., Васин А.Я., Дьячкова А.В. // Физика горения и взрыва – 2008. – Т. 44 – № 5 – С.93–97.
107. ГОСТ 4545-88 Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к удару (с Изменением N 1) // – 1988.
108. Матвеев А.А. Инициирование взрывных явлений в поливинилхлориде при ударе / Матвеев А.А., Терещенко М.Н., Дубовик А.В. // Успехи в химии и химической технологии – 2012. – Т. 26 – № 2 – С.116.
109. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ / А. П. Глазкова – Москва: Наука, 1976.– 264с.
110. Брацыхин Е.А. Технология пластических масс / Е. А. Брацыхин, Э. С. Шульгина – Ленинград: Химия, 1982.– 328с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А. ИК спектры исследуемых веществ и их расшифровка

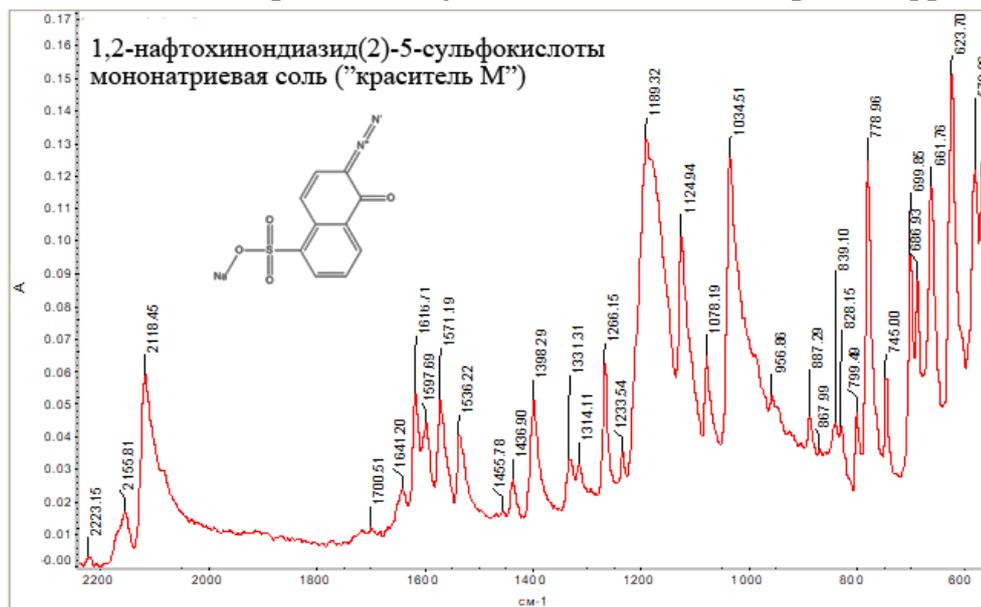


Рисунок А.1. ИК спектр 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты
моноватриевой соли (Красителя М)

Таблица А.1. Расшифровка ИК спектра 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-
сульфокислоты моноватриевой соли (Красителя М)

Группа	Диапазон поглощения, см ⁻¹ , литературные данные [5–7]	Пик поглощения Красителя М, см ⁻¹
хинондиазо (дублет)	2128 2171	2118 2156
нафталиновое кольцо	1410	1398
C _α = N	1270	1266
сульфонатная (триплет)	1210 – 1150	1233 1189 1124

Продолжение таблицы А.1. Расшифровка ИК спектра 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты моноватриевой соли (Красителя М)

Группа	Диапазон поглощения, см ⁻¹ , литературные данные [5–7]	Пик поглощения Красителя М, см ⁻¹
C _{аром} – Н деформационные плоскостные	1087	1078
	1120	1124
C _{аром} – Н деформационные внеплоскостные	800 – 770	799
		779
карбонильная	1625	1617
C _{аром} = C _{аром}	1602	1598
	1577	1571
	1545	1536
	1440	1437

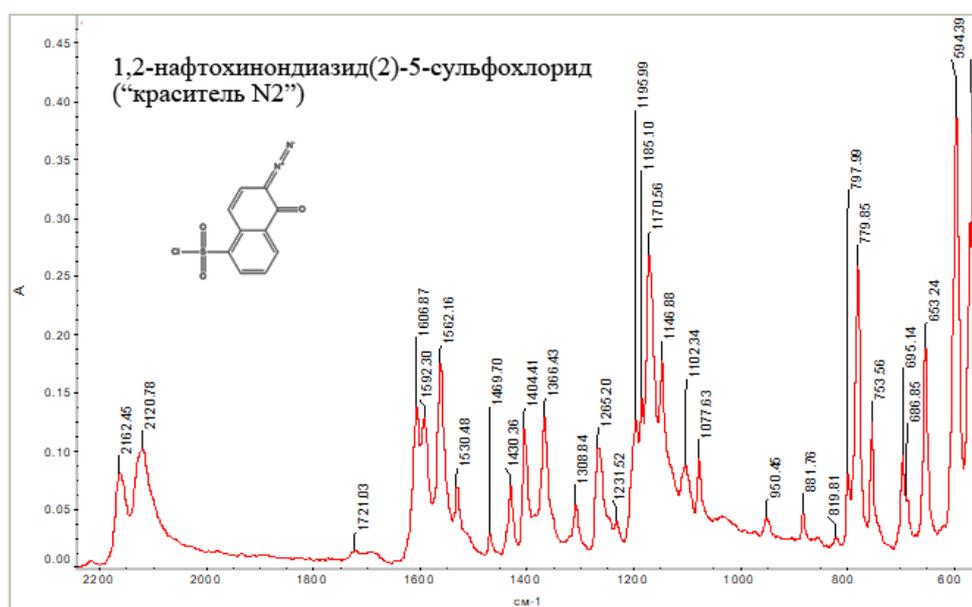


Рисунок А.2. ИК спектр 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульfoxлорида (Красителя N2)

Таблица А.2. Расшифровка ИК спектра 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфохлорида (Красителя N2)

Группа	Диапазон поглощения, см ⁻¹ , литературные данные [5–7]	Пик поглощения Красителя N2, см ⁻¹
хинондиазо (дублет)	2128 2171	
нафталиновое кольцо	1410	1404
C _α = N	1270	1265
сульфонатная (триплет)	1210–1150	1195 1185 1170
C _{аром} – Н деформационные плоскостные	1087 1120	1077 1102
C _{аром} – Н деформационные внеплоскостные	800 – 770	798 780
карбонильная	1625	1607
C _{аром} = C _{аром}	1602 1577 1545 1440	1592 1562 1530 1430

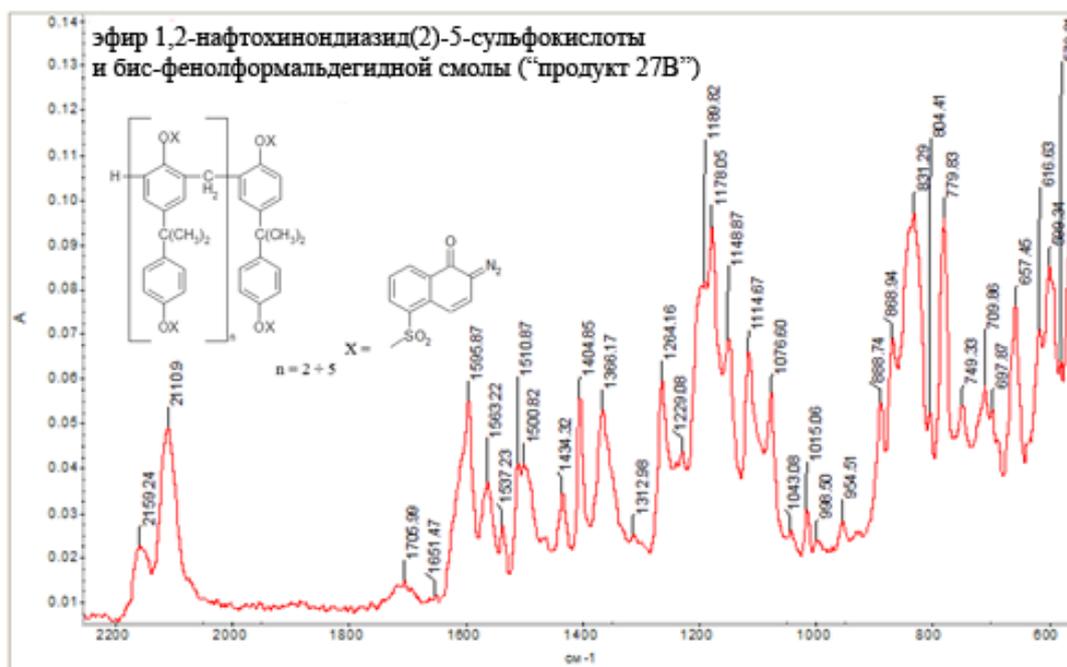


Рисунок А.3. ИК спектр эфира 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты и бис-фенолформальдегидной смолы (Продукта 27В)

Таблица А.3. Расшифровка ИК спектра эфира 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты и бис-фенолформальдегидной смолы (Продукта 27В)

Группа	Диапазон поглощения, см ⁻¹ , литературные данные [5–7]	Пик поглощения Продукта 27В, см ⁻¹
хинондиазо (дублет)	2128	2111
	2171	2159
нафталиновое кольцо	1410	1405
C _α = N	1270	1264
сульфонатная (триплет)	1210 – 1150	1189
		1178
		1148

Продолжение таблицы А.3. Расшифровка ИК спектра эфира 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты и бис-фенолформальдегидной смолы (Продукта 27В)

Группа	Диапазон поглощения, см ⁻¹ , литературные данные [5–7]	Пик поглощения Продукта 27В, см ⁻¹
С _{аром} – Н деформационные плоскостные	1087 1120	1077 1104
С _{аром} – Н деформационные внеплоскостные	800 – 770	804 780
карбонильная	1625	1651
С _{аром} = С _{аром}	1602 1577 1545 1440	1596 1563 1537 1434

