

ОТЗЫВ

официального оппонента Астахова А.М. на диссертационную работу

Смирновой Анастасии Дмитриевны

на тему: «Термическое разложение и горение гибридных гетероциклических соединений», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

1. Актуальность избранной темы

Гетероциклические соединения с высоким содержанием азота представляют значительный интерес в качестве перспективных высокоэнергетических материалов. И если свойства и энергетические возможности простейших гетероциклов и их нитропроизводных к настоящему времени, в основном, изучены, то более сложные по строению гибридные гетероциклические соединения исследованы существенно меньше. Всевозможные варианты сочетания в одной молекуле различных гетероциклов позволяют регулировать её свойства и получать соединения с заданным комплексом физико-химических и энергетических характеристик. В этой связи рассматриваемая работа, направленная на исследование термического разложения и горения гибридных гетероциклических соединений, несомненно, является актуальной и имеет как научный, так и важный практический интерес.

2. Научная новизна

Впервые детально изучено термическое разложение новых гибридных гетероциклических соединений, содержащих пиразольные тетразольные циклы, а также циклические нитраминопроизводные фуразана и тетразола. Определены кинетические и активационные параметры, установлены лимитирующие стадии, основные закономерности и механизмы термического разложения. Впервые исследованы закономерности горения N-пиразолилтетразолов и циклических нитраминов, содержащих фуразановые и тетразольный гетероциклы, в широком диапазоне давлений. Установлена ведущая реакция горения, определены параметры уравнений зависимости скорости горения от давления и кинетические параметры в волне горения. Показано хорошее согласование кинетических параметров полученных при исследовании горения с кинетическими параметрами термораспада, что свидетельствует о едином механизме разложения соединений в обоих случаях.

3. Достоверность полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Работа выполнена с применением современных приборных методов исследования: дифференциально-сканирующей калориметрии, термогравиметрии, масс-спектрометрии,

ИК-спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии, манометрического метода, термопарной методики изучения волны горения и метода определения скорости горения в бомбе постоянного давления. Достоверность и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечиваются внутренней непротиворечивостью результатов исследования и их соответием современным теоретическим представлениям органической и физической химии.

4. Научная и практическая значимость полученных автором результатов

Установлены кинетические и активационные параметры термического разложения N-пиразолилтетразолов и циклических нитраминопроизводных фуразана и тетразола. Корреляционная зависимость, связывающая длину связи N–NO₂ со скоростью термического разложения, позволяет прогнозировать стабильность новых соединений данного класса и целенаправленно подходить к их синтезу.

В результате исследования горения N-пиразолилтетразолов и циклических нитраминопроизводных фуразана и тетразола установлены количественные параметры процесса и обнаружено, что они являются быстрогорящими соединениями, что позволяет рассматривать их в качестве модификаторов горения ракетных топлив и порохов. Для исследованных веществ определены коэффициенты температуропроводности и температурная зависимость давления паров.

5. Анализ содержания работы. Соответствие требованиям, предъявляемым к диссертациям

Диссертация построена классически и состоит из введения, литературного обзора (первая глава), описания используемых в работе методик (вторая глава), экспериментальной части (третья глава) и обсуждения результатов (четвертая глава). Далее следует заключение с выводами и список цитируемой литературы из 133 ссылок. Работа изложена на 142 страницах и включает 72 рисунка и 22 таблицы.

Во введении (стр. 5-9) обоснована актуальность темы диссертации и сформулирована цель и задачи исследования. Приведены сведения о научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов.

В первой главе (литературный обзор) (стр. 10-42) приведён анализ научных публикаций по физико-химическим свойствам, закономерностям термического разложения и горения пиразолов, тетразолов, фуразанов и циклических нитраминов - структурных компонентов гибридных молекул.

Критический анализ значительного числа цитируемых диссертантом работ, несомненно, способствовал рациональному решению поставленных задач. Кроме этого, автор продемонстрировал владение поиском научных литературных источников.

Вторая глава (методическая часть) (стр. 43-48). Соискатель описывает используемые в работе экспериментальные методики исследования кинетики термического разложения, измерения скорости горения и исследования распределения температуры в волне горения. Использованные приборы и методы ранее широко применялись для подобных задач, хорошо себя зарекомендовали и не вызывают возражений.

Третья глава (экспериментальная часть) (стр. 49-77) содержит обширный материал по исследованию термического разложения и изучению закономерностей горения изомерных динитропиразолов, различных нитропиразолитетразолов, циклических нитраминопроизводных фуразана и тетразола. Для изученных соединений приводятся кривые газовыделения при различных температурах, термограммы DSC и TGA, зависимости скорости горения от давления и температурные профили в волне горения. К сожалению, для продуктов разложения не приведены сами ИК-спектры, а даны лишь только отдельные волновые числа пиков с их возможным отнесением, что не позволяет дать независимую интерпретацию спектра.

