

## Пироправка.

Справочник по взрывчатым веществам, порохам и пиротехническим составам.

**АВТОР ЭТОЙ КНИГИ РЕШИТЕЛЬНО ПРОТИВ ЛЮБЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ ТЕРРОРИЗМА И ЭКСТРЕМИЗМА. ЧИТАЯ ЭТУ КНИГУ ВЫ СОГЛАШАЕТЕСЬ С ТЕМ, ЧТО АВТОР СПРАВОЧНИКА НЕ МОЖЕТ НЕСТИ ОТВЕТСТВЕННОСТИ ЗА ЛЮБЫЕ НЕЖЕЛАТЕЛЬНЫЕ ПОСЛЕДСТВИЯ, ВОЗНИКШИЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНФОРМАЦИИ ИЗ ЭТОЙ КНИГИ. ВЫ ПОДТВЕРЖДАЕТЕ, ЧТО ПОЛНОСТЬЮ ОСОЗНАЕТЕ ВСЕ ОПАСНОСТИ, КОТОРЫЕ МОГУТ ВОЗНИКНУТЬ ПРИ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ДАННОЙ КНИГИ. ЕСЛИ ВЫ НЕ СОГЛАСНЫ ЧАСТИЧНО ИЛИ ПОЛНОСТЬЮ С НАПИСАННЫМ ВЫШЕ, ТО НЕ ЧИТАЯ, НЕМЕДЛЕННО УДАЛИТЕ ЭТУ КНИГУ**

**Москва 2008**

## Оглавление:

Оглавление: . . . . .	2
Предисловие . . . . .	8
1.0 Взрывчатые вещества. Основные принципы, свойства и характеристики. . . . .	10
1.1 Взрывчатые вещества (далее ВВ) . . . . .	10
1.2 Характеристики ВВ: . . . . .	16
1.3 Иницирующие ВВ . . . . .	27
1.4 Бризантные (вторичные) ВВ. . . . .	28
2.0 Иницирующие ВВ . . . . .	29
2.1 Гремучая ртуть, фульминат ртути. $Hg(CNO)_2$ . . . . .	29
2.2 Неорганические азиды. . . . .	31
Азид* свинца, свинца диазид, LA, $Pb(N_3)_2$ . . . . .	31
Азиды . . . . .	33
Азид серебра. $AgN_3$ . . . . .	34
Азид кадмия . . . . .	34
Азид меди II $Cu(N_3)_2$ . . . . .	35
2.3 Органические азиды. . . . .	35
Циануртриазид, 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин, ЦТА . . . . .	35
1,1-диамино-3,3,5,5,7,7-гексаазидоциклотетрафосфазен (ДАНА) . . . . .	36
2.4 Тринитрорезорцината свинца моногидрат, стифнат* свинца, тенерес, трицинат, ТНРС . . . . .	37
Стифнаты – соли стифниновой кислоты (тринитрорезорцина) $C_6H_2(NO_2)_3(OH)_2$ . . . . .	38
2.5 Производные тетразола . . . . .	38
Тетразен, моногидрат 5-(4-амидино-1-тетразено)тетразола. . . . .	38
Основная свинцовая соль азоттетразола $[N_4CN_2CN_4]Pb \cdot PbO \cdot 5H_2O$ . . . . .	39
Ртутная соль нитротетразола (нитротетразолат ртути). . . . .	39
2-метил-5-нитротетразол. . . . .	41
2.6 Комплексные соединения. . . . .	41
Тетрааммин-цис-бис(5-нитро-2Н-тетразолато- $N^2$ ) кобальта III перхлорат, ВНСР . . . . .	41
Пентааммин-(5-цианотетразолато- $N^2$ ) кобальта III перхлорат, (вещество СР) . . . . .	42
Пентааммин-(5-нитротетразолато- $N^2$ ) кобальта III перхлорат, (Вещество НСР) . . . . .	42
Перхлорат 5-гидразинотетразолртути II. . . . .	43
Вещество «Циркон» (GTG) $[Cd(NH_2NHCONHNH_2)_3](ClO_4)_2$ . . . . .	43
$(NH_4)_2[Fe(NT)_4(H_2O)_2]$ . . . . .	43
Тригидразинникеля нитрат, ННН, $Ni(N_2H_4)_3(NO_3)_2$ . . . . .	43
2.7 Нитрозогуанидин, $(NH_2)C(=NH)NHNO$ . . . . .	44
2.8 Диазосоединения. . . . .	44
Диазодинитрофенол, 4,6-динитробензол-2-диазо-1-оксид, 4,6-динитрохинондиазид-2, ДХД, ДАНФ, DINOL, DDNP . . . . .	44
Перхлорат 2,4-динитрофенилдиазония . . . . .	45
2.9 Перекись ацетона . . . . .	46
2.10 Гексаметилентрипероксиддиамин, перекись уротропина, ГМТД. . . . .	48
2.11 Ацетилениды . . . . .	49
Ацетилениды меди I, $CuC \equiv C Cu$ или $CuC \equiv CH$ (кислая соль) . . . . .	49
ацетиленид серебра $Ag_2C_2$ . . . . .	49
2.12 Калия 4,6-динитро-7-гидрокси-7-гидробензофуроксанид, KDNBF $C_6H_3N_4O_7K$ . . . . .	50
Калия 7-гидроксиламино-4,6-динитро-4,7-дигидробензофуроксанид. $C_6H_4N_5O_7K$ . . . . .	50
*- Пикрилхлорид - 2,4,6-тринитрохлорбензол, . . . . .	50
Пикрамид, тринитроанилин . . . . .	51
3.0 Ароматические нитросоединения. . . . .	52
3.1 1,3-Динитробензол, m-динитробензол, ДНБ. . . . .	52
3.2 1,3,5-Тринитробензол, ТНБ . . . . .	53
3.3 Гексанитробензол. . . . .	54
3.4 2,4,6- Тринитротолуол, тол, тротил, ТНТ. . . . .	55
3.5 2,4,6- Тринитроксилол, ксилит, ксилит, TNX . . . . .	58
3.6 2,4,6-Тринитроанизол, тринол, нитролит, метилпикрат . . . . .	59
3.7 2,4,6-Тринитрофенол, пикриновая кислота, мелинит, лиддит, шимоза, ТНФ . . . . .	60
* - Пикраты . . . . .	62

Пикрат аммония (explosive D) .....	62
3.8 1,3-Диамино-2,4,6-тринитробензол, тринитрофенилендиамин, DATB, ДАТБ. ....	63
3.9 1,3,5-Триамино-2,4,6-тринитробензол, ТАТБ, ТАТВ .....	65
3.10 Динитронафталин, ДНН, DNN .....	67
3.11 Гексанитродифенил, гексанитробифенил .....	68
3.12 Гексанитродифениламин, гексил, гексит, дипикриламин. ....	69
3.13 Гексанитродифенилсульфид, гексид, пикрилсульфид, ГНДС. ....	70
3.14 Гексанитроазобензол, бис-(2,4,6-тринитрофенил)-диазен, HNAV, ГНАБ .....	71
3.15 Гексанитростильбен, HNS, ГНС. ....	71
3.16 3,3'-диамино-2,2',4,4',6,6'-гексанитродифенил, дипикрамид, DIPAM .....	73
3.17 2,2'',4,4'',4'',6,6'',6''-октанитро-мета-терфенил, октанитротерфенил, октанит, ONT .	74
3.18 2,2',2'',4,4',4'',6,6',6''-нонанитротрифениламин, трипикриламин. ....	75
2,4,6,2,4,2,4-гептанитротрифениламин (НТФА).....	75
3.19 2,6-бис(пикриламино)-3,5-динитропиридин, РУХ, пирин. ....	75
3.20 2,4,6-трис(пикриламино)-1,3,5-триазин, N <sup>2</sup> ,N <sup>4</sup> ,N <sup>6</sup> -трипикрилмеламин, ТРМ, ТПАМТ.....	76
3.21 2,4,6-трипикрил-1,3,5-триазин, ТПТ, трилен .....	76
3.22 Тетранитродибензо-1,3а-4,4а-тетраазапентален, тетранитродибензо-1,2,5,6- тетраазацклооктатетраен, тетранитродибензо-[d]-6-триазолио-[2,1-а]-11-триазолат, ТАСОТ, ТАКОТ. ....	77
3.23 Бензотрифуроксан (т.н. гексанитрозобензол), бензо-трис-(1,2,5-оксадиазол-2- оксид), БТФ, ВТФ. ....	78
4.0 Нитраминаы .....	79
4.1 2,4,6-Тринитрофенил-N-метилнитрамин, тетрил, нитрамин. ....	79
4.2 Циклотриметилентринитрамин, гексоген, 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазацклогексан, cyclonite, Hexonite, RDX, Hx, C <sub>6</sub> , T <sub>4</sub> .....	81
* - Уротропин, гексаметилентетрамин, гексамин .....	84
** - Динитрат уротропина (СН <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub> •2HNO <sub>3</sub> .....	85
*** - ДАПТ (диацетилпентаметилентетрамин) .....	85
**** - Циклотриметилентринитрозамин, ЦТМТНА, ТТТ. ....	85
4.3 Циклотетраметилентетранитрамин,1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазацклооктан, октоген, НМХ, homocyclonite .....	86
* - ДПТ- динитропентаметилентетрамин. ....	89
ДНПТ – динитропентаметилентетрамин. ....	90
4.4 Этилендинитрамин, N,N'-динитроэтилендиамин, ЭДНА, haleite. ....	91
*** - Динитроэтиленмочевина .....	93
4.5 Нитрогуанидин, пикрит, NQ (NH <sub>2</sub> )C(=NH)NHNO <sub>2</sub> (α- форма), (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C=NNO <sub>2</sub> (β - форма) .....	93
1,2-динитрогуанидин, .....	94
4.6 Нитромочевина, нитрокарбамид, NH <sub>2</sub> CONHNO <sub>2</sub> .....	95
4.7 Динитроглиоксальуреид, динитрогликолурил, DINGU .....	95
4.8 Тетранитроглиоксальуреид, Тетранитрогликолурил, SORGUYL, TENGU .....	96
4.9 1,4-Динитропиперазин, Дазин. ....	97
4.10 Диэтанолнитраминдинитрат, Ди-(2-нитроксиэтил)-нитрамин, β,β'- динитрооксиэтилнитрамин, ДИНА, O <sub>2</sub> NN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .....	97
5.0 Нитроэфиры .....	98
5.1 Тетранитропентаэритрит, пентаэритриттетранитрат, ТЭН, пентрит, PETN C(CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .....	98
5.2 Маннитолгексанитрат, нитроманнит, CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub> (CHONO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub> .....	100
5.3 Глицеринтринитрат, нитроглицерин, тринитрин, НГЦ .....	101
5.4 Динитроэтиленгликоль, нитрогликоль, этиленгликольдинитрат, ЭГДН, (СН <sub>2</sub> ОНО <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .....	102
5.5 Динитродиэтиленгликоль, диэтиленгликольдинитрат, (СН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> ОНО <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> О .....	102
5.6 Триэтиленгликольдинитрат, тригликольдинитрат, TEGDN O <sub>2</sub> NOCH <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> ОСН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> ОСН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> ОНО <sub>2</sub> .....	103
5.7 1,2,4-бутантриолтринитрат, тринитробутантриол, ВТТН O <sub>2</sub> NOCH <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> СН(ОНО <sub>2</sub> )СН <sub>2</sub> ОНО <sub>2</sub> .....	103
5.8 Нитраты целлюлозы, нитроцеллюлоза, нитроклетчатка, НЦ .....	104
нитрокрахмал [С <sub>6</sub> Н <sub>7</sub> О <sub>2</sub> (ОН) <sub>3-x</sub> (ОНО <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> ] <sub>к</sub> .....	105
нитродекстрин (β-нитродекстрин) .....	105