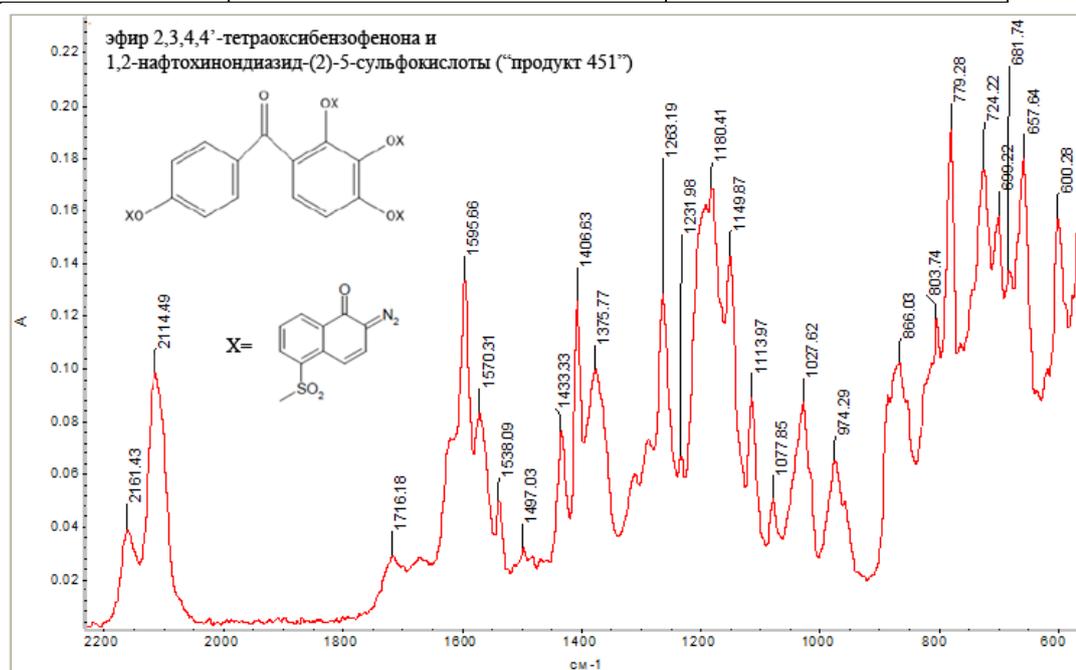


Рисунок А.4. ИК спектр эфира 2,3,4,4'-тетраоксибензофенона и 1,2-нафтохинондиазид-(2)-5-сульфокислоты (Продукта 451)

Таблица А.4. Расшифровка ИК спектра эфира 2,3,4,4'-тетраоксибензофенона и 1,2-нафтохинондиазид-(2)-5-сульфо кислоты (Продукта 451)

Группа	Диапазон поглощения, см ⁻¹ , литературные данные [5–7]	Пик поглощения Продукта 451, см ⁻¹
хинондиазо (дублет)	2128	2161
	2171	2114
нафталиновое кольцо	1410	1407
C _α = N	1270	1263
сульфонатная (триплет)	1210 – 1150	1231
		1180
		1149
C _{аром} – Н деформационные плоскостные	1087	1077
	1120	1113
C _{аром} – Н деформационные внеплоскостные	800 – 770	803
		779
карбонильная	1625	1586
C _{аром} = C _{аром}	1602	1596
	1545	1538
	1440	1433

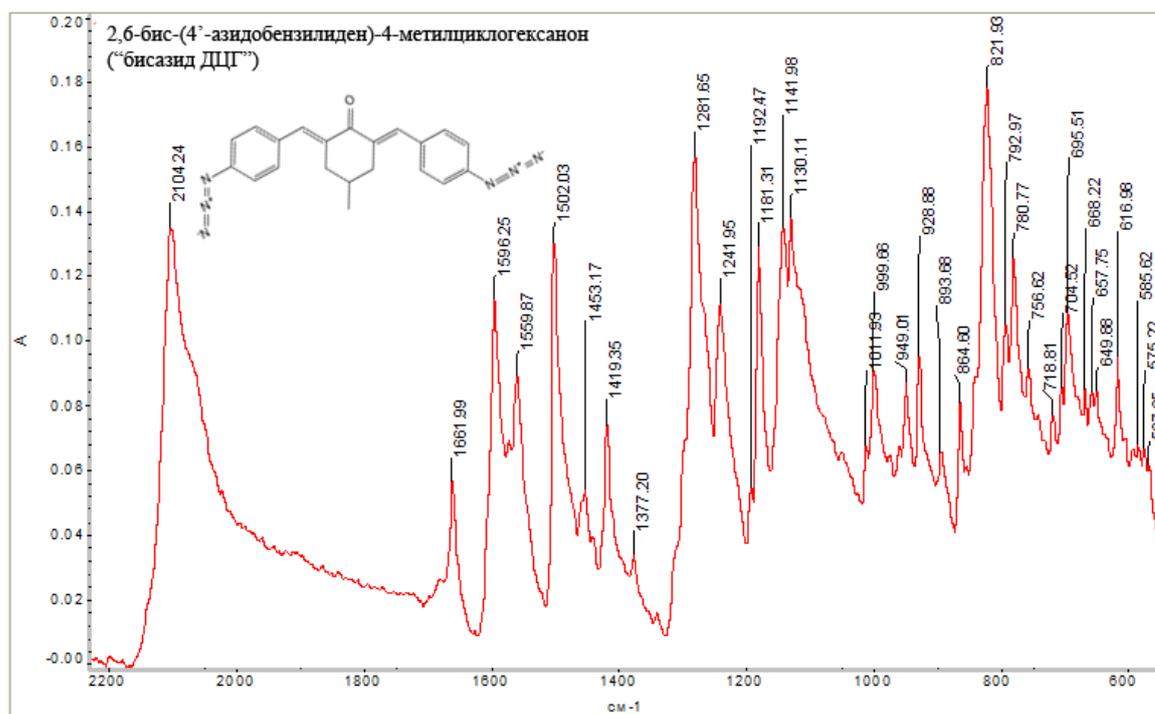


Рисунок А.5. ИК спектр 2,6-бис-(4'-азидобензилиден)-4-метилциклогексанона
(Бисазида ДЦГ)

Таблица А.5. Расшифровка ИК спектра 2,6-бис-(4'-азидобензилиден)-4-метилциклогексанона (Бисазида ДЦГ)

Группа	Диапазон поглощения, см ⁻¹ , литературные данные [5–7]	Пик поглощения Бисазида ДЦГ, см ⁻¹
азид	2135 ± 5	2130
C _α = N	1270	1281
C = O	1664	1661
C _{аром} – Н	1125	1130
деформационные	1600	1596
плоскостные	1525 – 1475	1559
	1465 – 440	1453

Продолжение таблицы А.5. Расшифровка ИК спектра 2,6-бис-(4'-азидобензилиден)-4-метилциклогексанона (Бисазида ДЦГ)

Группа	Диапазон поглощения, см ⁻¹ , литературные данные [5–7]	Пик поглощения Бисазида ДЦГ, см ⁻¹
С _{аром} – Н деформационные внеплоскостные	810–750	792 780
– СН ₃	1385 – 1370	1377
С _{аром} = С _{аром}	1602 1545 1440	1596 1538 1433

Приложение Б. Программы для программируемого микрокалькулятора Hewlett Packard 39 gs

Б.1. Программа KinK

Программа используется для проверки кинетических вычислений и вывода уравнения прямой по методу Киссинджера.

```

INPUT A;"INPUT DATA";"Rate 1:";"Rate 1?";2:
INPUT E;"INPUT DATA";"T 1:";"T at rate "A"?";1:
INPUT B;"INPUT DATA";"Rate 2:";"Rate 2?";5:
INPUT F;"INPUT DATA";"T 2:";"T at rate "B"?";1:
INPUT C;"INPUT DATA";"Rate 3:";"Rate 3?";10:
INPUT G;"INPUT DATA";"T 3:";"T at rate "C"?";1:
INPUT D;"INPUT DATA";"Rate 4:";"Rate 4?";15:
INPUT H;"INPUT DATA";"T 4:";"T at rate "D"?";1:

1/(E+273)=I:
1/(F+273)=J:
1/(G+273)=K:
1/(H+273)=L:
(A/60)/((E+273)^2)=M:
(B/60)/((F+273)^2)=N:
(C/60)/((G+273)^2)=O:
(D/60)/((H+273)^2)=P:
(I+J+K+L)/4=Q:
(LN(M)+LN(N)+LN(O)+LN(P))/4=R:
((I*LN(M)+J*LN(N)+K*LN(O)+L*LN(P))-4*Q*R)/(3*SQRT((1/3)*((I-Q)^2+(J-Q)^2+(K-Q)^2+(L-Q)^2))*SQRT((1/3)*((LN(M)-R)^2+(LN(N)-R)^2+(LN(O)-R)^2+(LN(P)-R)^2)))*(SQRT((1/3)*((LN(M)-R)^2+(LN(N)-R)^2+(LN(O)-R)^2+(LN(P)-R)^2)))/SQRT((1/3)*((I-Q)^2+(J-Q)^2+(K-Q)^2+(L-Q)^2))=S:
ABS(S)*.008314=Z:
M*S=T:
N*S=U:
O*S=V:
P*S=W:
R-W*Q=X:
e^X*Z/.008314=Y:
ERASE:
DISP 1;"Results:";

```

```

DISP 2;"Ea = "Z" kJ/mol":
DISP 3;"A = "Y" 1/c":
DISP 4;"k1 = "T" 1/c":
DISP 5;"k2 = "U" 1/c":
DISP 6;"k3 = "V" 1/c":
DISP 7;"k4 = "W" 1/c":
FREEZE:
ERASE:
DISP 1;"Equation:":
DISP 2;" ":
DISP 3;"k = "e^X" x e^(-"S"/"T")":
FREEZE:

