

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу

Смирновой Анастасии Дмитриевны

на тему «Термическое разложение и горение гибридных гетероциклических соединений»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Диссертация Смирновой А.Д. посвящена актуальному направлению создания новых энергетических материалов, обладающих высокими эффективными значениями теплоты сгорания, скорости и полноты протекания реакции горения в окислительных средах, а также высокими значениями термической и химической стабильности.

В течение последних нескольких десятилетий значительный интерес исследователей был сосредоточен на разработке и синтезе новых высокоэнергетических соединений, состоящих из ароматических азот-кислородных гетероциклов и эксплозофорных функциональных групп (производные фуроксана, пиразола, тетразола). Эти соединения экологичны и обладают высокой энталпией образования. Например, фуроксановый цикл имеет энталпию образования 198,5 кДж/моль и высокое суммарное содержание азота и кислорода 69,7%. Исследователи интенсивно продолжают научный поиск в этом направлении, ожидая, что объединение различных гетероциклических фрагментов в одном соединении (создание гибридных энергетических материалов) может привести к появлению новых веществ с улучшенными свойствами, а также позволит синтезировать соединения в заранее заданными характеристиками. Однако в настоящее время в литературе отсутствуют сведения о термической стабильности и параметрах горения новых гибридных соединений, содержащих пиразольные и тетразольные циклы, а также ациклические нитрамины,

сконденсированные с фуразановым или тетразольным кольцами.

Актуальность работы Смирновой А.Д. состоит в детальном изучении термической стабильности и параметров горения новых высокоэнергетических гибридных соединений и в исследовании химических механизмов процессов энерговыделения новых материалов. Своевременность и необходимость проведенного исследования обусловлены тем, что полученные в работе научные результаты позволяют сформулировать рекомендации по синтезу новых высокоэффективных энергетических гибридных соединений с высокой скоростью горения.

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. Впервые в неизотермических и изотермических условиях детально исследован термический распад новых гибридных соединений, содержащих пиразольные и тетразольные циклы, а также ациклические нитрамины, сконденсированные с фуразановым или тетразольным кольцом. Установлены лимитирующие стадии и определены кинетические параметры термического разложения N-нитропиразолов, N-(нитропиразолил)тетразолов, а также гибридных соединений на основе ациклических нитраминов. Выявлены факторы, определяющие термическую стабильность изученных соединений - электроотрицательность нитропиразольного фрагмента, наличие подплавления и азидо-тетразольной изомеризации, а также ослабление связи N-NO₂, соответственно.

2. Впервые изучены закономерности горения N-(нитропиразолил)тетразолов и гибридных соединений на основе ациклических нитраминов совместно с фуразановым или тетразольным циклом. Установлено, что ведущая реакция горения расположена в конденсированной фазе, а кинетика термического разложения в жидкой фазе согласуется с кинетическими параметрами, измеренными в волне горения. Обнаружено двоякое влияние гетероциклов на скорость горения ациклических нитраминов: увеличение их летучести и снижение температуры поверхности горения приводят к снижению скорости горения, а

снижение термостабильности и повышение скорости тепловыделения в расплаве вызывает повышение скорости горения.

3. Впервые установлено, что температура поверхности горения 1,4,5,8-тетранитродифуразано[3,4-с][3,4-г]тетраазадекалина определяется не температурой кипения исходного вещества, а температурой кипения промежуточного стабильного продукта разложения.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы заключается в получении кинетических данных по разложению ряда N-(нитропиразолил)тетразолов и гибридных соединений на основе ациклических нитраминов, сопряженных с фуразановым или тетразольным кольцом; в установлении корреляция электроотрицательности заместителя и термической стабильности соединений, что позволяет целенаправленно подходить к их синтезу; в определении температуропроводности и давления насыщенных паров исследованных веществ; в разработке условий безопасного использования и хранения новых энергонасыщенных соединений; в рекомендации применения N-пиразолилтетразолов в качестве модификаторов горения ракетных топлив и порохов.

Диссертационная работа написана понятным научным языком, изложена на 142 страницах, содержит 72 рисунка и 22 таблицы. По структуре диссертация состоит из введения, литературного обзора, четырех глав, выводов и списка литературы, включающего 133 источника.

Во введении представлено обоснование темы диссертации, отражены актуальность исследований, их научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и задачи работы, перечислены основные результаты и положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен критический анализ литературы, посвященной изучению физико-химических свойств пиразолов, тетразолов, фуразанов и вторичных нитраминов, особое внимание уделено закономерностям горения и термического распада этих соединений. На основании анализа литературных данных сформулировано предположение о

существовании зависимости между длиной связи N-NO₂ и константой скорости разложения для соединений, содержащих нитраминовые фрагменты.