5.9 Нитроизобутилглицеринтринитрат, нитроизобутантриолтринитрат NIBTN	
$O_2NC(CH_2ONO_2)_3$ .....	106
6.0 Алифатические и гетероциклические нитросоединения .....	106
6.1 Нитрометан $CH_3NO_2$ .....	106
6.2 Тетранитрометан, $C(NO_2)_4$ .....	107
6.3 бис – (тринитроэтил) мочевины, дитринитроэтилкарбамид, БТЭМ, VTNEU, [ $C(NO_2)_3CH_2NH$ ] $_2CO$ .....	108
6.4 бис – (тринитроэтил)нитрамин, дитринитроэтилнитрамин, VTNEN, НОХ, Вещество «Б» [ $C(NO_2)_3CH_2$ ] $_2NNO_2$ .....	109
6.5 бис–[N-(тринитроэтил)нитрамино]этан, N,N-бис(тринитроэтил)этилендинитроамин Октанитро-диазаоктан, ZOX, VTNEEDNA, Вещество «Н» $C(NO_2)_3CH_2N(NO_2)CH_2CH_2N(NO_2)CH_2C(NO_2)_3$ .....	110
6.6 N-метил-N-тринитроэтилнитрамин, $CH_3N(NO_2)CH_2C(NO_2)_3$ .....	110
6.7 N-этил-N-тринитроэтилнитрамин, $C_2H_5N(NO_2)CH_2C(NO_2)_3$ .....	110
6.8 β-тринитроэтил-4,4,4-тринитробутират, тринитроэтиловый эфир тринитромасляной к-ты TNETNB, $C(NO_2)_3CH_2CH_2(CO)OCH_2C(NO_2)_3$ .....	111
6.9 бис–(тринитроэтил)формаль, TEFO ( $C(NO_2)_3CH_2O$ ) $_2CH_2$ .....	111
Тринитроэтилортоформиат ( $C(NO_2)_3CH_2O$ ) $_3CH$ .....	112
Тринитроэтилортокарбонат ( $C(NO_2)_3CH_2O$ ) $_4C$ .....	112
Бис-(тринитроэтил)карбонат ( $C(NO_2)_3CH_2O$ ) $_2CO$ .....	112
2,2,2-тринитроэтил-2-нитроксиэтиловый эфир (TNEN) $C(NO_2)_3CH_2OCH_2CH_2ONO_2$ ..	112
* - $C(NO_2)_3CH_2OH$ – тринитроэтанол. ....	112
6.10 5-оксо-3-нитро-1,2,4-триазол, нитротриазолон, оксонитротриазол, НТО, НТО ..	113
7.0 Новые и перспективные ВВ. ....	114
7.1 Ароматические нитросоединения. ....	114
1,3,5-тринитро-2,4,6-трипикрилбензол, TNTPB. ....	114
3-пикриламины-1,2,4-триазол, ПАТ, ПАТО. ....	115
Пентанитрофенилазид. ....	115
7.2 Производные нитробензофуроксанов: .....	116
7-амино-4,6-динитробензофуроксан, ADNBF .....	116
5,7-диамино-4,6-динитробензофуроксан (CL-14) .....	116
Аминонитробензодифуроксан (CL-18) .....	116
7-амино-4,5,6-тринитробензофуроксан (CL-17) .....	116
7.3 Нитрофуразаны и нитрофуроксаны .....	117
3-нитрамино-4-нитрофуразан. ....	117
3,3'-диамино-4,4'-азоксифуразан, DAAF. ....	117
3,3'-диамино-4,4'-азофуразан DAAZF $H_2N(C_2N_2O)-N=N-(C_2N_2O)NH_2$ .....	118
3,3-динитродифуразановый эфир. ....	118
3,3'-динитро-4,4'-азоксифуразан (татин, DNAF) .....	118
4,4'-динитро-3,3'-дифуразан. ....	118
1,4-динитрофуразано-[3,4-b]пиперазин. ....	118
4,4'-динитро-3,3'-диазенофуроксан .....	119
7.4 Нитрамины .....	119
Транс-1,4,5,8-тетранитро-1,4,5,8-тетраазадекалин, TNAD .....	119
2-нитроимино-5-нитро-гексагидро-1,3,5-триазин, NNHT .....	120
2,4,6-тринитро-2,4,6-триазадиазоциклогексанон, КЕТО-RDX, К-6, TNTC .....	120
*- Динитромочевина $OC(NHNO_2)_2$ .....	121
2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0 <sup>5,9</sup> .0 <sup>3,11</sup> ]додекан, гексанитрогексаазаизовюрцитан, HNIW, CL-20 .....	121
4,10-динитро-2,6,8,12-тетраокса-4,10-дiazатетрацикло-додекан, TEX, DTIW .....	123
5,7-динитро-3,7-диаза-1,3-диоксобицикло[3.3.0]октан-2-он, DDD .....	123
*- Метилендинитрамин (MEDINA) $CH_2(NHNO_2)_2$ .....	124
Тетранитротетраазабициклононанон, 2,5,7,9-тетранитро-2,5,7,9- тетраазабицикло[4.3.0]нонан-8-он, TNABN, К-56 .....	124
1,3,5,5-тетранитрогексагидропиримидин, DNNC .....	124
1,3,3-тринитроазетидин, TNAZ .....	125
7.5 Алифатические и каркасные нитросоединения. ....	126
1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, DADNE, Апрол, FOX-7. ....	126
Октанитрокубан, ONC. ....	127
1,3,5,7-тетранитрокубан .....	127

1,3,5,7-тетранитроадамантан	127
7.6 Производные имидазола, пиразина и пиридина	128
2,4-динитроимидазол, DNI-24	128
Аммониевая соль 2,4,5-тринитроимидазола	128
1-метил-2,4,5-тринитроимидазол MTNI	128
2,5-диамино-3,6-динитропиразин, ANPZ-i	128
2,6-диамино-3,5-динитропиразин, ANPZ	129
2,6-диамино-3,5-динитропиразин-1-оксид, LLM-105, PZO, И-2, N-оксид	129
2,4,6-Тринитропиридин, TNPу	129
7.7 Производные 1,2,4-триазола:	129
1,1'-динитро-3,3'-аза-1,2,4-триазол	129
Аммониевая соль 3,5 динитро -1,2,4 триазола, ADNT	130
3-амино-5-нитро-1,2,4 триазол. ANTA	130
* - 3,5-динитро-1,2,4-триазол	130
1-метил-3,5-динитро-1,2,4-триазол	130
1-(2-нитроэтил)- 3,5 динитро -1,2,4-триазол	130
7.8 Высокоазотные энергоемкие вещества	131
3,3'-азобис-(6-амино-1,2,4,5-тетразин), DAAT	131
3,6-диамино-1,2,4,5-тетразин-1,4-диоксид LAX-112, TZX	131
Гуанилмочевины динитрамид. GUDN, FOX-12	131
8.0 Кислородосодержащие неорганические соли, способные к детонации	132
8.1 Нитрат аммония, азотнокислый аммоний, аммиачная селитра, AC, AN, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	132
8.2 Нитрат гуанидина (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C=NH•HNO <sub>3</sub>	132
8.3 Нитрат мочевины CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> •HNO <sub>3</sub>	133
8.4 Динитрат этилендиамина, этилендиаминдинитрат, PH-salz, EDDN, DIAMIN (CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> •2HNO <sub>3</sub>	133
8.5 Нитрат метиламина CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> •HNO <sub>3</sub>	134
Перхлорат метиламина	134
8.6 Перхлорат аммония, ПХА NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	134
8.7 Перхлорат гуанидина (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C=NH•HClO <sub>4</sub>	135
8.8 Аммония динитрамид, аммониевая соль динитразовой к-ты, АДНА, ADN, SR-12 NH <sub>4</sub> N(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	135
8.9 Гидразиннитроформат, HNF N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> •HC(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	135
8.10 Триаминогуанидиннитрат, TAGN H <sub>2</sub> N-N=C(NHNNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> •HNO <sub>3</sub>	136
8.11 Нитрат гидразина N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> •HNO <sub>3</sub>	136
Перхлорат гидразина	136
9.0 Смесевые ВВ для военного применения:	136
9.1 Литьевые взрывчатые смеси на основе тротила и других плавких ВВ	136
9.2 Смеси мощных бризантных ВВ с флегматизатором	141
Пластизольные взрывчатые составы:	147
9.3 Пластичные ВВ (Пластиты)	148
Пастообразные ВВ (Paste Extrudable Explosives, PEX)	150
9.4 Эластичные ВВ (Sheet explosives)	151
9.5 Эвтектические литьевые смеси	152
9.6 Термобарические смеси	154
Смесевые ВВ для промышленных взрывных работ	155
10.0 Аммиачноселитренные ВВ (АСВВ)	155
10.1 Аммониты	156
Амматолы (воен.)	158
Динафталит (воен. Шнейдерит)	158
Карбатолы	158
Аммоналы	158
Граммоналы	158
10.2 Динамоны	159
Игданиты	160
Гранулиты	160
10.3 Водонаполненные АСВВ (Slurry explosives)	162
Акваниты	162
Акваналы	162
Акватолы	163