```

Б.2. Программа FireCalc

Программа используется для расчета максимального давления взрыва и максимальной скорости нарастания давления взрыва.

```

INPUT M;"INPUT DATA";"M, g/mol:";"Molar mass?";0:
INPUT C;"INPUT DATA";"C:";"Any carbon atoms?";1:
INPUT H;"INPUT DATA";"H:";"Any hydrogen atoms?";1:
INPUT O;"INPUT DATA";"O:";"Any oxygen atoms?";1:
INPUT N;"INPUT DATA";"N:";"Any nitrogen atoms?";1:
INPUT F;"INPUT DATA";"F:";"Any halogen atoms?";1:
INPUT B;"INPUT DATA";"B:";"Oxygen coefficient?";1:
INPUT E;"INPUT DATA";"?H:";"Enthalpy of Combustion, J/kg?";-1:
850000/ABS(E)=A:
1+((O+N+H/2)/(9.6*B))=D:
C+H/2+N/2+3.8*B=G:
53*C+23*H+14*N+110*B=J:
(.83*C+.33*H+.24*N+1.8*B)*10^5=K:
((8.5*(7.6*C+19.2*H-4.3*O-4.3*N))/B+255=L:
8.5*10^-3*ABS(E)*(M/B)=P:
2000+(24.4*G*((P-L)/(D*J)))-K/J=Q:
(ABS(E)*10^-3*M-55.8*C-21.8*H-8.8*2)/(35*B)=R:
.34*Q*D-101.3=W:
.7*W=X:
75*X=Y:

```

$3+100/(R+1)=Z$:

ERASE:

DISP 1;"Results:"

DISP 2; "NKPR ="A" %":

DISP 3; "P0max = "W"kPa":

DISP 4; "Pmax = "X"kPa":

DISP 5; "dP/dt = "Y"Pa":

DISP 6; "MBCK = "Z" %":

FREEZE:

Приложение В. Пример расчета ряда параметров пожаровзрывоопасности для аэрозоля Красителя М

Исходные данные: $C_{10}H_5N_2O_4SNa$; $M = 272$ г/моль; $-\Delta H_{cr}^0 = 17,5$ МДж/кг (рассчитана по закону Гесса, см. таблицу 3.4); $\beta = 10,5$

В.1. Расчет максимального давления взрыва

$$P_{max}^0 = 0,34 \cdot C_7 \cdot C_1 - 101,3$$

$$C_7 = 2000 + 24,4 \cdot C_2 \frac{C_6 - C_5}{C_1 \cdot C_3} - \frac{C_4}{C_3}$$

$$C_1 = 1 + \frac{m_o + m_N + 0,5m_H}{9,6\beta} = 1 + \frac{4 + 2 + 0,5 \cdot 5}{9,6 \cdot 10,5} = 1,1$$

$$C_2 = m_C + 0,5m_H + 0,5m_N + 3,8\beta = 10 + 0,5 \cdot 5 + 0,5 \cdot 2 + 3,8 \cdot 10,5 = 53,4$$

$$C_3 = 53m_C + 23m_H + 14m_N + 110\beta = 53 \cdot 10 + 23 \cdot 5 + 14 \cdot 2 + 110 \cdot 10,5 = 1828$$

$$C_4 = (0,83m_C + 0,33m_H + 0,24m_N + 1,8\beta) \cdot 10^5 = (0,83 \cdot 10 + 0,33 \cdot 5 + 0,24 \cdot 2 + 1,8 \cdot 10,5) \cdot 10^5 = 2933000$$

$$C_5 = 8,5 \frac{7,6m_C + 19,2m_H - 4,3m_O - 4,3m_N}{\beta} + 255 = 8,5 \frac{7,6 \cdot 10 + 19,2 \cdot 5 - 4,3 \cdot 4 - 4,3 \cdot 2}{10,5} + 255 = 373,4$$

$$C_6 = 8,5 \cdot 10^{-3} \cdot (-\Delta H_{cr}^0) \frac{M}{\beta} = 8,5 \cdot 10^{-3} \cdot 17,5 \cdot 10^3 \frac{272}{10,5} = 3853,3$$

$$C_7 = 20000 + 24,4 \cdot 53,4 \cdot \frac{3853,3 - 373,4}{1,1 \cdot 1828} - \frac{2933000}{1828} = 2650,4$$

$$P_{max}^0 = 0,34 \cdot 2650,4 \cdot 1,1 - 101,3 = 886,9 \text{ кПа}$$

$$P_{max} = 0,7P_{max}^0 = 0,7 \cdot 886,9 = \mathbf{621} \text{ кПа}$$

В.2. Расчет максимальной скорости нарастания давления взрыва

$$\left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{max} = P_{max} \frac{S_n}{L},$$

где S_n принимается равным 30 м/с, L принимается равным 0,4 м.

$$\left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{max} = 621 \cdot \frac{30}{0,4} = \mathbf{46,59} \text{ МПа/с}$$

В.3. Расчет минимального взрывоопасного содержания кислорода

$$\text{МВСК} = \frac{100}{1 + C_1} + C_2$$

$$C_1 = \frac{-\Delta H_{\text{сг}}^0 \cdot 10^{-3} \cdot M - 55,8m_C - 21,8m_H - 8,8m_N}{35\beta}$$
$$= \frac{17500 \cdot 10^{-3} \cdot 272 - 55,8 \cdot 10 - 21,8 \cdot 5 - 8,8 \cdot 2}{35 \cdot 10,5} = 11,09$$

C_2 принимается равным 3.

$$\text{МВСК} = \frac{100}{1 + 11,09} + 3 = \mathbf{11,28\% \text{ об.}}$$

Приложение Г. Протоколы определения температур воспламенения, самовоспламенения и интенсивного экзотермического разложения на установке ОТП

Таблица Г.1. Определение температуры интенсивного экзотермического разложения Красителя М

№ опыта	t, °С	Результат	Результат испытания	Наблюдение
1	100	нет	t_{всп}=130 °С	Образец без видимых изменений
2	110	нет		то же
3	120	нет		то же
4	125	нет		Выделение небольшого количества серых паров из образца
5	135	да		Вспышка, выделение большого количества серо-белых паров из образца, разброс образца из тигля

где “да” – наблюдалось интенсивное экзотермическое преобразование образца, “нет” – такого преобразования не наблюдалось

Таблица Г.2. Определение температуры интенсивного экзотермического разложения Красителя N2

№ опыта	t, °С	Результат	Результат испытания	Наблюдение
1	180	да	t_{всп}=95 °С	Вспышка, выделение большого количества серо-белых паров из образца
2	160	да		то же
3	140	да		то же
4	120	да		то же
5	100	да		то же
6	70	нет		Образец без видимых изменений
7	90	нет		то же

где “да” – наблюдалось интенсивное экзотермическое преобразование образца, “нет” – такого преобразования не наблюдалось

Таблица Г.3. Определение температуры воспламенения Продукта 27В

№ опыта	t, °С	Результат	Результат испытания	Наблюдение
1	500	да	t_{вос}=525 °С	Синеватый дым, вспышки на поверхности образца. Образец почернел.
2	540	да		Синеватый дым, воспламенение, интенсивное горение, желтое пламя.
3	530	да		Синеватый дым, образец почернел и выделение дыма прекратилось.
4	520	да		Синеватый дым, воспламенение, интенсивное горение, желтое пламя.

где “да” – наблюдалось воспламенение, “нет” – воспламенения не наблюдалось

Таблица Г.4. Определение температуры самовоспламенения Продукта 27В

№ опыта	t, °С	Результат	Результат испытания	Наблюдение
1	400	нет	t_{вос}=595 °С	Образец почернел после истечения небольшого количества паров
2	500	нет		то же
3	600	да		Воспламенение, желтое пламя
4	550	нет		Образец почернел после истечения небольшого количества паров
5	570	нет		то же
6	590	нет		то же

где “да” – наблюдалось самовоспламенение, “нет” – самовоспламенения не наблюдалось

Таблица Г.5. Определение температуры самовоспламенения Продукта 451

№ опыта	t, °C	Результат	Потеря массы, %	Результат испытания	Наблюдение
1	450	нет	59	t_{сам}=515 °C	Моментальное истечение паров, воспламенения нет
2	400	нет	60		то же
3	120	нет	42		то же
4	100	нет	42		то же
5	110	нет	42		то же
6	110	нет	46		то же
7	600	да	60		Почти моментальное воспламенение
8	550	да	61		то же
9	520	да	58		то же
10	500	нет	55		Моментальное истечение паров, воспламенения нет
11	510	нет	55		то же

где “да” – наблюдалось самовоспламенение, “нет” – самовоспламенения не наблюдалось

Таблица Г.6. Определение температуры воспламенения Продукта 451

№ опыта	t, °C	Результат	Потеря массы, %	Результат испытания	Наблюдение
1	510	нет	59	t_{вос}=505 °C	Почти моментальное воспламенение
2	450	нет	60		Моментальное истечение паров, воспламенения нет
3	480	нет	60		то же
4	500	нет	61		то же

где “да” – наблюдалось воспламенение, “нет” – воспламенения не наблюдалось

Таблица Г.7. Определение температуры интенсивного экзотермического разложения Бисазида ДЦГ

№ опыта	t, °C	Результат	Результат испытания	Наблюдение
1	140	нет	t_{всп}=145 °C	Разложения образца не произошло.
2	150	да		Бурное разложение с хлопком и шипением после 19 минут пребывания образца в печи. Бурное выделение желто-зеленых паров. Потеря массы 75 %.
3	170	да		Бурное разложение с хлопком и шипением после 40 секунд пребывания образца в печи. Бурное выделение желто-зеленых паров. Потеря массы 75 %.
4	160	да		То же, но через 81 секунду. Потеря массы 80 %.

