

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

на диссертационную работу

**Зар Ни Аунг** на тему «**Закономерности влияния катализаторов на горение энергонасыщенных материалов различного строения, содержащих нитрогруппы**»,

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

Одними из наиболее важных характеристик твердых ракетных топлив (ТРТ) и порохов является скорость их горения и зависимость скорости горения от давления. От разработчиков ТРТ и порохов требуется умение регулировать эти параметры. В этой связи изучению закономерностей и механизма горения топлив посвящены многочисленные исследования во всем мире. Исследователями разработаны несколько методов регулирования баллистических характеристик ТРТ и порохов, среди которых основное место занимает катализ процесса горения. В этих разработках РХТУ им. Д.И. Менделеева занимает ведущую роль. Здесь были детально исследованы закономерности горения баллиститных порохов (БП) и был установлен механизм их катализа.

Несмотря на то, что в основе катализа горения порохов лежат обычные химические реакции окисления-восстановления, катализ горения представляет собой сложное сочетание химических и физических процессов. Химический процесс окисления-восстановления протекает на каталитической системе, которая формируется непосредственно в процессе горения на горячей поверхности и состоит из углеродного каркаса, на котором аккумулируется катализатор. Эффективность катализа зависит от

множества параметров: от соотношения окислитель-горючее в системе, термической стабильности веществ, поставляющих окислитель в реакцию, природы катализатора, его способности накапливаться на каркасе. В свою очередь размер каркаса зависит от температуры горения топлива, теплового потока, который генерируется в газовой фазе над поверхностью горения. Таким образом, совершенно не очевидно, что эффективность действия такого уникального процесса, наблюдаемого при горении БП на основе нитроэфиров, сможет воспроизвестись при горении других энергетических материалов (ЭМ). Цель диссертационной работы Зар Ни Аунг как раз и состояла в выяснении вопроса о применимости ранее предложенного механизма катализа горения к горению различных ЭМ, содержащих нитрогруппы. Ответ на этот вопрос позволяет целенаправленно компоновать различные топлива с регулируемой скоростью горения и зависимостью ее от давления не только на основе нитроэфиров, но и других классов нитросоединений, которые могут быть более дешевы или более доступны. В этом и заключается **актуальность работы** Зар Ни Аунг.

Для решения поставленной задачи диссертант исследовал в первую очередь возможность катализа горения ранее не исследованного класса энергетических материалов на основе нитроароматики - тринитробензол (ТНБ), тринитротолуол (ТНТ), тринитрофенол (ТНФ), тринитрорезорцин (ТНР) и динитрофенол (ДНФ). Кроме того, в работе исследованы нитрамины: нитрогуанидин (НГУ), октоген (НМХ), и нитроэфиры: тетранитропентаэритрит (ТЭН), нитроцеллюлоза (коллоксилин и пироксилин №1), для которых катализ горения представлялся малоэффективным в силу их высоких температур горения и высоких скоростей горения.

**Научная новизна** работы состоит в том, что:

1. Впервые изучены закономерности горения нитроароматических соединений с добавками известных катализаторов салицилатов никеля (СН) и меди (СМ), а также фталата меди-свинца (ФМС) в присутствии и без углеродных материалов сажи (УМ-76) и углеродных нанотрубок (УНТ).

Показано, что закономерности влияния катализаторов на горение этих ВВ качественно не отличаются от таковых для БП.

2. Показано, что на горение высокоэнергетических ВВ класса нитраминов и нитроэфиров, обладающих высокими скоростями и температурами горения, также оказывают влияние катализаторы, но только при введении их совместно с сажой и, особенно, с УНТ.

3. Впервые показано, что для исследованных образцов нет взаимосвязи между влиянием катализаторов (до 4%) на скорость горения и на термическое разложение.

4. Впервые исследованы параметры волны горения ТНТ, ТНФ и ТНР с катализаторами и без и показано, что катализатор повышает градиент температуры и скорость тепловыделения в зоне каркаса, причем скорость горения увеличивается в большей степени, чем градиент. На поверхности погашенных образцов ТНФ и ТНР обнаружен сажистый каркас, на котором происходит накопление частиц катализатора и увеличивается коэффициент теплопроводности.

**Теоретическая и практическая значимость** диссертационной работы заключается в установлении механизма катализа горения различных классов ЭМ, горение которых происходит в результате окислительно-восстановительных реакций. Катализ протекает по единому механизму: формирование на поверхности горения углеродного каркаса, накопление на нем катализатора, который ускоряет тепловыделение на каркасе и обеспечивает повышенный коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ) каркаса по сравнению  $\lambda$  зоны над поверхностью горения образцов без катализатора.

Предложенный механизм катализа горения позволяет целенаправленно компоновать различные топлива с регулируемой скоростью горения и зависимостью её от давления не только на основе нитроэфиров, но и других классов нитросоединений, которые могут быть более дешевы или более доступны. Заряды из этих топлив можно получить с использованием вальцевания и проходного прессования.



**Диссертационная работа** написана понятным научным языком, изложена на 155 страницах, содержит 92 рисунка и 72 таблицы. По структуре диссертация состоит из введения, литературного обзора, трех глав, заключения и списка литературы, включающего 82 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 механизма горения и катализа баллистических порохов, а также влияние катализаторов на горение нитроцеллюлозы (НЦ) и индивидуальных взрывчатых веществ. Особое внимание уделено закономерностям горения и термического разложения ароматических нитросоединений, будущих объектов исследований. На основании анализа литературных данных сформулированы задачи работы.