Ифзаниты	163
10.4 Эмульсионные ВВ (эмулиты).	164
Порэмиты.	165
Гранэмиты,	165
11.0 Нитроглицериновые ВВ	167
Динамиты	167
Детониты	167
углениты, победиты и иониты,	168
12.0 Астралиты	168
13.0 Перхлоратные ВВ	169
14.0 Гранипоры	170
15.0 Пороха. Основные принципы, свойства и характеристики.	171
15.1 Коллоидные (нитроцеллюлозные или бездымные) пороха.	172
15.2 Смесевые пороха	182
15.3 Пороха смешанного типа	190
15.4 Артиллерийские пороха для боеприпасов пониженной уязвимости (LOVA propellants).	191
15.5 Дымные (черные) пороха.	193
16.0 Пиротехнические составы	194
16.1 Ударные, электровоспламенительные и терочные составы	194
16.2 Воспламенительные составы	197
16.3 Малогазовые (безгазовые, замедлительные) составы	200
16.4 Зажигательные составы	202
16.5 Дымовые составы	204
16.6 Осветительные составы	209
16.7 Сигнальные составы.	210
16.8 Трассирующие составы	214
16.9 Звуковые составы	216
Вспомогательные компоненты ВВ и пиротехнических составов.	217
17.0 Окислители.	217
17.1 Калия хлорат, бертоллевова соль. $KClO_3$	217
17.2 Калия перхлорат $KClO_4$	217
17.3 Калия нитрат, калиевая селитра, $KNO_3$	217
17.4 Натрия нитрат, натриевая селитра, $NaNO_3$	217
17.5 Бария нитрат $Ba(NO_3)_2$	217
17.6 Стронция нитрат $Sr(NO_3)_2$	218
17.7 Стронция пероксид. $SrO_2$	218
17.8 Бария хромат. $BaCrO_4$	218
17.9 Бария пероксид. $BaO_2$	218
17.10 Свинца диоксид $PbO_2$	218
17.11 Свинцовый сурик $Pb_3O_4$	218
17.12 Свинца хромат $PbCrO_4$	218
18.0 Окрашивающие компоненты пиротехнических составов:	218
18.1 Криолит $Na_3AlF_6$	218
18.2 Натрия оксалат $Na_2C_2O_4$	219
18.3 Стронция карбонат $SrCO_3$	219
18.4 Стронция оксалат $SrC_2O_4$	219
18.5 Бария карбонат $BaCO_3$	219
18.6 Бария оксалат $BaC_2O_4$	219
18.7 Основной карбонат меди (малахит) $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	219
19.0 Горючие	219
19.1 Гексаметилентетрамин (уротропин, гексамин). $(CH_2)_6N_4$	219
19.2 Трисульфид сурьмы, $Sb_2S_3$ , антимоний.	219
19.3 Сера.	220
19.4 Порошок алюминия.	220
19.5 Порошок магния.	221
19.6 Порошок алюминий-магниевый (ПАМ, магнилий)	221
19.7 Сахара и крахмал.	221
19.8 Углерод.	222
20.0 Интенсификаторы свечения:	222

20.1 Поливинилхлорид, ПВХ (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl) <sub>n</sub> .....	222
20.2 Парлон. Хлорированный полиизопропилен .....	222
20.3 Дехлоран (димер гексахлорпентадиена) C <sub>10</sub> Cl <sub>12</sub> .....	222
20.4 Гексахлорэтан C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> .....	222
20.5 Гексахлорбензол, C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> .....	222
21.0 Органические связующие .....	223
21.1 Декстрин (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> .....	223
21.2 Шеллак .....	223
21.3 Канифоль (Rosin, Colophony, tar) .....	223
21.4 Кальция резинат (Lime rosin) Ca(C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> COO) <sub>2</sub> .....	223
21.5 Red Gum (акароидная смола) .....	223
21.6 Гуаргам (Guar gum, гуаровая камедь) .....	223
21.7 Идитол (Смола СФ-112А) C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> .....	223
21.8 Полибутадиен .....	224
21.9 Полиэфиры и полиуретаны .....	224
22.0 Энергоемкие связующие и пластификаторы .....	224
22.1 Полиглицидилазид, GAP .....	224
22.2 Полиглицидилнитрат, Poly-GLYN, PGN (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ONO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> .....	224
22.3 Поли-3,3-бис-(азидометил)оксетан, азопентон, ВАМО .....	224
22.4 NIMMO 3-нитратометил-3-метилоксетан. ....	225
22.5 VNDPA/F .....	225
22.6 1,5-диазидо-3-нитразапентан, DIANP, DADZP, DANPE O <sub>2</sub> NN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	225
22.7 Бис-(2-фтор-2,2-динитроэтил)-формаль, ФК, FEFO [FC(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> .....	225

## Предисловие

**"АВТОР ЭТОЙ КНИГИ РЕШИТЕЛЬНО ПРОТИВ ЛЮБЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ ТЕРРОРИЗМА И ЭКСТРЕМИЗМА. ЧИТАЯ ЭТУ КНИГУ ВЫ СОГЛАШАЕТЕСЬ С ТЕМ, ЧТО АВТОР СПРАВОЧНИКА НЕ МОЖЕТ НЕСТИ ОТВЕТСТВЕННОСТИ ЗА ЛЮБЫЕ НЕЖЕЛАТЕЛЬНЫЕ ПОСЛЕДСТВИЯ, ВОЗНИКШИЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНФОРМАЦИИ ИЗ ЭТОЙ КНИГИ. ВЫ ПОДТВЕРЖДАЕТЕ, ЧТО ПОЛНОСТЬЮ ОСОЗНАЕТЕ ВСЕ ОПАСНОСТИ, КОТОРЫЕ МОГУТ ВОЗНИКНУТЬ ПРИ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ДАННОЙ КНИГИ. ЕСЛИ ВЫ НЕ СОГЛАСНЫ ЧАСТИЧНО ИЛИ ПОЛНОСТЬЮ С НАПИСАННЫМ ВЫШЕ, ТО НЕ ЧИТАЯ, НЕМЕДЛЕННО УДАЛИТЕ ЭТУ КНИГУ"**

Эта книга задумывалась как своего рода отправная точка в изучении взрывчатых веществ, порохов и пиротехнических составов. Я постарался не просто сделать "конспект" хорошо известных книг по данной тематике, но и уделить побольше внимания новым ВВ и составам, внедряемым за последние десятилетия в мире. Думаю, справочник будет весьма полезен начинающим (а возможно и не только) пиротехникам, студентам соответствующих специальностей и просто людям, интересующимся данной темой, надеюсь, что только в образовательных целях :). Среди многообразия веществ, способных к взрывному разложению, здесь рассмотрены гл. обр. ВВ и составы, находящие реальное применение (или реальную возможность применения) в промышленности или военном деле. Я не ставил перед собой задачу снабдить каждое описываемое вещество или смесь подробным рецептом изготовления, скорее стремился показать, что взрывчатые вещества из себя представляют по существу, а не как их сделать или добыть. Справочник содержит лишь основную информацию, и предназначен для того, чтобы вы могли просто разобраться в теме. Если же у вас возникнет желание узнать больше, то к каждой статье приведена ссылка на литературу. Многое, что касается получения веществ, здесь показано больше не в практических, а в ознакомительных целях и предусматривает, что ваши познания в химии достаточны, чтобы шевелить мозгами самостоятельно, все предпосылки для этого созданы. Более того, информация скомпонована таким образом, что сочетает легкость восприятия с наличием некоторых малозаметных нюансов, делающими невозможными осуществление чего-либо тут написанного индивидуумами, находящимися в неладах с химией, или просто не умеющими пользоваться информацией. Таким образом, хотя бы частично обеспечена «Защита от дурака». Поэтому здесь НЕТ "общественно опасных" методов по изготовлению ВВ и ВУ в домашних условиях, не требующих дефицитных реактивов или спец. оборудования... Имейте также ввиду, что занятие ВВ, и даже пиротехникой дома - это не только большой риск причинить увечья себе или окружающим, но и возможность попасться под руку "правоохранительным органам", которые особенно сейчас голодны на подобные штуки и с радостью спишут на вас все последние террористические акты. Всеобщая истерия, связанная с проявлениями терроризма, этому только поспособствует. По меньшей мере вас поставят на учет как потенциально опасных. При подготовке материалов использовались книги и статьи из научных журналов и научных конференций, а также патентная литература. Список использованной литературы находится в конце каждой статьи. Использовались только открытые источники, более того, почти все они могут быть найдены в Интернете или в любой приличной библиотеке, а за те, что все-таки не были там найдены отдельная благодарность следующим товарищам:

**Александр** <http://pyrotechnic.narod.ru/>

**Dikobrazz-y** <http://my-lair.narod.ru/> (Лучший сайт с книгами по данной тематике но его недавно закрыли, соболезнуем и ждем скорейшего восстановления)

**artem-y** – за ценные замечания.

Зачем я написал эту книгу, если она заведомо не принесет дохода?. А просто так... Может быть потешить самолюбие и самовыразиться? – Возможно... Думаю в этом ничего плохого нету, т.к. у каждого человека, еще не впавшего в маразм и бытовуху есть и самолюбие и потребность выразиться ☺. Если серьезно, то долгое время никаких справочников не планировалось - просто лет 10 назад я начал собирать информацию по библиотекам, а позже и по компетентным интернет-страничкам типа патентных бюро. Когда информации накопилось достаточно, выложил ее на пирофоруме, 2 раза обновляя содержание. Народу вроде как понравилось. Эта же версия является окончательным вариантом (третьим, уже исправленным изданием, судя по очередности обновлений в сети), и больше никаких дополнений не предвидится, потому что мне это все попросту надоело.

Упомяну, что в исправлении исходного текста мне сильно помогли **Nightcat** и **HMTD**, а также **Dikobrazz**, который взял на себя труд перечитать всю книгу и высказать свои замечания. За это им большое человеческое спасибо.

Несмотря на тщательнейшую многократную проверку исходных данных, при подготовке справочника могли быть допущены ошибки или опечатки, так что если вы нашли ошибку, а также у вас есть какие-нибудь соображения или замечания, касающиеся справочника - оставьте соответствующее сообщение в [форуме "Гостевая книга"](#) (предварительно на сайте необходимо зарегистрироваться. Регистрация необходима для отсеивания «неадекватов», а отнюдь не для того, чтобы собирать о вас информацию). Еще раз напомним что эта книга не очередная «Поваренная книга анархиста» с сомнительными и неизвестно кем придуманными рецептами. Ее цель – всего лишь дать максимально объективные данные по основным свойствам и характеристикам ВВ.