где “да” – наблюдалось интенсивное экзотермическое преобразование образца, “нет” – такого преобразования не наблюдалось

Приложение Д. Протоколы определения нижнего концентрационного предела распространения пламени

Таблица Д.1. Определение НКПР Красителя М

№ опыта	Масса навески, г	Наличие распространения пламени	Визуальные наблюдения
1	0,2	–	Искрение на спирали
2	0,5	–	то же
3	0,7	–	то же
4	1	–	то же
5	1,3	–	то же
6	1,35	–	то же
7	1,38	– – – – –	то же
8	1,4	+ + + + +	Наблюдалась вспышка, НКПР = 350 г/м ³

Таблица Д.2. Определение НКПР Красителя N2

№ опыта	Масса навески, г	Наличие распространения пламени	Визуальные наблюдения
1	0,2	–	Искрение на спирали
2	0,5	+	Наблюдалась вспышка
3	0,4	– – – – –	Искрение на спирали
4	0,46	+	Наблюдалась вспышка
5	0,44	+	то же
6	0,42	+ + + + +	Наблюдалась вспышка, НКПР = 105

Таблица Д.3. Определение НКПР Продукта 27В

№ опыта	Масса навески, г	Наличие распространения пламени	Визуальные наблюдения
1	0,2	–	Легкая вспышка на спирали
2	0,7	–	то же
3	1,5	–	то же
4	2,0	-----	то же, НКПР до 500 г/м ³ отсутствует

Таблица Д.4. Определение НКПР Продукта 451

№ опыта	Масса навески, г	Наличие распространения пламени	Визуальные наблюдения
1	0,2	–	Легкая вспышка на спирали
2	1,0	–	то же
3	1,5	–	то же
4	2,0	-----	то же, НКПР до 500 г/м ³ отсутствует

Таблица Д.5. Определение НКПР Бисазида ДЦГ

№ опыта	Масса навески, г	Наличие распространения пламени	Визуальные наблюдения
1	0,2	– +	Вспышка, объем цилиндра заполнен пламенем
2	0,3	+	Очень сильный взрыв
3	0,27	+	то же
4	0,25	+	то же
5	0,23	+	то же
6	0,21	+	то же
7	0,15	– +	Пламя дошло до середины цилиндра, искрение на спирали
8	0,18	+++++	Сильный взрыв, НКПР = 45 г/м ³
9	0,17	-----	Небольшое пламя, искрение на спирали

Приложение Е. Пример расчета энтальпий фазовых переходов, энтальпии образования в твердой фазе и теплот сгорания Продукта 27В

Исходные данные: $C_{71}H_{48}N_8O_{16}S_4$, $T_{кип} = 2627$ К, $M = 1396$ г/моль

Расчет энтальпий фазовых переходов и энтальпии образования в твердой фазе:

Энтальпия испарения Продукта 27В рассчитывалась по формуле Трутона (1):

$$\Delta H_{исп} = 88 * 2627 = 231\,176 \text{ Дж/моль} = 231,18 \text{ кДж/моль}$$

Энтальпия испарения Продукта 27В рассчитывалась по формуле Кистяковского-Фиштайна (2):

$$\Delta H_{исп} = 1,01 * 2627 * (8,75 + 4,576 * \lg 2627) = 270,84 \text{ кДж/моль}$$

Рассчитанное методом Кистяковского-Фиштайна значение энтальпии испарения Продукта 27В близко к рассчитанным значениям с помощью метода Трутона. Рассчитывалось среднее значение энтальпии испарения по двум методам:

$$\Delta H_{исп} = \frac{270,843 + 231,176}{2} = 251 \text{ кДж/моль}$$

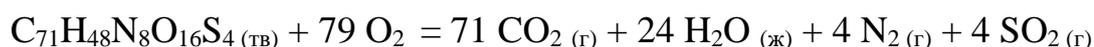
По полученным данным при помощи соотношения Бретшнайдера (5) рассчитывалась энтальпия плавления:

$$\Delta H_{пл} = 0,356 * 251 = 89\,359,37 \text{ Дж/моль} = 89,36 \text{ кДж/моль}$$

Далее по формуле (6) рассчитывалась стандартная энтальпия образования:

$$\Delta H_{f\,ТВ}^0 = \Delta H_{f\,298}^0 - \Delta H_{пл} - \Delta H_{исп} = -896 - 251 - 89,36 = -1236,36 \text{ кДж/моль}$$

Расчет энтальпий сгорания по закону Гесса через энтальпии образования:



В Таблице Е.1 представлены стандартные энтальпии образования веществ.

Таблица Е.1. Стандартные энтальпии образования веществ

Вещество	$\Delta H^{\circ}f$, кДж/моль
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	-393,51
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,83
SO_2	-296,9
N_2	0
$\text{C}_{71}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}_{4(\text{ТВ})}$	-1236,36

$$\Delta H_{\text{сг}} = 71 \cdot (-393,51) + 24 \cdot (-285,83) + 4 \cdot (-296,9) - (-1236,36) =$$

$$= -34750,37 \text{ кДж/моль} = -24,87 \text{ МДж/кг}$$

Расчет теплоты сгорания продукта 27В методом Коновалова-Хандрика:

В таблице Е.2 приведены значения структурных констант для расчета.

Таблица Е.2. Структурные константы для расчета теплоты сгорания Продукта 27В

Структурная группа	a	b
Бензол (твердое)	-16,5*8	0,45
Углеводород	5,7	52,8
Разветвление цепи	-3,7	0,09
Сульфоновая кислота	-59*4	0
Диазоний	69*4	0
Сумма	-90	53,34

$$\beta = 71 + 48/4 - 16/2 = 75;$$

$$\Delta H_{\text{сг}} = -(-90 + 2 * 75 * 53,34) = -7911 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta H_{\text{сг}} = \frac{-7911 * 1000 * 4,184}{1396} = -23710,3 \text{ кДж/кг} = -23,7 \text{ МДж/кг}$$

Приложение Ж. Протоколы денсиметрии исследуемых веществ

Краситель М (1,6833 г/см³)



AccuPyc II 1340 V1.05

Unit 1

Serial #: 1239

Page 2

Sample: Colorant M

Operator:

Submitter:

Bar Code:

File: D:\1340\WORK\2013\000-826.SMP

Analysis Gas: Helium

Reported: 30.10.2019 9:37:51

Sample Mass: 1.1308 g

Temperature: 21.32 °C

Number of Purges: 10

Analysis Start: 28.10.2019 11:57:19

Analysis End: 28.10.2019 12:39:23

Equilib. Rate: 0.005 psig/min

Expansion Volume: 8.4673 cm³Cell Volume: 11.1950 cm³

Density and Volume Table

Cycle#	Volume (cm ³)	Volume Deviation (cm ³)	Density (g/cm ³)	Density Deviation (g/cm ³)	Elapsed Time (mm:ss)	Temperature (°C)
1	0.6698	-0.0019	1.6882	0.0049	10:48	21.19
2	0.6715	-0.0002	1.6839	0.0006	13:51	21.22
3	0.6706	-0.0011	1.6862	0.0028	16:59	21.25
4	0.6714	-0.0003	1.6842	0.0009	20:31	21.25
5	0.6721	0.0003	1.6826	-0.0008	23:57	21.30
6	0.6717	-0.0001	1.6835	0.0002	27:34	21.35
7	0.6741	0.0023	1.6776	-0.0057	30:36	21.36
8	0.6714	-0.0004	1.6842	0.0009	33:52	21.38
9	0.6730	0.0013	1.6801	-0.0032	37:43	21.40
10	0.6719	0.0002	1.6829	-0.0005	40:46	21.48

Summary Data

Average

Standard Deviation

Volume:

0.6718 cm³0.0011 cm³

Density:

1.6833 g/cm³0.0028 g/cm³

Краситель N2 (1,6017 г/см³)



AccuPyc II 1340 V1.05

Unit 1

Serial #: 1239

Page 2

Sample: Colorant N2
 Operator:
 Submitter:
 Bar Code:
 File: D:\1340\WORK\2013\000-827.SMP

Analysis Gas: Helium
 Reported: 30.10.2019 9:37:27
 Sample Mass: 1.0747 g
 Temperature: 23.37 °C
 Number of Purges: 10

Analysis Start: 28.10.2019 19:27:58
 Analysis End: 28.10.2019 20:01:21
 Equilib. Rate: 0.005 psig/min
 Expansion Volume: 8.4673 cm³
 Cell Volume: 11.1950 cm³

Density and Volume Table

Cycle#	Volume (cm ³)	Volume Deviation (cm ³)	Density (g/cm ³)	Density Deviation (g/cm ³)	Elapsed Time (mm:ss)	Temperature (°C)
1	0.6714	0.0004	1.6007	-0.0009	9:23	23.34
2	0.6709	-0.0001	1.6019	0.0002	11:54	23.33
3	0.6705	-0.0005	1.6028	0.0011	14:25	23.35
4	0.6702	-0.0007	1.6035	0.0018	16:56	23.39
5	0.6712	0.0002	1.6013	-0.0004	19:26	23.39
6	0.6714	0.0004	1.6007	-0.0010	21:53	23.38
7	0.6713	0.0003	1.6009	-0.0008	24:25	23.39
8	0.6705	-0.0005	1.6028	0.0011	26:59	23.39
9	0.6709	-0.0001	1.6019	0.0002	29:34	23.39
10	0.6715	0.0005	1.6004	-0.0012	32:07	23.40

Summary Data

	Average	Standard Deviation
Volume:	0.6710 cm ³	0.0004 cm ³
Density:	1.6017 g/cm ³	0.0010 g/cm ³

Продукт 27В (1,3563 г/см³)



AccuPyc II 1340 V1.05

Unit 1

Serial #: 1239

Page 2

Sample: Product 27B
 Operator:
 Submitter:
 Bar Code:
 File: D:\1340\WORK\2013\000-828.SMP

Analysis Gas: Helium
 Reported: 30.10.2019 9:36:39
 Sample Mass: 0.8312 g
 Temperature: 22.90 °C
 Number of Purges: 10

Analysis Start: 28.10.2019 20:24:44
 Analysis End: 28.10.2019 20:58:49
 Equilib. Rate: 0.005 psig/min
 Expansion Volume: 8.4673 cm³
 Cell Volume: 11.1950 cm³