Вторая глава содержит описание используемых методик: исследования кинетики термического разложения в изотермических и неизотермических условиях, изготовления образцов и определения скорости горения и профиля температуры в волне горения.

В третьей главе приведены результаты экспериментов по изучению термической стабильности, определению кинетических параметров при линейном нагревании и параметров горенияmonoциклических и гибридных гетероциклических соединений на основе пиразола и тетразола, производных нитропиразолов, соединений на основе фуразана/тетразола и циклических нитраминов.

В четвертой главе представлены результаты термоаналитического исследования физико-химических превращений и определения кинетических параметров разложения исследуемых соединений, а именно monoциклических и гибридных гетероциклических соединений на основе пиразола и тетразола, а также гибридных гетероциклов на основе фуразана/тетразола и циклических нитраминов. Полученные кинетические параметры термолиза позволили автору оценить температуру самоускоряющегося разложения в адиабатических условиях, то есть сформулировать условия хранения, обеспечивающие термическую безопасность. Определены параметры горения, проведено сравнение кинетических параметров термолиза в изотермических условиях, при нагревании с постоянной скоростью, и в волне горения. Результаты термопарных измерений позволили определить коэффициенты температуропроводности и давление паров над расплавленными веществами, которые использовались для расчета скорости тепловыделения в волне горения. На основании полученных данных установлены механизмы разложения соединений. Особое внимание уделено

исследованию взаимосвязи структурного фактора и физико-химических свойств, получена корреляция расчетной длины связи N-NO₂ и константы скорости распада для исследованных соединений, содержащих нитраминовый фрагмент. Показано, что предложенная зависимость имеет предсказательный характер и может быть использована для прогнозирования свойств перспективных соединений, в состав которых входит азациклический нитрамин.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы, указывающие на решение поставленных задач.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных методов исследования, использованием аттестованного оборудования и измерительной аппаратуры, применением современных методов обработки и анализа экспериментальных данных.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на 6 Всероссийских и международных конференциях и симпозиумах, опубликованы в 8 научных статьях, в том числе в 3 статьях в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus.

По диссертации имеется ряд **вопросов и замечаний:**

1. В разделе 2.1 «Методика исследования кинетики термического разложения в неизотермических условиях» приведено краткое описание использованного прибора микрокалориметра Mettler Toledo DSC 822e, а описание методики исследования отсутствует.
2. В Главе 4, посвященной результатам работы, в разделе 4.1.2.5 «Квантово-механические расчеты и механизм начальной реакции распада изученных (пиразолил)тетразолов» указано, что квантово-химические расчеты по просьбе автора выполнены Киселевым Виталием Георгиевичем (НГУ). Принимая во внимание, что «Диссертация должна....свидетельствовать о личном вкладе автора диссертации в науку»,

следует сослаться на совместную публикацию автора с Киселевым В.Г. по указанной теме.

3. В работе проведен расчет длины связи N-NO₂ достаточно простым полуэмпирическим методом AM1 и получена незначительная вариация длины связи порядка 0.05 ангстрем, что находится в пределах ошибки использованного метода. Вывод о том, что «полученные кинетические параметры разложения гибридных циклических нитраминов позволили увеличить точность найденной ранее корреляции термической стабильности с длиной связи N-NO₂» следует обосновать более подробно.

4. Следует в отдельном разделе сформулировать рекомендации по практическому использованию всех исследованных компонентов в рецептуре твердотопливных композиций, исходя из проведенного всестороннего анализа соединений, а вывод 10 работы переформулировать следующим образом: «Для организаций, занимающихся синтезом новых ЭМ и разработкой новых твердотопливных композиций, сформулированы рекомендации по применению высокоэнергетических гибридных гетероциклических соединений».

Указанные замечания не снижают общую ценность проведенного исследования, а скорее, являются указанием на направления дальнейшего изучения высокоэнергетических гибридных гетероциклических соединений. Диссертация выполнена на высоком научном уровне, основная гипотеза работы и ее реализация являются значительным вкладом в развитие современных представлений о путях совершенствования энергетических материалов.

Я считаю, что диссертационная работа Смирновой Анастасии Дмитриевны «Термическое разложение и горение гибридных гетероциклических соединений», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования

«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора от 17 сентября 2021 г. № 1523, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Смирнова Анастасия Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук (05.17.07 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), заведующая лабораторией энергетических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)

Пивкина Алевтина Николаевна
«24» октября 2022г.



119991, Российская Федерация, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)

Телефон: 8-499-137-29-51

Электронная почта: icp@chph.ras.ru

Подпись Пивкиной А.Н. заверяю

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН

«24» октября 2022 г.



(М.Н. Ларичев)