Все характеристики, физ. величины указаны при нормальных условиях (если не отмечено специально). Все соотношения указаны в массовых соотношениях (если не отмечено специально). Использовалось много разных источников информации, поэтому возможны некоторые расхождения между данными, все они имеют право на существование.

Vandal

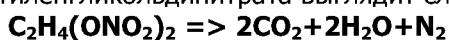
13 апреля 2008г

## 1.0 Взрывчатые вещества. Основные принципы, свойства и характеристики.

### 1.1 Взрывчатые вещества (далее ВВ)

Это индивидуальные вещества или смеси, способные под влиянием какого – либо внешнего воздействия (нагревание, трение, удар и т.п.) к быстрой, самораспространяющейся хим. реакции с выделением большого кол-ва энергии и образованием газов. Расстояние, на которое перемещается фронт реакции в единицу времени называется скоростью взрывчатого превращения.

Взрывчатые вещества обычно состоят из углерода, водорода, азота и кислорода. Когда ВВ распадаются, происходит процесс окисления горючих элементов ВВ (углерода и водорода), окислительными элементами ВВ (кислородом). В исходном веществе окислительные и горючие элементы ВВ обычно связаны через буферный элемент - азот, это обеспечивает устойчивость молекулы в нормальном состоянии. Таким образом любое ВВ содержит как горючие компоненты, так и окислительные, что позволяет им распадаться в самоподдерживающемся режиме с выделением энергии в отсутствие кислорода воздуха. Отношение количества атомов кислорода, содержащегося в ВВ, к количеству атомов кислорода, необходимого для полного окисления горючих элементов ВВ до **CO<sub>2</sub>**, **H<sub>2</sub>O**, называется **кислородным балансом** (КБ), при этом азот выделяется в виде молекулярного азота **N<sub>2</sub>**. Например взрывное разложение этиленгликольдинитрата выглядит следующим образом:



Безусловно, КБ=1 соответствует максимально возможному энерговыделению ВВ, и, соответственно, максимальной мощности. При КБ<1 в продуктах взрыва появляются продукт неполного окисления - **CO**, а при КБ резко меньше единицы даже свободный водород, углерод и метан. При КБ>1 в продуктах взрыва начинают появляться свободный кислород и окислы азота. При этом следует помнить, что свойства продуктов при параметрах, характерных для детонации конденсированных ВВ, до сих пор малоизучены, поэтому расчет состава продуктов детонации обычно носит гипотетический характер. Кроме того, состав существенно зависит от условий взрыва, что еще больше усложняет задачу. В большинстве применяющихся на практике индивидуальных ВВ КБ реализован меньше 1. Этому есть объективная причина, связанная с тем, что при стремлении КБ к 1 в общем случае растет чувствительность ВВ к механическим воздействиям и следовательно опасность в обращении. Лишь в смесевых ВВ, благодаря гетерогенности можно достигнуть КБ=1 при умеренной чувствительности к случайным факторам.

Для ВВ характерны два режима взрывчатого превращения: **детонация** и **горение**. При детонации реакция распространяется очень быстро (в газовых смесях 1.0 – 3.5 км/с, в твердых и жидких до 10 км/с), в зависимости от природы ВВ, свойств и размеров заряда. При этом развиваются давления, достигающие для твердых и жидких ВВ неск. сотен тысяч атм. (Десятки ГПа) с температурой до 4000°С. При расширении сжатых продуктов детонации происходит взрыв.

**Детонация** – особый вид распространения пламени посредством ударной волны (ударного сжатия), для которого характерна очень узкая зона хим. реакций (толщина пламени). Существуют некоторые различия между детонацией и горением. При горении, поджигание слоев горючей смеси, расположенной непосредственно перед движущимся вперед фронтом пламени, обусловлено теплопроводностью и диффузией в этом направлении "горячих" молекул, радикалов и атомов. Скорость горения (от десятых долей мм/сек до неск. дес. см/сек.) в значительно большей степени зависит от природы ВВ, чем скорость детонации; небольшие добавки катализаторов, изменение начальной температуры и давления могут значительно изменять скорость горения.

При рассмотрении детонационной волны, распространяющейся в ВВ, оказывается, что в первом приближении, она состоит из 2-х частей – передний фронт образован движущейся ударной волной, непосредственно за которой находится зона хим. реакции.

Горение ВВ при определенных условиях может переходить в детонацию. По условиям этого перехода ВВ делят на **иницирующие ВВ** (первичные ВВ), **бризантные ВВ** (вторичные ВВ) и **пороха** (метательные ВВ). **Иницирующие ВВ** воспламеняются от слабого импульса и горят в десятки и даже сотни раз быстрее других, их горение легко переходит в детонацию уже при атмосферном давлении. Горение **порохов** не переходит в детонацию даже при давлениях в несколько сотен тыс. атм. **Бризантные ВВ** занимают промежуточное положение между иницирующими ВВ и порохами. В соответствии с этим пороха применяют в режиме горения для метания пуль и снарядов в ствольном оружии и в качестве твердого ракетного топлива (ТРТ); бризантные ВВ – в режиме детонации для промышленных взрывных работ, снаряжения боеприпасов и др.; иницирующие – для возбуждения взрывчатого превращения других ВВ.

Протекание устойчивой детонации определяется гл. обр. эффективностью процессов активации в тот момент, когда выделяющаяся энергия передается прилегающим к фронту детонационной волны, слоям еще не разложившегося ВВ, если эта эффективность слишком мала, то фронт детонации будет двигаться вперед с уменьшающейся скоростью, и в конце концов перейдет в звуковую волну.

У однородных мощных ВВ скорость детонации возрастает с повышением их плотности обычно вплоть до максимальной (см рис. 1). У смесевых аммиачно-селитренных ВВ или слабых индивидуальных (динитротолуол и др.) характер изменения скорости детонации с увеличением плотности иной: Увеличение плотности от насыпной до некоторого предела приводит к увеличению скорости детонации, но при дальнейшем повышении плотности скорость детонации начинает падать и процесс может совсем прекратиться (см рис. 2).

Увеличением диаметра заряда при испытании на скорость детонации можно сместить точку перегиба кривых скоростей детонации в зависимости от плотности в сторону большей плотности.



Рис 1. Зависимость скорости детонации от плотности мощных индивидуальных ВВ (ТЭН)

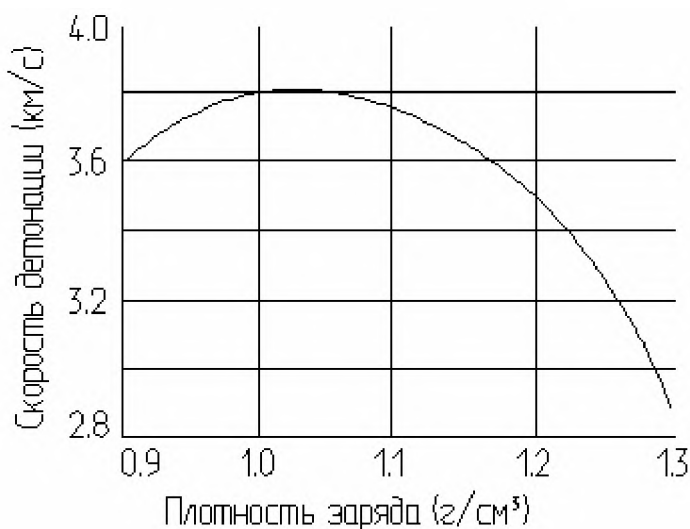


Рис 2. Скорость детонации аммонала 80/20 (80% аммиачная селитра, 20% алюминия) в зарядах диаметром 110мм в зависимости от плотности.

Такое различие объясняется разными механизмами развития процесса детонации. В мощных индивидуальных ВВ фронт детонационной волны считается гомогенным; сильная ударная волна распространяясь по заряду, сжимает впереди лежащие слои ВВ, вызывая их разогрев и химические превращения. Такой механизм возбуждения детонации называется **гомогенным**. Достаточный для возбуждения реакции разогрев слоя ВВ в этом случае согласно расчетам может произойти при скоростях детонации 6000-8000 м/с. Гомогенный процесс соответственно характерен для ВВ обладающих высокой степенью сплошности.

При меньших скоростях детонации повышение температуры за счет сжатия плотного однородного слоя ВВ незначительно и не может само по себе явиться причиной возникновения химических превращений. Возбуждение устойчивого процесса при меньших скоростях детонации более вероятно не по механизму

гомогенного разогрева, а путем разогрева **отдельных очагов** в сечении заряда ВВ, в которых концентрируется энергия ударной волны. Такими локальными очагами могут явиться пузырьки газа, нагревающиеся при сжатии до очень высокой температуры, а также различного рода включения, вызывающие неравномерность движения массы, внутреннее трение и вследствие этого сильный местный разогрев. Этот механизм также присутствует в менее выраженном виде и в случае гомогенного процесса.

Также следует отметить, что поскольку ВВ превращается в продукты взрыва не мгновенно, то в сжатых продуктах взрывчатого превращения в детонационной волне всегда имеются частички еще не прореагировавшего ВВ или компонентов, которые, догорая, на протяжении какого-то времени питают своей энергией ударную волну. Однако горение частичек, попадающих в волну разрежения, замедляется, и их энергия для ударной волны становится бесполезной, возникают т.н. **химические потери**.

При инициировании детонации в цилиндрических зарядах посредством стандартного импульса, оказывается, что для каждого ВВ, в зависимости от условий упаковки, существует т.н. **предельный диаметр заряда**. С уменьшением диаметра заряда ниже предельного, увеличиваются потери в окр. среде и скорость детонации уменьшается, так что при величине диаметра, меньшего некоторого т.н. **критического** не удастся получить процесса устойчивой детонации (см рис 3).