Density and Volume Table

Cycle#	Volume (cm ³)	Volume Deviation (cm ³)	Density (g/cm ³)	Density Deviation (g/cm ³)	Elapsed Time (mm:ss)	Temperature (°C)
1	0.6116	-0.0013	1.3591	0.0028	10:03	22.92
2	0.6121	-0.0008	1.3580	0.0017	12:29	22.94
3	0.6122	-0.0006	1.3576	0.0013	15:00	22.87
4	0.6122	-0.0007	1.3578	0.0015	17:31	22.90
5	0.6129	0.0001	1.3561	-0.0002	20:04	22.90
6	0.6133	0.0004	1.3553	-0.0009	22:35	22.89
7	0.6132	0.0004	1.3555	-0.0008	25:09	22.92
8	0.6132	0.0004	1.3555	-0.0008	27:42	22.90
9	0.6137	0.0009	1.3543	-0.0020	30:12	22.88
10	0.6141	0.0012	1.3536	-0.0027	32:47	22.89

Summary Data

	Average	Standard Deviation
Volume:	0.6129 cm ³	0.0008 cm ³
Density:	1.3563 g/cm ³	0.0017 g/cm ³

Продукт 451 (1,5414 г/см³)



AccuPyc II 1340 V1.05

Unit 1

Serial #: 1239

Page 2

Sample: Product 451
 Operator:
 Submitter:
 Bar Code:
 File: D:\1340\WORK\2013\000-890.SMP

Analysis Gas: Helium
 Reported: 17.12.2019 16:21:46
 Sample Mass: 0.2551 g
 Temperature: 21.60 °C
 Number of Purges: 10

Analysis Start: 17.12.2019 12:49:16
 Analysis End: 17.12.2019 13:22:41
 Equilib. Rate: 0.005 psig/min
 Expansion Volume: 8.4667 cm³
 Cell Volume: 11.1890 cm³

Density and Volume Table

Cycle#	Volume (cm ³)	Volume Deviation (cm ³)	Density (g/cm ³)	Density Deviation (g/cm ³)	Elapsed Time (mm:ss)	Temperature (°C)
1	0.1642	-0.0013	1.5536	0.0122	9:28	21.57
2	0.1639	-0.0016	1.5561	0.0147	12:02	21.60
3	0.1658	0.0003	1.5383	-0.0032	14:34	21.57
4	0.1658	0.0003	1.5383	-0.0031	17:03	21.59
5	0.1647	-0.0008	1.5492	0.0077	19:35	21.61
6	0.1665	0.0010	1.5319	-0.0095	22:04	21.63
7	0.1657	0.0002	1.5398	-0.0016	24:36	21.55
8	0.1659	0.0004	1.5380	-0.0035	27:11	21.59
9	0.1665	0.0010	1.5323	-0.0091	29:40	21.62
10	0.1660	0.0005	1.5368	-0.0046	32:06	21.65

Summary Data

Average

Standard Deviation

Volume:	0.1655 cm ³	0.0009 cm ³
Density:	1.5414 g/cm ³	0.0081 g/cm ³

Бисазид ДЦГ (1,2410 г/см³)



AccuPyc II 1340 V1.05

Unit 1

Serial #: 1239

Page 2

Sample: Bisazide
 Operator:
 Submitter:
 Bar Code:
 File: D:\1340\WORK\2013\000-891.SMP

Analysis Gas: Helium
 Reported: 17.12.2019 16:21:11
 Sample Mass: 0.1551 g
 Temperature: 21.28 °C
 Number of Purges: 10

Analysis Start: 17.12.2019 14:07:51
 Analysis End: 17.12.2019 14:41:40
 Equilib. Rate: 0.005 psig/min
 Expansion Volume: 8.4667 cm³
 Cell Volume: 11.1890 cm³

Density and Volume Table

Cycle#	Volume (cm ³)	Volume Deviation (cm ³)	Density (g/cm ³)	Density Deviation (g/cm ³)	Elapsed Time (mm:ss)	Temperature (°C)
1	0.1240	-0.0009	1.2503	0.0093	9:57	21.23
2	0.1251	0.0001	1.2397	-0.0014	12:32	21.26
3	0.1244	-0.0006	1.2472	0.0061	15:12	21.26
4	0.1258	0.0008	1.2330	-0.0080	17:44	21.27
5	0.1249	-0.0001	1.2416	0.0005	20:17	21.23
6	0.1246	-0.0004	1.2448	0.0038	22:43	21.30
7	0.1248	-0.0002	1.2429	0.0019	25:11	21.32
8	0.1244	-0.0006	1.2472	0.0062	27:40	21.31
9	0.1257	0.0007	1.2342	-0.0068	30:04	21.31
10	0.1261	0.0012	1.2295	-0.0115	32:30	21.34

Summary Data

	Average	Standard Deviation
Volume:	0.1250 cm ³	0.0007 cm ³
Density:	1.2410 g/cm ³	0.0065 g/cm ³

Приложение 3. Протоколы расчетов в программе REAL по уравнению состояния идеального газа при реальной плотности

3.1. Краситель М:

Date and time of calculations: 11.11.2019 20:59:55

Calculation of Combustion Heat.

V = 0.00060 cub.m/kg, U = 0 kJ/kg

Mass fractions of source components

Fractions: 100

Formula: C10 H5 N2 O4 S Na

Enthalpy= -2058.800 kJ/kg

Cut-off value for the concentrations: 1.000E-0003

Ideal gas EOS was used in calculations.

Assigned values of equilibrium parameters :

V = 0.00060 cub.m/kg U = -2058.80005 kJ/kg

Elements in system, mole/kg

[C]= 36.7355 [H]= 18.3677 [N]= 7.3471 [O]= 14.6942 [S]= 3.6735

[Na]= 3.6735

Oxidizer/Fuel ratio: 0.160

Oxygen balance: -123.43 %

Equilibrium parameters :

p = 366.27640 MPa S = 5.22578 kJ/(kg*K)

T = 1511.26501 K H = -1839.03320 kJ/kg

V = 0.00082 cub.m/kg U = -2058.80005 kJ/kg

M = 47.23053 mole/kg Vg = 0.00060 cub.m/kg

Rg = 0.14542 kJ/(kg*K) $p \cdot Vg / (R \cdot T) = 1.000$

Mcond = 0.5256

Mg = 17.48995 mole/kg

Concentrations of species, mol/kg:

CH4	1,22377	CO	3,7738	CO2	1,79815
COS	0,3285562	CS2	0,0082875	H2	1,53799
H2O	1,94046	H2S	3,17176	HCN	0,0034673
N2	3,64884	NH3	0,0459466	C2H4	0,0013274
C2H6	0,0034191	S2	0,0015984		
C(c)	27.90382377	Na2CO3(c)	1.68417643	Na2S(c)	0.15258398

"Frozen" parameters :

Cp = 1.81867 kJ/(kg*K) Cp/Cv = 1.08691

a = 488.7 m/s k = 1.08691

Powder Parameters

FP = 219.77 kJ/kg Cov = 0.219 cub.dm/kg PP = 2528.73 kJ/kg

Ideal gas EOS was used in calculations.

Assigned values of equilibrium parameters :

V = 0.00060 cub.m/kg T = 298.00000 K

Elements in system, mole/kg

[C]= 36.7355 [H]= 18.3677 [N]= 7.3471 [O]= 14.6942 [S]= 3.6735

[Na]= 3.6735

Oxidizer/Fuel ratio: 0.160

Oxygen balance: -123.43 %

Equilibrium parameters :

p = 22.18383 MPa S = 1.84850 kJ/(kg*K)

T = 298.00000 K H = -4691.88281 kJ/kg

V = 0.00103 cub.m/kg U = -4705.19287 kJ/kg

M = 51.42974 mole/kg Vg = 0.00060 cub.m/kg

Rg = 0.04467 kJ/(kg*K) p*Vg/(R*T) = 1.000

Mcond = 0.8417

Mg = 5.37206 mole/kg

Concentrations of species, mol/kg:

CH4 0,1388221 H2S 1,55884 N2 3,67345

C(c) 36.59663598 H2O(A)(c) 7.34633406 Na2SO4(c) 1.83677295

S(c) 0.27793307

"Frozen" parameters :

Cp = 1.27339 kJ/(kg*K) Cp/Cv = 1.03635

a = 117.4 m/s k = 1.03635

Combustion Heat (EQUILIBRIUM) = 2633.083 kJ/kg

3.2. Краситель N2:

Date and time of calculations: 11.11.2019 21:14:09

Calculation of Combustion Heat.

V = 0.00060 cub.m/kg, U = 0 kJ/kg

Mass fractions of source components

Fractions: 100

Formula: C10 H5 N2 O3 S Cl

Enthalpy= -1014.190 kJ/kg

Cut-off value for the concentrations: 1.000E-0003

Ideal gas EOS was used in calculations.

Assigned values of equilibrium parameters :

V = 0.00060 cub.m/kg U = -1014.19000 kJ/kg

Elements in system, mole/kg

[C]= 37.2190 [H]= 18.6095 [N]= 7.4438 [O]= 11.1657 [S]= 3.7219
 [Cl]= 3.7219
 Oxidizer/Fuel ratio: 0.143
 Oxygen balance: -125.06 %

Equilibrium parameters :

p = 430.63391 MPa S = 5.20369 kJ/(kg*K)
 T = 1475.24561 K H = -755.80847 kJ/kg
 V = 0.00076 cub.m/kg U = -1014.19000 kJ/kg
 M = 50.69306 mole/kg Vg = 0.00060 cub.m/kg
 Rg = 0.17514 kJ/(kg*K) p*Vg/(R*T) = 1.000
 Mcond = 0.3559
 Mg = 21.06513 mole/kg

Concentrations of species, mol/kg:

C2H6	0,0013436	CH3Cl	0,0016571	CH4	0,6863385
CO	3,86072	CO2	2,53261	COS	0,4891853
CS2	0,0128948	H2	1,06778	H2O	1,74841
H2S	3,20123	HCN	0,0022667	HCl	3,72017
N2	3,70618	NH3	0,029174	S2	0,0024311

C(c) 29.62793350

"Frozen" parameters :

Cp = 1.62063 kJ/(kg*K) Cp/Cv = 1.12117
 a = 538.2 m/s k = 1.12117

Powder Parameters

FP = 258.38 kJ/kg Cov = 0.158 cub.dm/kg PP = 2132.44 kJ/kg

Ideal gas EOS was used in calculations.