В четвертой главе (обсуждение результатов) (стр. 78-126) описаны методы обработки первичных экспериментальных данных, приводятся температурные зависимости констант скорости термического разложения и давления паров исследованных веществ, из которых вычислены Аррениусовские активационные параметры. На основании первичных кинетических данных и результатов анализа продуктов разложения, в сочетании с известными литературными данными по термическому разложению гетероциклов, соискателем предложены разумные и внутренне непротиворечивые схемы термического разложения исследуемых соединений, сделаны выводы о лимитирующих стадиях.

По первичным данным зависимости скорости горения от давления найдены коэффициенты в законе скорости горения. Использование данных термопарной методики, с привлечением модели Зельдовича, позволило соискателю извлечь уникальную информацию по кинетике разложения исследуемых веществ при высоких температурах в волне горения.

Заключение с выводами по работе (стр. 127-128) вполне обосновано и отражает суть проделанной работы. Вместе с тем, вывод 10 представлен лишь общими словами и не несёт какой-либо информации, вполне можно было обойтись и без него.

6. Личный вклад автора

Сведения о личном вкладе автора приведены в диссертации. Сведения о публикациях по теме диссертационного исследования и аprobации работы имеются как в диссертации, так и в автореферате.

8. Достоинства и недостатки

Достоинством диссертационной работы является получение новых экспериментальных данных по свойствам не исследованных ранее соединений и опубликование результатов в 8 печатных работах: 3 статьи в зарубежных журналах индексируемых в Scopus и Web of Science, 2 статьи в трудах международного научного семинара «New Trends in Research of Energetic Materials», 2 статьи в сборнике РХТУ и тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции.

К сожалению, работа не лишена недостатков, главным образом, описок, опечаток и мелких технических ошибок. Ниже список некоторых из них:

- 1) Температура плавления 1,3-DNP по данным DSC согласуется с литературной (рис. 14, табл. 1), но для 1,4-DNP (рис. 13, табл. 1) она на 6° ниже ранее опубликованного значения. С чем это может быть связано?
- 2) Для DNPT в табл. 1 указана $T_{\text{пл.}} > 150^{\circ}\text{C}$, но по данным DSC (рис. 26) вещество плавится при температуре 101°C , а максимум его разложения наблюдается при температуре 141°C . Чем объяснить такое несоответствие?
- 3) Подписи к рис. 9, 10 и 11 приводятся дважды;
- 4) Ошибки в брутто-формулах 1,3- и 1,4-DNP (стр. 50);
- 5) В подписи к рис. 38 говорится о кривых газовыделения при различных температурах, однако приводится лишь одна кривая при температуре 80°C ;
- 6) Логарифм предэкспоненциального множителя принято записывать не как $\log A$ (в таком виде она требует указания основания логарифма в нижнем индексе, т.е. $\log_{10} A$), а как $\lg A$. В случае натурального логарифма $\ln A$;
- 7) На стр. 102 (и в автореферате на стр. 10) при сравнении энергий активации дважды указывается одно и то же вещество 1-NPT: $\text{DNPT} < \text{1-NPT} \sim \text{1-NPT} < \text{NAPT}$;
- 8) Не всегда верные значения коэффициентов пересчёта калорий в джоули, например, на стр. 117 ($1.67 \text{ Дж г}^{-1} \text{ K}^{-1} \neq 0.35 \text{ кал г}^{-1} \text{ K}^{-1}$);
- 9) В автореферате на стр. 15 говорится о неких гипотетических каркасных производных гексогена R1RDX и R2RDX, но формул веществ не приводится. В самой же диссертации даже нет упоминания об этом!
- 10) Нет в диссертации и корреляционного уравнения, приводимого в автореферате, для прогнозирования термической стабильности нитраминов! В самом уравнении явная ошибка в коэффициентах, показатели степени 10^{-189} и $e^{400-450}$ (после подстановки длины связи) значительно превышают вычислительные возможности калькуляторов, логарифмирование позволяет сделать расчёт, но также не приводит к разумности получаемых конечных значений констант скорости.

Высказанные замечания не умаляют основных достижений диссертационной работы и являются следствием невнимательности автора, не вычитавшего диссертацию и автореферат перед публикацией. С другой стороны, это свидетельствует о том, что автор писал свою работу самостоятельно.

Заключение

Принимая во внимание вышеизложенное, считаю, что по своей актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов, диссертационная работа Смирновой Анастасии Дмитриевны «Термическое разложение и горение гибридных гетероциклических соединений» полностью 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 по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент,
кандидат химических наук (02.00.04 –
физическая химия), доцент федерального
государственного бюджетного учреждения
высшего образования «Сибирский
государственный университет науки и
технологий имени академика М.Ф.
Решетнёва», 660037, г. Красноярск, пр.имени
газеты «Красноярский рабочий», 31
e-mail: alexastachov@mail.ru
тел.: 8(391)227-12-17

Александр Михайлович Астахов

28.10.2022

Подпись Астахова А.М. заверяю.

Проректор по научной и инновационной деятельности,
д.ф.-м.н, профессор

Ю. Ю. Логинов