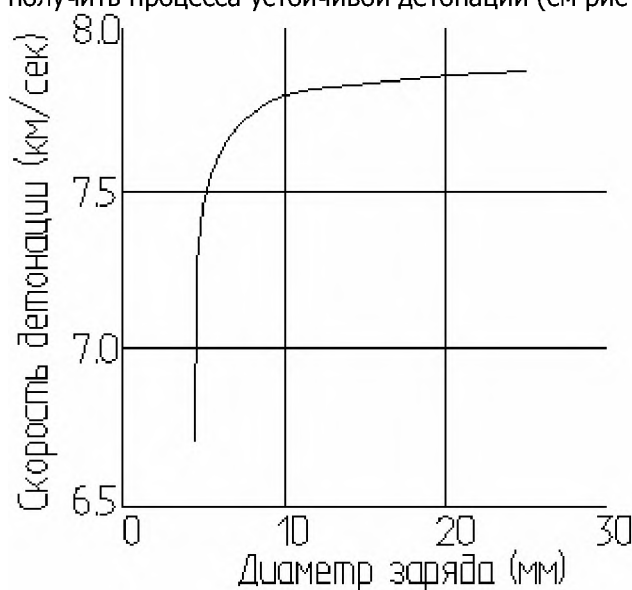


Рис 3. Зависимость скорости детонации от диаметра заряда для композиции "В" (60/40, Гексоген/тротил)

Иницирующие ВВ, характеризующиеся высокой скоростью реакции, детонируют в зарядах диаметром более 0.01 – 0.1 мм. Для некоторых грубодисперсных промышленных ВВ (например аммиачная селитра или игданит) критический диаметр может составить несколько десятков см. Критический диаметр является характеристикой непосредственно определяющей детонационную способность ВВ и почти всегда прямопропорционален толщине зоны реакции для каждого конкретного ВВ.

Величина критического диаметра для каждого ВВ может варьироваться в довольно широких пределах и зависит гл. обр. от:

- 1) **Бокового отвода газов**, т.е. от вида оболочки, в которую заключен заряд – массивная оболочка уменьшает потери в окружающую среду и тем самым способствует поддержанию детонационной волны. Например критический диаметр игданита в бумажной оболочке составляет 120-150мм, тогда как в стальной – 25-30мм.
- 2) **Плотности и сплошности ВВ** – Для порошкообразных индивидуальных ВВ (тротил, гексоген) критический диаметр детонации тем меньше, чем больше плотность ВВ. Критический диаметр маловосприимчивых и маломощных ВВ (аммиачная селитра, динитротолуол и др.) с ростом плотности в противоположность мощным индивидуальным ВВ не уменьшается, а растет (см рис 4). При детонации аммиачноселитренных ВВ со значительным содержанием индивидуального бризантного ВВ (напр. амматол 50/50) наблюдается "переходная" зависимость критического диаметра детонации, от плотности. В области малых плотностей характерная для маломощных ВВ, а при больших плотностях (для данного амматол >1.2 г/см<sup>3</sup>) характерная для обычных индивидуальных ВВ (см рис 5). Это свидетельствует о том, что энергии превращения второго компонента – тротила или какого-либо другого мощного ВВ при большом содержании его в составе смеси достаточно чтобы без поддержки энергией вторичных реакций обеспечивать детонацию по мере дальнейшего уплотнения ВВ. В сплошных ВВ (пластичные ВВ, литьевые смеси и пр.), относительное увеличение скорости детонации от

критического до макс. значения при изменении диаметра невелико по сравнению с порошкообразными или пористыми ВВ.

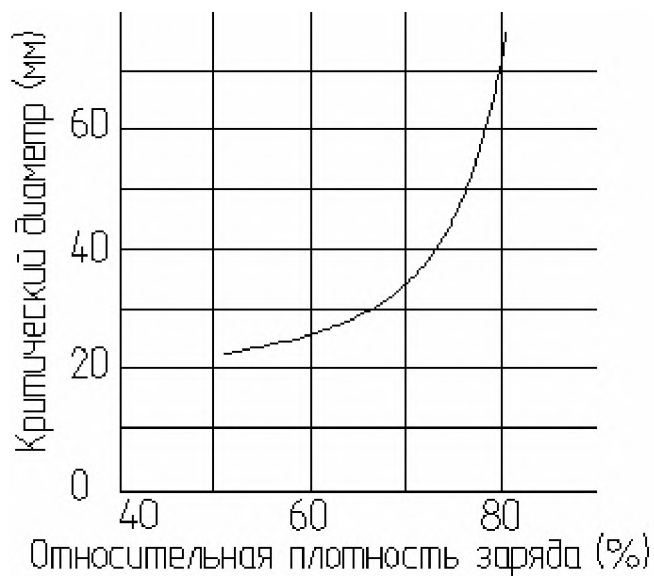


Рис 4. Зависимость критического диаметра от плотности для перхлората аммония (ПХА)

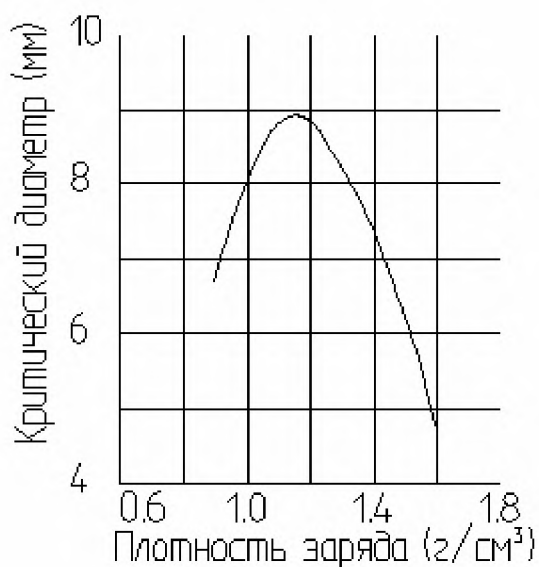


Рис 5. Зависимости критического диаметра от плотности для смеси аммиачная селитра/тротил (Аммотол 50/50)

- 3) **Среднего размера зерен ВВ** – с увеличением размера частиц ВВ величина критического диаметра детонации возрастает. Так, для тротила при величине частиц 0.06мм критический диаметр детонации равен 9мм, а при величине частиц 0.5мм он составляет уже 28мм. См рис 6.

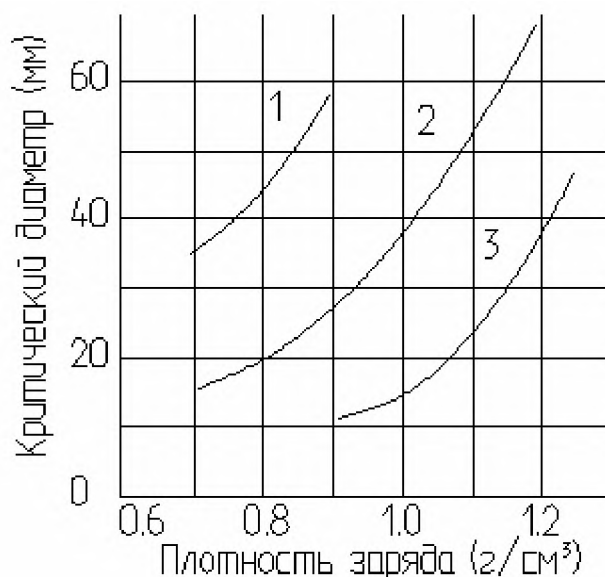


Рис 6. Зависимость критического диаметра от плотности для смеси аммиачная селитра/торф (Динамон Т)  
 1 - грубодисперсная селитра, 2 – селитра средней дисперсности, 3 - мелкодисперсная селитра,

- 4) **Содержания инертных и медленно реагирующих наполнителей** за счет увеличения зоны реакции и рассеяние энергии инертными частицами. При смешивании ВВ с различными наполнителями можно также существенно понизить скорость детонации, однако ее зависимость от радиуса заряда изменится незначительно. Меньшая скорость детонации также объясняется затратой энергии на процесс разогревания и деформации (измельчения) инертных частиц.
- 5) **Температуры ВВ.** С увеличением температуры критический диаметр уменьшается.

**Табл. 1** Критический диаметр детонации мм. при плотности 1.0 г/см<sup>3</sup>. Размер частиц порядка 0.18мм.

ВВ	В стеклянной трубке	В бумажной оболочке
Азид свинца	0.01-0.02	-
ТЭН	1.0-1.5	-
Гексоген	1.0-1.5	4
Тетрил	-	7
Тротил	8-10	11
Аммонит №6	10-12	12

**Табл. 2** Критический диаметр детонации мм при различных плотностях.

ВВ	плотн. г/см <sup>3</sup>	D мм
Тротил прессованный	1.56	3.5
Тротил литой	1.56	30
Тетрил	1.70	3.5
ТЭН	1.61	0.3
ТЭН флегматизированный	1.60	1.5
Гексоген флегматизир.	1.63	4.0
Октоген флегматизир.	1.74	4.0
ТГ-40 литой	1.69	7.0

Детонация **жидких ВВ** происходит несколько иначе чем твердых: при искровом инициировании возникает медленное горение, которое через некоторое время (сотые доли секунды) переходит в нормальную скорость процесса. Для нитроглицерина и его аналогов существуют две стационарные скорости детонации. Высокое значение (до 8000 м/с) соответствует теоретической гидродинамической скорости, тогда как низкая скорость детонации, равная примерно 2000 м/с ненамного превышает скорость звука в

этих веществах. Слабые первичные инициирования всегда возбуждают детонацию низшего порядка, которая в благоприятных условиях переходит в высокоскоростную, обратный же переход не наблюдается. К тому же мощность взрыва жидких ВВ типа нитроглицерина всегда в большей степени зависят от силы инициатора и вида оболочки, чем для обычных твердых ВВ. Некоторые твердые ВВ также могут иметь 2 скорости детонации, например нитрат гидразина, но для них это менее характерно.

ВВ могут представлять собой индивидуальные хим. соединения (напр. тротил, тринитробензол и др.), но чаще всего применяются смеси различных веществ. Это позволяет достигнуть требуемых эксплуатационных характеристик; технологичность, безопасность изготовления и хранения, экономическая целесообразность и т.д. Например наиболее часто используемым ВВ для снаряжения боеприпасов в военное время является не чистый тротил, а его смеси с аммиачной селитрой (амматолы). В качестве компонентов смесевых ВВ, могут использоваться как взрывчатые, так и невзрывчатые соединения.