Assigned values of equilibrium parameters :

V = 0.00060 cub.m/kg T = 298.00000 K

Elements in system, mole/kg

[C]= 37.2190 [H]= 18.6095 [N]= 7.4438 [O]= 11.1657 [S]= 3.7219
 [Cl]= 3.7219

Oxidizer/Fuel ratio: 0.143

Oxygen balance: -125.06 %

Equilibrium parameters :

p = 38.42811 MPa S = 2.27047 kJ/(kg*K)
 T = 298.00000 K H = -3203.66577 kJ/kg
 V = 0.00098 cub.m/kg U = -3226.72290 kJ/kg
 M = 55.82815 mole/kg Vg = 0.00060 cub.m/kg
 Rg = 0.07737 kJ/(kg*K) p*Vg/(R*T) = 1.000
 Mcond = 0.6781
 Mg = 9.30567 mole/kg

Concentrations of species, mol/kg:

CO2 1,86096 HCl 3,72186 N2 3,7219
 C(c) 35.35793636 H2O(A)(c) 7.44284305 S(c) 3.72169990

"Frozen" parameters :

Cp = 1.23378 kJ/(kg*K) Cp/Cv = 1.06691
 a = 156.8 m/s k = 1.06691

Combustion Heat (EQUILIBRIUM) = 2189.476 kJ/kg

3.3. Продукт 27B

Date and time of calculations: 14.12.2019 16:48:59

Calculation of Combustion Heat.

V = 0.00077 cub.m/kg, U = 0 kJ/kg

Mass fractions of source components

Fractions: 100

Formula: C71 H48 N8 O16 S4

Enthalpy= -914.000 kJ/kg

Cut-off value for the concentrations: 1.000E-0003

Ideal gas EOS was used in calculations.

Assigned values of equilibrium parameters :

V = 0.00077 cub.m/kg U = -914.00000 kJ/kg

Elements in system, mole/kg

[C]= 50.8061 [H]= 34.3478 [N]= 5.7246 [O]= 11.4493 [S]= 2.8623

Oxidizer/Fuel ratio: 0.092

Oxygen balance: -180.90 %

Equilibrium parameters :

$p = 319.82211 \text{ MPa}$ $S = 5.58009 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$
 $T = 1396.18726 \text{ K}$ $H = -667.73590 \text{ kJ/kg}$
 $V = 0.00099 \text{ cub.m/kg}$ $U = -914.00000 \text{ kJ/kg}$
 $M = 62.85441 \text{ mole/kg}$ $V_g = 0.00077 \text{ cub.m/kg}$
 $R_g = 0.17638 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$ $p\cdot V_g/(R\cdot T) = 1.000$
 $M_{\text{cond}} = 0.5001$
 $M_g = 21.21409 \text{ mole/kg}$

Concentrations of species, mol/kg:

C2H4	0,0018634	C2H6	0,0138278	CH4	3,91965
CO	2,86286	CO2	2,2092	COS	0,1371553
CS2	0,0011305	H2	2,41139	H2O	4,02768
H2S	2,72226	HCN	0,001638	N2	2,82019
NH3	0,0826081				
C(c)	41.64032413				

"Frozen" parameters :

$C_p = 2.07074 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$ $C_p/C_v = 1.09311$
 $a = 518.8 \text{ m/s}$ $k = 1.09311$

Powder Parameters

$FP = 246.26 \text{ kJ/kg}$ $Cov = 0.222 \text{ cub.dm/kg}$ $PP = 2644.88 \text{ kJ/kg}$

Ideal gas EOS was used in calculations.

Assigned values of equilibrium parameters :

$V = 0.00077 \text{ cub.m/kg}$ $T = 298.00000 \text{ K}$

Elements in system, mole/kg

$[C] = 50.8061$ $[H] = 34.3478$ $[N] = 5.7246$ $[O] = 11.4493$ $[S] = 2.8623$

Oxidizer/Fuel ratio: 0.092

Oxygen balance: -180.90 %

Equilibrium parameters :

$p = 23.02814 \text{ MPa}$ $S = 2.22718 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$
 $T = 298.00000 \text{ K}$ $H = -3438.43359 \text{ kJ/kg}$
 $V = 0.00124 \text{ cub.m/kg}$ $U = -3456.16528 \text{ kJ/kg}$
 $M = 67.98041 \text{ mole/kg}$ $V_g = 0.00077 \text{ cub.m/kg}$
 $R_g = 0.05950 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$ $p \cdot V_g / (R \cdot T) = 1.000$
 $M_{\text{cond}} = 0.7993$
 $M_g = 7.15652 \text{ mole/kg}$

Concentrations of species, mol/kg:

CH4 1,43046 H2S 2,86231 N2 2,86186

C(c) 49.37560756 H2O(A)(c) 11.44828577

"Frozen" parameters :

$C_p = 1.51733 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$ $C_p/C_v = 1.04082$
 $a = 135.9 \text{ m/s}$ $k = 1.04082$

Combustion Heat (EQUILIBRIUM) = 2524.434 kJ/kg

3.4. Продукт 451

Date and time of calculations: 17.12.2019 18:37:13

Calculation of Combustion Heat.

$V = 0.00070 \text{ cub.m/kg}$, $U = 0 \text{ kJ/kg}$

Mass fractions of source components

Fractions: 100

Formula: C53 H30 N8 O17 S4 (Product 451)

Enthalpy= -734.000 kJ/kg

Cut-off value for the concentrations: 1.000E-0003

Ideal gas EOS was used in calculations.

Assigned values of equilibrium parameters :

$$V = 0.00070 \text{ cub.m/kg} \quad U = -734.00000 \text{ kJ/kg}$$

Elements in system, mole/kg

$$[C] = 44.9484 \quad [H] = 25.4425 \quad [N] = 6.7847 \quad [O] = 14.4174 \quad [S] = 3.3923$$

Oxidizer/Fuel ratio: 0.132

Oxygen balance: -151.98 %

Equilibrium parameters :

$$p = 454.44800 \text{ MPa} \quad S = 5.90770 \text{ kJ/(kg*K)}$$

$$T = 1629.41150 \text{ K} \quad H = -415.88498 \text{ kJ/kg}$$

$$V = 0.00088 \text{ cub.m/kg} \quad U = -734.00000 \text{ kJ/kg}$$

$$M = 56.78432 \text{ mole/kg} \quad Vg = 0.00070 \text{ cub.m/kg}$$

$$Rg = 0.19523 \text{ kJ/(kg*K)} \quad p*Vg/(R*T) = 1.000$$

$$M_{\text{cond}} = 0.4000$$

$$Mg = 23.48121 \text{ mole/kg}$$

Concentrations of species, mol/kg:

$$C_2H_4 \ 0,004633 \quad C_2H_6 \ 0,0085157 \quad CH_4 \ 2,07386$$

$$CO \ 6,98568 \quad CO_2 \ 2,20605 \quad COS \ 0,3317322$$

$$CS_2 \ 0,0071235 \quad H_2 \ 2,70115 \quad H_2CO \ 0,0015976$$

$$HCOOH \ 0,0016557 \quad H_2O \ 2,68189 \quad H_2S \ 3,04176$$

$$HCN \ 0,0092557 \quad N_2 \ 3,35347 \quad NH_3 \ 0,0684648$$

$$S_2 \ 0,0014713 \quad SH \ 0,0015407$$

$$C(c) \ 33.30310650$$

"Frozen" parameters :

$$C_p = 1.90463 \text{ kJ/(kg*K)} \quad C_p/C_v = 1.11421$$

$$a = 595.4 \text{ m/s} \quad k = 1.11421$$

Powder Parameters

FP = 318.11 kJ/kg Cov = 0.178 cub.dm/kg PP = 2785.32 kJ/kg

Ideal gas EOS was used in calculations.

Assigned values of equilibrium parameters :

V = 0.00070 cub.m/kg T = 298.00000 K

Elements in system, mole/kg

[C]= 44.9484 [H]= 25.4425 [N]= 6.7847 [O]= 14.4174 [S]= 3.3923

Oxidizer/Fuel ratio: 0.132

Oxygen balance: -151.98 %

Equilibrium parameters :

p = 15.01427 MPa S = 1.92353 kJ/(kg*K)

T = 298.00000 K H = -3970.02319 kJ/kg

V = 0.00122 cub.m/kg U = -3980.53320 kJ/kg

M = 64.45395 mole/kg Vg = 0.00070 cub.m/kg

Rg = 0.03527 kJ/(kg*K) $p \cdot V_g / (R \cdot T) = 1.000$

Mcond = 0.8676

Mg = 4.24181 mole/kg

Concentrations of species, mol/kg:

CO2 0,8482274 N2 3,39233

C(c) 44.10016813 H2O(A)(c) 12.72000514 S(c) 3.39196675

"Frozen" parameters :

Cp = 1.54310 kJ/(kg*K) Cp/Cv = 1.02339

a = 103.7 m/s k = 1.02339

Combustion Heat (EQUILIBRIUM) = 3236.023 kJ/kg

3.5. Бисазид ДЦГ

Date and time of calculations: 17.12.2019 17:56:54

Calculation of Combustion Heat.

$V = 0.00080$ cub.m/kg, $U = 0$ kJ/kg

Mass fractions of source components

Fractions: 100

Formula: C₂₁ H₁₈ N₆ O (Bisazide DCG)

Enthalpy= 1255.000 kJ/kg

Cut-off value for the concentrations: 1.000E-0003

Ideal gas EOS was used in calculations.