**Вторая глава** содержит характеристики используемых веществ и описание используемых методик: изготовление зарядов, определение скорости горения и температурного профиля волны горения, электронно-микроскопическое исследование ЭМ, определение их температуры вспышки и времени её задержки.

**В третьей главе** приведены результаты экспериментов по изучению горения ароматических нитросоединений, нитроаминов и нитроэфиров, а также влияния катализаторов на скорость горения этих веществ. Особенностью этой главы является довольно подробное описание экспериментальных данных, в ряде случаев включающие объяснения процессов и явлений, скорее характерные для главы, где приводится обсуждение результатов.

**Четвертая глава.** В отличие от третьей главы раздел «Обсуждение результатов» слабо иллюстрирован рисунками, которые в основном расположены в предыдущем разделе, что не совсем удобно. Анализ

полученных результатов позволил диссертанту сделать важный вывод, что в катализе горения всех исследованных классов веществ особую роль играет сажа и, особенно, УНТ. Причем зависимость эффективности действия катализаторов зависит от соотношения их с сажей и УНТ и имеет экстремальный характер. С использованием полученных термопарных данных диссертант рассчитал тепловой баланс на поверхности при горении катализированных образцов ТНР, ТНФ и ТНТ и показал, что основное количество тепла ( $\geq 80\%$ ), необходимого для распространения горения, поступает в к-фазу из каркаса, т.е. эта зона является ведущей и определяет скорость горения. При этом им было показано, что даже большие количества катализатора (15-20%) либо не влияют на время задержки вспышки исследованных веществ, либо влияние их таково, что увеличения скорости разложения не позволяет объяснить высокий рост скорости горения. Все это, по мнению диссертанта, свидетельствует о том, что основное влияние катализаторы оказывают на окислительно-восстановительные реакции в зоне каркаса. Кроме ускорения химической реакции катализаторы ускоряют скорость горения и в результате физических причин: в результате накопления частиц металла и УНТ на каркасе коэффициент его теплопроводности ( $\lambda_{\text{каркас}}$ ) для ТНФ и ТНР в 2,4 и 7 раз выше (при давлении 2 МПа), чем  $\lambda$  зоны над поверхностью горения образцов без добавок.

**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 10<sup>ти</sup> Всероссийских и международных конференциях и



симпозиумах, опубликованы в 9 научных статьях, в том числе в 3 статьях, входящих в перечень ВАК, и в 2 статьях в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus.

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

1. В названии диссертации есть слова «ЭМ различного строения», однако в работе не отслеживалось влияние строения ЭМ на эффективность катализа. Видимо, речь должна была идти о «ЭМ различной природы» или «ЭМ различных химических классов».
2. Автор провел очень скрупулезную работу по исследованию распределения температуры в волне горения как катализированных, так и некатализированных образцов ТНТ, ТНФ и ТНР при давлении 2 МПа. Исследование некатализированных образцов ТНТ, ТНФ и ТНР автору нужно было только для сравнения. Удивляет очень высокие температуры поверхности исследованных представителей нитроароматики. Расчет теплового баланса на поверхности горения, например, для ТНР показывает, что тепловой поток из газовой фазы (259 Дж/г) не способен прогреть вещество до температуры поверхности и расплавить (788 Дж/г). Следовательно, горение распространяется за счет тепловыделения в конденсированной фазе, а этот поток тратится на испарение неразложившегося там вещества. Этот вывод находится в противоречии с ранними исследованиями горения нитроароматических соединений, которые, как известно, весьма летучи и их горение, казалось бы, должно описываться моделью горения Беляева-Зельдовича с ведущей реакцией в газовой фазе. Однако оказывается, что именно низкие теплоты испарения этих веществ приводят к высоким температурам испарения (поверхности) при повышенных давлениях и, соответственно, к мощному тепловыделению в ж-фазе. Очень жалко, что автор не обратил внимание на этот факт и не внес его в раздел о научной новизне своей работы.
3. В Методической части автор приводит характеристики используемых веществ, однако нет ни одной ссылки, указывающей на источник

информации.

4. Автор делает вывод, что катализ горения протекает по единому механизму. Тем не менее, остается вопрос, почему эффективность катализа между разными классами веществ и даже внутри одного класса различна. Так, нитроароматические соединения ТНТ, ТНФ и ТНР имеют похожие физико-химические параметры, близкий механизм разложения, одинаковое количество окислителя (нитрогрупп) в молекуле, а катализу в большей мере подвержен ТНР, хотя он имеет самую высокую температуру горения. Хуже всех исследованных соединений катализируются нитраминами, вне зависимости от температуры их горения.

Указанные замечания не снижают общую ценность и практическую значимость проведенного исследования. Диссертация выполнена на высоком научном уровне, основная гипотеза работы и ее реализация являются значительным вкладом в **решение научной задачи** регулирования баллистических характеристик энергетических материалов различных химических классов, имеющей значение для развития теории горения.

Диссертационная работа Зар Ни Аунг «Закономерности влияния катализаторов на горение энергонасыщенных материалов различного строения, содержащих нитрогруппы», 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, Зар Ни Аунг, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (05.17.07 Химическая технология топлива и

высокоэнергетических веществ), декан инженерного химико-технологического факультета, заведующий кафедрой химии и технологии органических соединений азота Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Синдицкий Валерий Петрович

«26» июля 2023г.

Подпись Синдицкого В.П. заверяю:  
Ученый секретарь  
РХТУ им. Д.И. Менделеева



Калинина Н.К.

Адрес:

ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева,

125480 Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1, строение 2

Тел.: (495) 496-60-27, факс: (495) 496-60-27 E-mail: [vps@muctr.ru](mailto:vps@muctr.ru)

ДАТА 26.07.2023 г.