Большое распространение получили смесевые ВВ типа окислитель – горючее; в качестве окислителя обычно содержат неорганические соли, способные при разложении выделять кислород (нитраты, реже – перхлораты), в качестве горючего – высокоэнергетические органические соединения (продукты переработки нефти, отходы целлюлозной и зерновой промышленности, мелкодисперсные порошки металлов и т.д.) или индивидуальные ВВ, выделяющие при разложении горючие газы  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и сажу (тротил, динитронафталин). Введение неорганических окислителей позволяет в неск. раз уменьшить стоимость ВВ и, в большинстве случаев, повысить фугасное действие (бризантность при этом уменьшается т.к. понижается скорость детонации). Состав таких смесей обычно подбирается таким образом, чтобы получить кислородный баланс близкий к нулю, особенно это касается ВВ промышленного назначения. Однако подобные смеси (**аммиачно-селитренные ВВ** типа динамонов и аммонитов) обычно имеют некоторые недостатки; при отсутствии в смеси (или малого содержания) индивидуального ВВ, такие ВВ теряют способность детонировать при сильном уплотнении (на практике выше  $1.4 \text{ г/см}^3$ ). Это происходит в том числе из-за того, что в смесевых ВВ, например в аммонитах, превращение компонентов протекает не с одинаковой скоростью. Более активные компоненты могут превращаться в газообразные продукты быстрее других; на скорость химического превращения отдельных компонентов по-разному влияет давление, поэтому при изменении плотности ВВ химическое превращение компонентов и взаимодействие продуктов их превращения могут сместиться по времени и обусловить этим рост химических потерь и снижение параметров детонационной волны. При значительном уплотнении аммиачная селитра в составе АСВВ может вести себя в детонационной волне как инертное вещество и, поглощая энергию, сделать смесь неспособной к детонации.

Кроме того многие порошкообразные АСВВ обладают высокой гигроскопичностью, склонны к слеживанию и следовательно, к увеличению плотности и сплошности. В результате при увлажнении даже на 1% в несколько раз понижается способность к детонации. Для улучшения детонационной способности в эти смеси вводят сенсibilизаторы – бризантные ВВ: ТЭН, гексоген и т.д. Или применяют различные методы по уменьшению плотности ВВ (добавка разрыхлителей), более тонкому измельчению компонентов и обеспечению лучшего контакта между горючим и окислителем (например добавками поверхностно-активных веществ или эмульгированием).

Если горючим служат металлические порошки (напр. алюминий), то окислителем могут быть не только соединения с активным кислородом, но и соединения со связанным кислородом, в этих условиях способные вступать в экзотермическую реакцию с металлом. При этом алюминий окисляется до  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , водород воды почти полностью восстанавливается, а  $\text{CO}_2$  переходит в  $\text{CO}$ . Поэтому на практике иногда применяют смеси индивидуальных ВВ с металлами, в которых ВВ – окислитель по отношению к металлу например алюмотол (тритонал). В отличие от индивидуальных ВВ, взрывное разложение СВВ, содержащих невзрывчатые компоненты протекает в 2 стадии: сначала детонирует основное ВВ, затем с продуктами взрыва реагирует металлический наполнитель, увеличивая энергию взрыва и следовательно повышая фугасное действие. Однако это в полной мере справедливо только для плотных ВВ с крупным или пассивированным связкой алюминием. В некоторых промышленных смесевых ВВ алюминий наоборот реагирует на детонационном фронте и благодаря выделяющейся энергии поддерживает фронт детонационной волны.

Из смесевых ВВ в боеприпасах нашли применение гл. обр. удобные в изготовлении и использовании **литьевые смеси** и сплавы на основе тротила (содержание более 20%) с разл. веществами (аммиачная селитра, гексоген, ТЭН, динитронафталин и т.д.) Из таких СВВ делают отливки нужной формы, напр. шашки – детонаторы. При взрыве смесей из индивидуальных ВВ, при первом приближении считается, что каждый из компонентов разлагается независимо с выделением соотв. кол. – ва тепла, суммарный тепловой эффект складывается. Некоторые довольно чувствительные мощные бризантные ВВ часто используются с 4 - 8% добавкой флегматизатора. **Флегматизаторы ВВ** – разл. в-ва вводимые для снижения чувствительности ВВ, увеличения водостойкости, улучшения прессуемости и пластичности; для этих целей применяют парафин, церезин, вазелин, воск и различные полимеры. (подробнее см. в разделе «Смесевые ВВ»).

Для проведения взрывных работ иногда применяют смесевые ВВ на основе жидкого кислорода (оксиликвиты), жидких и загущенных нитроэфиров и нитропарафинов (динамиты, сольвениты и т.п.), солей гидразина (астралиты) и т.д.

Особая группа промышленных ВВ – предохранительные (антигризунтные) ВВ, предназначенные для проведения взрывных работ в шахтах, опасных по газу и пыли. Подобные ВВ, по составу сходные с аммонитами, содержат в своем составе **пламегасители** - хлориды натрия и калия в кол-ве 12-70% (обычно 20 – 25%). Пламегаситель разбавляет взрывчатую смесь, поглощает часть тепла и препятствует воспламенению метановоздушной смеси или угольной пыли. Пламегаситель либо вводят в смесь заранее в виде порошка, либо он образуется при взрыве в активном мелкодисперсном состоянии по реакции например между нитратом калия и хлоридом аммония. Теплота взрыва предохранительных ВВ 2.1 – 3.8 МДж/кг, скорость детонации до 4.5 м/с и более.

## 1.2 Характеристики ВВ:

Основные характеристики взрывчатых веществ – **бризантное** (местное) и **фугасное** (общее) действие взрыва.

**Бризантность** – способность ВВ производить дробление среды в непосредственной близости к заряду (до 2.5 радиуса заряда), зависит гл. обр. от плотности ВВ и скорости детонации. Непосредственно измеряется подрывом стандартной навески ВВ (20 г) в базальтовом кубическом блоке ребром 150 мм., помещенном в стальной контейнер; определяют выход дробленой фракции. Однако такой способ не всегда удобен и бризантность чаще оценивают косвенными методами - путем измерения импульса взрыва по степени обжатия свинцового цилиндра, медного крешера или по отклонению баллистического маятника.

Наиболее распространен метод измерения бризантности - **по Гессу** (Табл. 9) – обжатие свинцового цилиндра (см рис 7). Установка состоит из толстой стальной пластины (1), на которой в вертикальном положении закреплен свинцовый цилиндр длиной 60мм, диаметром 40 мм (2). На цилиндр через более тонкую стальную пластинку (3) установлен 40мм диаметром заряд ВВ (4) со стандартным детонатором №8 (Используемый в испытаниях детонатор №8 старого образца содержит 0.5г гремучей ртути и 1.0г тетрила). Для измерения бризантности ВВ нормальной мощности (тротил, тринитробензол и т.п.) применяют заряд массой 50г, для высокобризантных ВВ (ТЭН, гексоген) - 25г (иначе происходит разрушение свинцового цилиндра). Взрыв инициируют при помощи огнепроводного шнура (5). Чтобы получать совместимые результаты, испытания обычно проводят при одинаковой плотности. Величина бризантности, измеренной по этому методу обычно находится в пределах 7-30мм. Существуют также различные вариации метода.

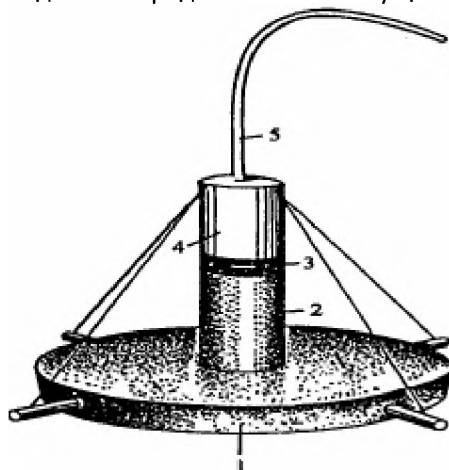


Рис 7. Бризантометр Гесса.

Для ВВ с низкой детонационной способностью (напр. гранулированных, водосодержащих), которые неспособны устойчиво детонировать в зарядах с бумажной оболочкой диаметром 40мм и имеют большой участок разгона детонации пробу Гесса несколько видоизменяют, помещая ВВ **в стальные кольца**, увеличивают длину заряда и его массу до 100г. При малой восприимчивости ВВ к капсюлю-детонатору, для возбуждения детонации применяют шашки из прессованного тетрила или другого мощного ВВ массой 5г. Величина обжатия для подобных ВВ составляет 20-30мм.

**Бризантность по Касту** (обжатие медного крешера) принципиально аналогичен пробе Гесса. В этом случае импульс взрыва через металлическую прокладку действует на массивный стальной поршень, который сплюсчивает небольшой медный крешер.

В США использовался также метод **песочной пробы (Табл. 9)**: Заряд ВВ, обычно 0.4г запрессовывается в корпус капсуля-детонатора №6 под давлением 3000 фунтов/кв. дюйм. Капсюль помещается в стальную бомбу, наполненную песком с опр. фракцией зерна и инициируется с помощью огнепроводного шнура. Определяют вес раздробленного песка прошедшего через сито. Если ВВ не инициируется от огня, то дополнительно к заряду подпрессовывается 0.3г азид свинца и бризантность измеряется с вычетом веса песка, раздробленным при взрыве капсуля с 0.3 г азид свинца. Проводят 5 испытаний и определяют среднюю величину. Однако в целом величина бризантности по песочной пробе из-за малого размера используемых зарядов дает заниженные величины в случае использования маловосприимчивых бризантных ВВ типа тротила и т.п.

Часто используется метод определения бризантности по **выбоине в стальной пластинке (Plate dent test – Табл. 3)**.

Для этого 20 г ВВ запрессовывают в цилиндрическую медную оболочку диаметром 3/4 дюйма и ставят на квадратную пластину из мягкой стали. Заряд ВВ подрывают при помощи 5г заряда тетрила. По глубине или объему выбоины судят о бризантности ВВ. Существуют различные вариации метода.