Assigned values of equilibrium parameters :

$V = 0.00080$ cub.m/kg $U = 1255.00000$ kJ/kg

Elements in system, mole/kg

[C]= 56.6934 [H]= 48.5943 [N]= 16.1981 [O]= 2.6997

Oxidizer/Fuel ratio: 0.020

Oxygen balance: -215.97 %

Equilibrium parameters :

$p = 419.21735$ MPa $S = 6.39823$ kJ/(kg*K)

$T = 1611.59106$ K $H = 1590.37561$ kJ/kg

$V = 0.00105$ cub.m/kg $U = 1255.00000$ kJ/kg

$M = 71.58910$ mole/kg $V_g = 0.00080$ cub.m/kg

$R_g = 0.20810$ kJ/(kg*K) $p \cdot V_g / (R \cdot T) = 1.000$

$M_{cond} = 0.5592$

$M_g = 25.02904$ mole/kg

Concentrations of species, mol/kg:

C₂H₄ 0,0170238 C₂H₆ 0,0635677 C₃H₈ 0,0012415

CH₄ 8,43845 CO 1,41875 CO₂ 0,0900047

H2 5,64595 H2O 1,09947 HCN 0,0185462
 N2 7,9455 NH3 0,2885608
 C(c) 46.56005204

"Frozen" parameters :

$C_p = 2.52036 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$ $C_p/C_v = 1.09000$
 $a = 604.6 \text{ m/s}$ $k = 1.09000$

Powder Parameters

$FP = 335.37 \text{ kJ/kg}$ $Cov = 0.249 \text{ cub.dm/kg}$ $PP = 3726.41 \text{ kJ/kg}$

Ideal gas EOS was used in calculations.

Assigned values of equilibrium parameters :

$V = 0.00080 \text{ cub.m/kg}$ $T = 298.00000 \text{ K}$

Elements in system, mole/kg

$[C] = 56.6934$ $[H] = 48.5943$ $[N] = 16.1981$ $[O] = 2.6997$

Oxidizer/Fuel ratio: 0.020

Oxygen balance: -215.97 %

Equilibrium parameters :

$p = 58.52637 \text{ MPa}$ $S = 3.12213 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$

$T = 298.00000 \text{ K}$ $H = -1577.46033 \text{ kJ/kg}$

$V = 0.00109 \text{ cub.m/kg}$ $U = -1624.28162 \text{ kJ/kg}$

$M = 67.49545 \text{ mole/kg}$ $V_g = 0.00080 \text{ cub.m/kg}$

$R_g = 0.15712 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$ $p \cdot V_g / (R \cdot T) = 1.000$

$M_{cond} = 0.5999$

$M_g = 18.89700 \text{ mole/kg}$

Concentrations of species, mol/kg:

CH4 10,79348 H2O 0,0010102 N2 8,09562

NH3 0,0068573

C(c) 45.89977556 H2O(A)(c) 2.69867352

"Frozen" parameters :

$$C_p = 1.21598 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)} \quad C_p/C_v = 1.14838$$

$$a = 231.9 \text{ m/s} \quad k = 1.14838$$

$$\text{Combustion Heat (EQUILIBRIUM)} = 2832.460 \text{ kJ/kg}$$

Приложение II. Тексты программ PTC MathCad Prime с подставленными значениями для исследуемых веществ

И.1. Краситель М

$$\begin{aligned}
 d &:= 1.5 \text{ cm} & E &:= 28 \cdot 10^3 & B &:= 10^{10.4} & Nu &:= 5 \\
 \kappa &:= 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} & Cv &:= 0.3 & v &:= 3.14 \cdot \frac{d^3}{6} & s &:= 3.14 \cdot d^2 \\
 & & & & & & Q &:= 628 \\
 T_o &:= 300, 301 \dots 600 \\
 T_s(T_o) &:= \frac{E}{1.98 \cdot \ln \left(v \cdot d \cdot B \cdot \frac{e^1}{s \cdot \kappa \cdot Nu \cdot 1.98 \cdot T_o^2 \cdot \frac{Cv}{E \cdot Q}} \right)} \\
 a(T_o) &:= T_o - T_s(T_o) \\
 T_{31} &:= 500 - B \cdot a(500) & B &:= \frac{(500 - 400)}{a(500) - a(400)} \\
 \text{Уточнение} & B1 := \frac{10}{a(T_{31} + 5) - a(T_{31} - 5)} & t3 &:= (T_{31} + 5 - B1 \cdot a(T_{31} + 5)) - 273 \\
 \text{Округление} & mantissa(t3) := t3 - \text{floor}(t3) \\
 & roundoff(t3) := \text{if}(mantissa(t3) > .499, \text{ceil}(t3), \text{floor}(t3)) \\
 & T3 := roundoff(t3) + 273
 \end{aligned}$$

И.2. Краситель N2

$$\begin{aligned}
 d &:= 1.5 \text{ cm} & E &:= 24.6 \cdot 10^3 & B &:= 10^{10.1} & Nu &:= 5 \\
 \kappa &:= 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} & Cv &:= 0.3 & v &:= 3.14 \cdot \frac{d^3}{6} & s &:= 3.14 \cdot d^2 \\
 & & & & & & Q &:= 261 \\
 T_o &:= 300, 301 \dots 600 \\
 T_s(T_o) &:= \frac{E}{1.98 \cdot \ln \left(v \cdot d \cdot B \cdot \frac{e^1}{s \cdot \kappa \cdot Nu \cdot 1.98 \cdot T_o^2 \cdot \frac{Cv}{E \cdot Q}} \right)} \\
 a(T_o) &:= T_o - T_s(T_o) \\
 T_{31} &:= 500 - B \cdot a(500) & B &:= \frac{(500 - 400)}{a(500) - a(400)} \\
 \text{Уточнение} & B1 := \frac{10}{a(T_{31} + 5) - a(T_{31} - 5)} & t3 &:= (T_{31} + 5 - B1 \cdot a(T_{31} + 5)) - 273 \\
 \text{Округление} & mantissa(t3) := t3 - \text{floor}(t3) \\
 & roundoff(t3) := \text{if}(mantissa(t3) > .499, \text{ceil}(t3), \text{floor}(t3)) \\
 & T3 := roundoff(t3) + 273
 \end{aligned}$$

И.3. Бисазид ДЦГ

$$\begin{aligned}
 d &:= 1.5 \text{ cm} & E &:= 29 \cdot 10^3 & B &:= 10^{10.4} & Nu &:= 5 & Q &:= 339 \\
 \kappa &:= 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} & Cv &:= 0.3 & v &:= 3.14 \cdot \frac{d^3}{6} & s &:= 3.14 \cdot d^2 \\
 T_o &:= 300, 301 \dots 600 \\
 Ts(T_o) &:= \frac{E}{1.98 \cdot \ln \left(v \cdot d \cdot B \cdot \frac{e^1}{s \cdot \kappa \cdot Nu \cdot 1.98 \cdot T_o^2 \cdot \frac{Cv}{E \cdot Q}} \right)} \\
 a(T_o) &:= T_o - Ts(T_o) \\
 T_{31} &:= 500 - B \cdot a(500) & B &:= \frac{(500 - 400)}{a(500) - a(400)} \\
 \text{Уточнение} & B_1 &:= \frac{10}{a(T_{31} + 5) - a(T_{31} - 5)} & t_3 &:= (T_{31} + 5 - B_1 \cdot a(T_{31} + 5)) - 273 \\
 \text{Округление} & mantissa(t_3) &:= t_3 - \text{floor}(t_3) \\
 & roundoff(t_3) &:= \text{if}(mantissa(t_3) > .499, \text{ceil}(t_3), \text{floor}(t_3)) \\
 & T_3 &:= roundoff(t_3) + 273
 \end{aligned}$$

Приложение К. Протоколы определения чувствительности веществ к механическому воздействию методом критических давлений

К.1. Тензометрические испытания Красителя М

№ п/п	m, мг	h _{нач} , мм	h _{кон} , мм	Δh, мм	Наблюдения			
					Звук	Запах	Превращение	Взрыв
1	10	23,86	23,92	0,06	да	да	да	да
2	20	23,84	24,01	0,17	да	да	да	да
3	30	23,76	23,99	0,23	да	да	да	да
4	40	23,71	23,99	0,28	да	да	да	да
5	50	23,61	23,95	0,34	да	да	да	да
6	60	22,56	23	0,44	да	да	локальное	нет
7	70	22,78	23,3	0,52	да	нет	локальное	нет
8	80	23,56	24,13	0,57	нет	нет	нет	нет
9	90	23,63	24,26	0,63	нет	нет	локальное	нет
10	100	23,64	24,4	0,76	нет	нет	нет	нет

К.2. Тензометрические испытания Красителя N2

№ п/п	m, мг	h _{нач} , мм	h _{кон} , мм	Δh, мм	Наблюдения			
					Звук	Запах	Превращение	Взрыв
1	10	23,75	23,88	0,13	нет	нет	нет	нет
2	20	23,94	24,15	0,21	нет	нет	нет	нет
3	30	22,67	22,93	0,26	нет	нет	нет	нет
4	40	23,63	24,04	0,41	нет	нет	нет	нет
5	50	23,8	24,25	0,45	нет	нет	нет	нет
6	60	23,79	24,25	0,46	нет	нет	нет	нет
7	70	23,65	24,13	0,48	нет	нет	нет	нет
8	80	23,26	23,83	0,57	нет	нет	нет	нет
9	90	23,87	24,62	0,75	нет	нет	нет	нет
10	100	23,93	24,71	0,78	нет	нет	нет	нет

К.3. Тензометрические испытания Продукта 27В

№ п/п	m, мг	h _{нач} , мм	h _{кон} , мм	Δh, мм	Наблюдения			
					Звук	Запах	Превращение	Взрыв
1	10	23,73	23,87	0,14	нет	нет	нет	нет
2	20	23,9	24,11	0,21	нет	нет	нет	нет
3	30	22,69	22,9	0,21	нет	нет	нет	нет
4	40	23,53	23,93	0,4	нет	нет	нет	нет
5	50	23,8	24,21	0,41	нет	нет	нет	нет
6	60	23,8	24,27	0,47	нет	нет	нет	нет
7	70	23,63	24,15	0,52	нет	нет	нет	нет
8	80	23,13	23,75	0,62	нет	нет	нет	нет
9	90	23,93	24,59	0,66	нет	нет	нет	нет
10	100	23,9	24,68	0,78	нет	нет	нет	нет

К.4. Тензометрические испытания Продукта 451

№ п/п	m, мг	h _{нач} , мм	h _{кон} , мм	Δh, мм	Наблюдения			
					Звук	Запах	Превращение	Взрыв
1	10	24,33	24,42	–	да	да	да	да
2	20	23,99	24,22	–	да	да	да	да
3	30	24,21	24,51	–	да	да	да	да
4	40	23,94	24,24	–	слабый	слабый	да	нет
5	50	24,32	24,78	–	нет	слабый	да	нет
6	60	23,73	24,25	–	да	да	да	да
7	70	23,97	24,56	–	да	да	да	да
8	80	24,20	24,82	–	слабый	да	да	нет
9	90	24,12	24,87	–	да!	да	да	да
10	100	23,83	24,91	–	да	да	да	да

Обнаружено, что при прессовании до 41,3 кгс/см² вещество претерпевает превращение (темнеет, вплоть до черно-коричневого цвета). При прессовании до 10 кгс/см² также потемнело до коричневого цвета.