**Табл. 3** Сводные характеристики некоторых ВВ.

ВВ	Плотн. г/см <sup>3</sup>	Plate dent test мм	Скорость детонации м/с	Чувств. Н*м
Октоген/ЭТН <sup>1</sup> 65:35	1.81	8.11	8611	5.0
гексоген/вольфрам 50:50	2.915	8.09	6501	1.0-1.5
Октоген	1.81	7.82	8773	4.0
гексоген	1.73	7.71	8489	5.5 (ср)
ТЭН	1.72	7.56	8142	3.5
Октоген/N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> 70:30	1.74	7.51	9000	5.0
ЭТН/октоген 80:20	1.75	7.39	8160	4.5
Октоген/ТНТ 70:30	1.81	7.35	8319	20 <sup>2</sup>
гексоген/ТНТ 60:40	1.735	7.04	7965	10
гексоген/алюм. 80:20	1.80	7.03	8114	4.0 (ср)
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> /октоген 65:35	1.71	6.58	9023	4.5
Тетрил	1.69	6.48	7573	10.75 (ср)
ТАТБ/ТНТ 60:40	1.71	6.30	7303	25-30
ТАТБ	1.82	5.87	7539 (1.86)	25-30
нитротриазолон	1.775	5.72	7959 (1.81)	25
гексоген/полибутадиен 85:15	1.57	5.72	7897	6.5
DINGU/ТНТ 60:40	1.79	5.67	7488	17.5
аминонитрогуанидин	1.61	5.59	8522	4.5
ТНТ	1.60	5.51	6913	15
ТАGN <sup>3</sup> /вольфрам 50:50	2.48	5.30	5086	1.0-1.5
DADPyOx <sup>4</sup>	1.66	5.24	7328 (1.80)	25-30
ТАGN	1.44	5.04	8048 (1.47)	5.5
DADPy <sup>5</sup>	1.53	3.21	6800 (1.69)	25-30
ДИНА	1.62	-	7713	7.5
DNNC	1.76	-	8368	7.5
ТЭН	0.98	2.62	5516	3.5

В данном случае **Plate dent test** – оценка бризантности при подрыве цилиндрич. заряда 35x100 мм при помощи вторичного детонатора. Измеряется глубиной выбоины в стальных пластинах.

Скорость детонации измерялась для цилиндрич. зарядов 16x145мм (25x250мм для низкочувствительных ВВ)

За критерий чувствительности к удару бралась наименьшая величина из 6 проведенный экспериментов для каждого ВВ. Средняя величина бралась при получении значительного разброса значений.

1 - эритриттетранитрат **CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>(CHONO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub> t** пл. 61°C, раств. в спирте, Чувствительность к удару подобна нитроглицерину. Теплота взрыва 5.87 МДж/кг. Плотность 1.79г/см<sup>3</sup>. Объем продуктов взрыва 871л/кг Образует мол. комплексы с тринитротолуолом. Химически малостабилен и опасен в обращении. Практического применения не имеет.

2 - случайное значение, т.к. испытание для этого ВВ проводилось только 2 раза.

- 3 - триаминогуанидин нитрат.  $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{C}=\text{NHNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$
- 4 - 2,6-диамино-3,5-динитропиридин-N-оксид
- 5 - 2,6-диамино-3,5-динитропиридин

Бризантность индивидуальных ВВ может быть оценена, по формуле:  $V = V^2 \cdot \rho$ , где V-скорость детонации,  $\rho$  – соответствующая скорости детонации плотность. Или по формуле Каста:  $V = V \cdot \rho \cdot Q$  где Q – теплота взрыва. Однако эти формулы справедливы для подобных в химическом отношении ВВ, отражая только общие закономерности и часто имеют значительные расхождения с практикой, т.к. по ним невозможно учесть свойства продуктов взрыва.

**Фугасность** (работоспособность) – способность продуктов взрыва ВВ производить работу при расширении, зависит гл. обр. от теплоты взрыва, объема и состава выделившихся при взрыве газов. Измеряется, например, подрывом стандартного заряда (10 г) в свинцовой бомбе Трауцля (см. рис. 8) посредством детонатора №8, и равна увеличению объема бомбы после взрыва, за вычетом расширения от детонатора (примерно 30мл). Бомба представляет собой литой свинцовый цилиндр 200x200мм с отверстием диаметром 25мм и глубиной 115мм. Перед испытанием свободное пространство канала заполняют песком (песчаная забойка), реже – водой (водяная забойка). Величины фугасности для различных ВВ см. Табл. 9.

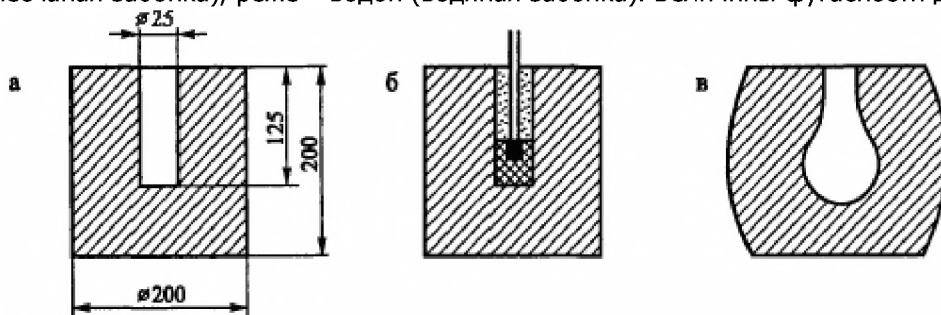


Схема к определению работоспособности (фугасности) ВВ в свинцовой бомбе: бомба до снаряжения (а); снаряженная бомба (б); бомба после взрыва (в)

Рис 8. Свинцовая бомба Трауцля.

**Метательная способность ВВ** – величина, характеризующая способность к метанию металлических пластин или оболочки продуктами взрыва ВВ. На практике имитирует эффективность ВВ в кумулятивных зарядах и в осколочных боеприпасах. Оценивается как правило в процентах от какого-либо стандартного ВВ, например октогена или ТГ. Наибольшее распространение на практике получили методы:

- 1) **баллистического маятника** – прямое измерение импульса взрыва. Заряд ВВ находится в непосредственном контакте с наконечником маятника. Определяют отклонение или скорость маятника.
- 2) Метод **торцевого метания** пластин (М-60 и т.д.) – определяется скорость метания с торца металлической пластины при подрыве ВВ в толстостенном цилиндре.
- 3) Метание **цилиндрической оболочки (цилиндр-тест, отечественный аналог – Т-20)** – определяется скорость (W) или удельная величина кинетической энергии ( $W^2/2$ ) цилиндрической медной оболочки заряда при данной степени расширения  $V/V_0$ , т.е. отношения объема продуктов детонации, к объему ВВ

**Табл. 4** Характеристики метательной способности, полученные методом «цилиндр-теста»

ВВ	Плотность г/см <sup>3</sup>	Скорость детонации м/сек	Скорость оболочки W км/сек		
			$V/V_0 = 2$	$V/V_0 = 7$	$V/V_0 = 11$
Октоген	1.894	9110	1.70	1.90	1.95
РВХ-9404 <sup>1</sup>	1.845	8782	1.61	1.83	1.90
С-4 <sup>2</sup>	1.601	8193	1.39	1.59	1.64
ТГ 36/64	1.717	7990	1.44	1.63	1.68
Тротил	1.630	6950	1.23	1.40	1.46
ТАТБ	1.854	7675	1.32	1.47	1.51
АФХ-902 <sup>3</sup>	1.742	8344	1.30	1.42	1.47
Х-0420 <sup>4</sup>	1.874	7760	1.30	1.46	1.50
НТО	1.852	8101	1.33	1.47	1.52

ТЭН	1.765	8277	1.58	1.78	1.84
Нитрометан	1.136	6285	1.05	1.24	1.27
EDDN <sup>5</sup>	1.550	7550	1.29	1.44	1.47
Октол 75/25	1.804	8480	1.56	1.75	1.80
Гексанитробензол	1.965	9335	1.71	1.92	2.04
Астралит <sup>6</sup>	1.421	8645	1.36	1.54	1.60
Бензотрифуроксан (БТФ)	1.852	8485	1.59	1.80	1.88

- 1 – октоген - 94%, нитроцеллюлоза, нитроцеллюлоза - 3% трис-(хлорэтил)фосфат – 3%.  
2 – гексоген – 91%, полиизобутилен – 2.1%, диоктилсебацат – 5.3%, минеральное масло – 1.6%.  
3 – нитрогуанидин – 95%, Viton A – 5%.  
4 – динитроглиоксальуреид – 94%, Ехон – 5%, сшивающий агент – 1%.  
5 – динитрат этилендиамина.  
6 – 79% нитрат гидразина, 21% гидразин.

### Плотность ВВ.

С повышением плотности пропорционально увеличиваются скорость детонации и другие величины, характеризующие мощность ВВ, давление детонации, согласно исследованиям Каста приблизительно прямопропорциональна квадрату плотности, поэтому величина плотности имеет исключительную важность. Более того, большинство параметров ВВ, такие как бризантность и скорость детонации не имеют наглядности без указания плотности, при которой происходит измерение.

Измерена она может быть с помощью пикнометра.

В настоящее время плотность для еще не полученных ВВ обычно прогнозируют при помощи квантовых расчетов с применением численных методов на компьютерах. Однако было установлено (Л.Т. Еременко), что теоретическая максимальная плотность  $\rho(\max)$  (в иностранной литературе  $\rho(\text{TMD})$ ), может быть рассчитана с погрешностью 2-3% при помощи простейшего эмпирического соотношения:

$\rho(\max) = A1 \cdot K1 \cdot N$ , где  $A1$  и  $K1$  – константы, зависящие от того, к какой группе принадлежит ВВ а  $N$  – вес атомов водорода в молекуле в %. Если вещество образует различные формы с разными плотностями, это соотношение указывает на форму с максимальной плотностью.