Гиперболическая зависимость P(h) не получается.

К.5. Тензометрические испытания Бисазида ДЦГ

№ п/п	m, мг	h _{нач} , мм	h _{кон} , мм	Δh, мм	Наблюдения			
					Звук	Запах	Превращение	Взрыв
1	2	24,30	24,31	0,01	нет	нет	нет	нет
2	4	23,06	23,08	0,02	нет	нет	локальное	нет
3	6	24,25	24,28	0,03	нет	да	локальное	нет
4	8	24,25	24,29	0,04	да	да	да	да
5	10	24,05	24,09	0,04	да	да	да	да
6	12	24,36	24,41	0,05	нет	да	локальное	нет
7	14	24,01	24,07	0,06	да	да	локальное	нет
8	16	24,26	24,36	0,10	да	да	да	да
9	18	24,36	24,45	0,09	да!	да	да	да
10	20	24,11	24,21	0,10	нет	нет	локальное	нет

Приложение Л. Протоколы определения чувствительности веществ к механическому воздействию по методике ГОСТ 4545–88

Л.1. Испытания Красителя М по методике ГОСТ

№ п/п	Наблюдения	Результат
1	Небольшое локальное превращение	Отказ
2	Превращения нет	Отказ
3	Небольшое локальное превращение	Отказ
4	Превращение, запах, звук	Взрыв
5	Небольшое локальное превращение	Отказ
6	Превращения нет	Отказ
7	Небольшое локальное превращение	Отказ
8	Небольшое локальное превращение	Отказ
9	Превращения нет	Отказ
10	Превращение, запах, звук	Взрыв
11	Небольшое локальное превращение	Отказ
12	Превращения нет	Отказ
13	Небольшое локальное превращение	Отказ
14	Небольшое локальное превращение	Отказ
15	Небольшое локальное превращение	Отказ
16	Превращения нет	Отказ
17	Небольшое локальное превращение	Отказ
18	Небольшое локальное превращение	Отказ
19	Небольшое локальное превращение	Отказ
20	Превращения нет	Отказ
21	Небольшое локальное превращение	Отказ
22	Небольшое локальное превращение	Отказ
23	Превращения нет	Отказ
24	Небольшое локальное превращение	Отказ
25	Превращения нет	Отказ

Л.2. Испытания Красителя N2 по методике ГОСТ

№ п/п	Наблюдения	Результат
1	Небольшое локальное превращение	Отказ
2	Превращения нет	Отказ
3	Превращения нет	Отказ
4	Превращения нет	Отказ
5	Превращения нет	Отказ
6	Превращения нет	Отказ
7	Превращения нет	Отказ
8	Превращения нет	Отказ
9	Превращения нет	Отказ
10	Превращения нет	Отказ
11	Превращения нет	Отказ
12	Превращения нет	Отказ
13	Превращения нет	Отказ
14	Превращения нет	Отказ
15	Превращения нет	Отказ
16	Превращения нет	Отказ
17	Небольшое локальное превращение	Отказ
18	Превращения нет	Отказ
19	Превращения нет	Отказ
20	Превращения нет	Отказ
21	Превращения нет	Отказ
22	Превращения нет	Отказ
23	Превращения нет	Отказ
24	Превращения нет	Отказ
25	Превращения нет	Отказ

Л.3. Испытания Продукта 27В по методике ГОСТ

№ п/п	Наблюдения	Результат
1	Превращения нет	Отказ
2	Превращения нет	Отказ
3	Превращения нет	Отказ
4	Превращения нет	Отказ
5	Превращения нет	Отказ
6	Превращения нет	Отказ
7	Превращения нет	Отказ
8	Превращения нет	Отказ
9	Превращения нет	Отказ
10	Превращения нет	Отказ
11	Превращения нет	Отказ
12	Превращения нет	Отказ
13	Превращения нет	Отказ
14	Превращения нет	Отказ
15	Превращения нет	Отказ
16	Превращения нет	Отказ
17	Превращения нет	Отказ
18	Превращения нет	Отказ
19	Превращения нет	Отказ
20	Превращения нет	Отказ
21	Превращения нет	Отказ
22	Превращения нет	Отказ
23	Превращения нет	Отказ
24	Превращения нет	Отказ
25	Превращения нет	Отказ

Л.4. Испытания Продукта 451 по методике ГОСТ

№ п/п	Наблюдения	Результат
1	Превращение, запах	Отказ
2	Превращение, запах	Отказ
3	Превращение, запах	Отказ
4	Превращение, запах, громкий звук!	Взрыв
5	Превращение, запах, не очень громкий звук	Отказ
6	Превращение, запах, не очень громкий звук	Отказ
7	Превращение, запах, слабый звук	Отказ
8	Превращение, запах	Отказ
9	Превращение, запах	Отказ
10	Превращение, запах, громкий звук!	Взрыв
11	Превращение, запах	Отказ
12	Превращение, запах	Отказ
13	Превращение, запах, громкий звук!	Взрыв
14	Превращение, запах	Отказ
15	Превращение, запах	Отказ
16	Превращение, запах, слабый звук	Отказ
17	Превращение, запах, громкий звук!	Взрыв
18	Превращение, запах, не очень громкий звук	Отказ
19	Превращение, запах, не очень громкий звук	Отказ
20	Превращение, запах, громкий звук!	Взрыв
21	Превращение, запах	Отказ
22	Превращение, запах, не очень громкий звук	Отказ
23	Превращение, запах, громкий звук!	Взрыв
24	Превращение, запах	Отказ
25	Превращение, запах	Отказ

Л.5. Испытания Бисазида ДЦГ по методике ГОСТ

№ п/п	Наблюдения	Результат
1	Превращения нет	Отказ
2	Превращения нет	Отказ
3	Превращения нет	Отказ
4	Превращения нет	Отказ
5	Превращения нет	Отказ
6	Превращения нет	Отказ
7	Превращения нет	Отказ
8	Превращения нет	Отказ
9	Превращения нет	Отказ
10	Превращения нет	Отказ
11	Небольшое локальное превращение	Отказ
12	Превращения нет	Отказ
13	Превращения нет	Отказ
14	Превращения нет	Отказ
15	Превращения нет	Отказ
16	Превращения нет	Отказ
17	Превращения нет	Отказ
18	Превращения нет	Отказ
19	Превращения нет	Отказ
20	Превращения нет	Отказ
21	Превращения нет	Отказ
22	Небольшое локальное превращение	Отказ
23	Приблизительно треть вещества претерпела превращение. Негромкий звук	Отказ
24	Превращения нет	Отказ
25	Превращения нет	Отказ

Приложение М. Копия акта внедрения результатов настоящей работы**УТВЕРЖДАЮ****Зам. генерального директора по
производству****Беляков Н.Г.**

2020 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов научно-исследовательской работы по теме:

«Пожаровзрывоопасность ряда нафтохинондиазидных фоторезистов»

НИР выполнена аспирантом Шушпановым А.Н. под руководством д.т.н., профессора Васина А.Я. на кафедре техносферной безопасности РХТУ им. Д.И. Менделеева по договору о сотрудничестве № 26.54-С-1-436/2018 от 24 января 2018 г. в порядке оказания научно-технической помощи в период 2016-2020 г.

Настоящий акт составлен по результатам исследований пожаровзрывоопасности натриевой соли 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты («Красителя М»), 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфохлорида («Красителя N2»), эфира 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты и бис-фенолформальдегидной смолы («Продукта 27В»), эфира 2,3,4,4'-тетраоксибензофенона и 1,2-нафтохинондиазид-(2)-5-сульфокислоты («Продукта 451») и 2,6-бис-(4'-азидобензилиден)-4-метилциклогексанона («Бисазида ДЦ»), которые были переданы в ФГУП «ГНЦ «НИОПИК» в виде заключений о пожаровзрывоопасности.

Для всех образцов определены параметры пожаровзрывоопасности на аттестованных установках по методикам ГОСТ 12.1.044-89, методом термического анализа TG-DTA изучена их термическая устойчивость, определена их чувствительность к механическому удару.

Экспериментальные данные, полученные в работе, обладают большим практическим значением. Наиболее важной является полученная информация о повышенной опасности Красителей М и N2, а также Бисазида ДЦГ, которые при нагревании до температур (118–132) °С начинают интенсивно разлагаться с выделением тепла и большой потерей массы – до 80 %. Крайне важны сведения по температурам начала интенсивного экзотермического разложения всех образцов, их параметры пожаровзрывоопасности, а также чувствительность к механическому удару, которые внесены в технологические регламенты и ТУ, используются для установления и уточнения категорий помещений и зданий по взрывопожарной и пожарной опасности, категорий взрывоопасности технологических блоков, для создания безопасных режимов работы оборудования на стадиях получения и сушки.

Данная информация используется для разработки мер пожарной безопасности и обеспечения пожаровзрывобезопасности производства указанных соединений.

Гл. технолог



Сиваков Ф.И.