Группа 1: Жидкие алифатические нитросоединения относительно симметричного строения вдоль основной линии (напр. 1,3- или 2,2-динитропропан) :

$$\rho(\max) = 1.780 - 0.096 \cdot N.$$

Группа 2: Жидкие алифатические нитросоединения относительно симметричного строения (напр. 1,1-динитропропан) :

$$\rho(\max) = 1.584 - 0.067 \cdot N.$$

Группа 3: Твердые нециклические алифатические нитросоединения содержащие нитро- и/или нитратогруппы:

$$\rho(\max) = 2.114 - 0.169 \cdot N.$$

Группа 4: Твердые нециклические алифатические вторичные полинитроалкиламины и полиалкилнитроамиды:

$$\rho(\max) = 2.114 - 0.151 \cdot N.$$

Группа 5: Твердые нециклические алифатические вторичные нитрамыны, содержащие замещенные этиленнитратные и/или 2,2-динитропропиловые группы:

$$\rho(\max) = 2.114 - 0.134 \cdot N.$$

Группа 6: Твердые нециклические алифатические первичные нитрамыны и нитраты первичных аминов:

$$\rho(\max) = 2.118 - 0.103 \cdot N.$$

Группа 7: Твердые нитро- и/или нитроксицикланы и –оксицикланы:

$$\rho(\max) = 2.085 - 0.143 \cdot N.$$

Группа 8: Твердые нитразацикланы (типа гексогена, ТЕНГУ и т.д.) и нитразаоксицикланы:

$$\rho(\max) = 2.086 - 0.093 \cdot N.$$

Группа 9: Твердые неразветвленные нитразаалканы:

$$\rho(\max) = 2.114 - 0.114 \cdot N.$$

Группа 10: Вещества, содержащие неводородные заместители в ароматическом кольце или кольца ароматических систем (Например гексанитростильбен):

$$\rho(\max) = 1.948 - 0.141 \cdot N.$$

Группа 11: Ароматические углеводороды, гетероатомные ароматические соединения, или вещества из группы 10, имеющие дополнительные водородосодержащие заместители (Например тротил или пикриновая кислота):

$$\rho(\max) = 1.954 - 0.130 \cdot N.$$

Группа 12: Анилины, замещенные по кольцу или гетероциклы с не более чем одним аминным азотом (Тринитроанилин):

$$\rho(\max) = 1.984 - 0.124 \cdot N.$$

Группа 13: Вещества, имеющие заместители, которые образуют сильные одно- или двумерные межмолекулярные водородные связи:

$$\rho(\max) = 2.094 - 0.132 \cdot N.$$

Различают плотность насыпную (bulk density), получающуюся при уплотнении ВВ под действием собственного веса и максимальную, для твердых ВВ еще называемую плотностью кристалла или теоретической плотностью. Плотность реально применяющихся ВВ всегда ниже максимальной. С помощью различных методов прессования (например с помощью растворителей и приложения сверхвысоких давлений) ее можно приблизить к максимальной, однако всегда существует точка перепрессовки (не путать с термином «перепрессовки» иницирующих ВВ), когда прилагаемое давление уже практически не влияет на плотность ВВ, а в полученной шашке ВВ возникают трещины. При добавлении воскоподобных веществ и флегматизаторов прессуемость улучшается за счет уменьшения трения между частицами.

Максимальную плотность смеси двух или более веществ можно определить по следующей зависимости:

$$1/\rho(\max) = 1/\rho_1(\max) + 1/\rho_2(\max) + \dots, \text{ где } \rho(\max) - \text{максимальная плотность смеси, } \rho_1(\max) - \text{максимальная плотность первого, } \rho_2(\max) - \text{максимальная плотность второго компонента и т.д.}$$

**Табл. 5** Прессуемость различных ВВ.

ВВ	Приложенное давление (kpsi)						Плотность Кристалла г/см <sup>3</sup>
	3	5	10	12	15	20	
Пикрат аммония	1.33	1.41	1.47	1.49	1.61	1.64	1.72
Гексоген	1.46	1.52	1.60	1.63	1.65	1.68	1.82
ЭДНА	-	1.39	1.46	-	1.51	1.55	1.71
Азид свинца	2.46	2.69	2.98	3.05	3.16	3.28	4.68
Стифнат свинца	2.12	2.23	2.43	2.47	2.57	2.63	3.10
ТЭН	-	1.48	1.61	-	-	-	1.77
ТНФ	1.40	1.50	1.57	1.59	1.61	1.64	1.76
Тетрил	1.40	1.47	1.57	1.60	1.63	1.67	1.73
Тротил	1.34	1.40	1.47	1.49	1.52	1.55	1.65

### Скорость детонации.

Скорость детонации – это установившаяся постоянная скорость перемещения детонационной волны в ВВ. Для большинства твердых ВВ находится в пределах 3-9км/с. На практике существует множество способов ее измерения, работающих на разных физических принципах. Скорость детонации также может быть вычислена при помощи различных методов, дающих более или менее удовлетворительные результаты.

Например в простейшем случае скорость детонации индивидуальных ВВ при максимальной для данного вещества плотности может быть определена эмпирическим методом Rothstein-а с удовлетворительной точностью ( $\pm 2.4\%$  для 95% тестированных ВВ), исходя из следующих соотношений:

$$D(\max) = (F-0.26)/0.55,$$

$$F = 100 \cdot ((\Phi + \Psi)/M) - G,$$

$$\Phi = n(O) + n(N) + n(F) - ((n(H) - n(HF))/2n(O)),$$

$$\Psi = A/3 - n(B/F)/1.75 - n(C)/2.5 - n(D)/4 - n(E)/5.$$

A = 1 если вещество ароматическое, в других случаях A = 0,

G = 0.4 для жидкостей, G = 0 для твердых веществ.

n(O), n(N), n(F), n(H) – количество атомов в молекуле соответственно, кислорода, азота, фтора, водорода.

n(HF) – количество молекул фтористого водорода, которое получилось бы из содержащегося в молекуле водорода.

n(B/F) – количество атомов свободного кислорода, которые могут сформироваться при КБ>1 (т.е. сверхнеобходимых для полного окисления до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O) и/или атомов фтора.

n(C) – количество атомов кислорода присоединенных двойной связью к углероду (кетон или эфир).

n(D) – количество атомов кислорода присоединенных одинарной связью к углероду (например C-O-R, где R – H, NH<sub>4</sub> и т.д.).

n(E) – Количество нитрогрупп, существующих в виде нитроэфирных групп или кислотных остатков, как например в солях азотной кислоты.

M – молярная масса вещества.

Если  $n(O) = 0$  или  $n(HF) > n(H)$ , то  $\Phi = 0$ .

Таким образом расчет для нитроглицерина (НГЦ,  $C_3H_5N_3O_9$ ) выглядит следующим образом:

$A=0$ ,  $G=0.4$ ,  $n(O)=9$ ,  $n(N)=3$ ,  $n(H)=5$ ,  $n(F)=0$ ,  $n(HF) = 0$ ,  $n(B/F)=0.5$  (избыток 0.5 атомов кислорода),  $n(C)=0$ ,  $n(D)=0$ ,  $n(E)=3$ ,  $M = 227.1$  г/моль.

Следовательно  $F= 4.372$ ,  $D = 7.48$  км/сек. Измеренная скорость детонации НГЦ 7.60 км/сек, т.е. ошибка составляет -1.6%.

Скорость детонации линейно зависит от плотности, это выражение может быть записано в виде:

$D = a + b \cdot \rho$ , Где  $a$  и  $b$  – коэффициенты, зависящие от природы каждого ВВ,  $\rho$  – плотность. Для любого индивидуального ВВ, в области плотностей 85-100% от максимальной хорошую точность дает следующая эмпирическая формула:  $D = D(\max) - 3 \cdot (\rho(\max) - \rho)$ , где  $\rho(\max)$  – максимальная плотность. Т.е. например для ТЭН-а при  $\rho = 1.67$  г/см<sup>3</sup> получим  $D = 8.29 - 3 \cdot (1.77 - 1.67) = 7.99$  км/сек. (8.29 км/сек и 1.77 г/см<sup>3</sup> – максимальные измеренные скорость детонации и плотность ТЭНа соответственно).

Более точно скорость детонации можно рассчитать с применением такого условного параметра как характеристическая скорость. Расчет можно вести при любой плотности. Этим способом также рассчитывают скорость детонации смесевых ВВ, и ВВ содержащих инертные компоненты.

$D(\text{смеси}) = \sum D_i \cdot V_i$ , где  $D_i$  – характеристическая скорость или скорость детонации  $i$ -ого компонента при максимальной плотности,  $V_i$  – объемная доля этого компонента.

**Табл. 6** Характеристические скорости различных веществ при максимальной плотности.

Вещество	Максимальная плотность г/см <sup>3</sup>	Характеристическая скорость $D(\text{хар})$ км/сек
Воздух (учет пористости)	-	1.50
Пчелиный воск	0.92	6.50
Estane 5740-X2	1.2	5.52
Kel-F 800	2.02	5.50
Нитроцеллюлоза	1.58	6.70
Полиэтилен	0.93	5.55
Полистирол	1.05	5.28
Силикон Sylgard 182	1.05	5.10
Фторопласт-4	2.15	5.33
Viton-A	1.82	5.39
Алюминий	2.70	6.85
Нитрат Бария	3.24	3.80
Магний	1.74	7.20
Перхлорат аммония	1.95	6.25

Например расчет скорости детонации ТЭН-а при плотности 1.67 г/см<sup>3</sup> с учетом пористости будет выглядеть следующим образом:

$$D(1.67) = D(\max) \cdot (\rho/\rho(\max)) + D(\text{хар. воздуха}) \cdot (1 - \rho/\rho(\max))$$

$$D(1.67) = 8.26 \cdot (1.67/1.77) + 1.5 \cdot (1 - 1.67/1.77)$$

#### Давление детонации:

Величина, характеризующая давление продуктов взрыва на фронте детонационной волны.

$P$  (ГПа) =  $(\rho \cdot D^2) / (\gamma + 1)$ , где  $\gamma$  – показатель адиабаты. Для диапазона  $\rho = 1 - 1.8$  г/см<sup>3</sup>  $\gamma \sim 3$ , поэтому  $P$  (ГПа) =  $(\rho \cdot D^2) / 4$ .

**Теплота образования и энтальпия образования** – термодинамические величины указывающие какую энергию нужно затратить на образование опр. кол-ва вещества из простых веществ при постоянном объеме (теплота образования) и постоянном давлении (энтальпия образования). При этом исходными условиями образования являются температура 298К и давление 1бар. Обычно определяются при сжигании вещества и определения его теплоты сгорания в калориметрической бомбе. Затем производят вычет полученной теплоты сгорания и теплоты образования продуктов сгорания. В целом чем более положительны эти величины, тем больше теплота взрыва вещества при прочих равных условиях.

**Теплота взрыва** определяет суммарный тепловой эффект первичных химических реакций, протекающих во фронте детонационной волны и вторичных равновесных реакций, происходящих при адиабатическом расширении продуктов взрыва после завершения детонации.

Энергия, генерируемая при взрыве выделяется за счет разницы внутренних энергий конечных продуктов взрыва и внутренней энергии исходного ВВ.

$$\sum \Delta H_{\text{взр}}^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{теплота образования продуктов взрыва}) - \sum \Delta H_f^0(\text{теплота образования ВВ})$$

Теплота образования продуктов взрыва:

$$\Delta H_f^0(\text{CO}_2) = -94.0518 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta H_f^0(\text{CO}) = -26.4157 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O-пар}) = -57.7979 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta H_f^0(\text{Al}_2\text{O}_3) = -399.09 \text{ ккал/моль}$$

$\Delta H_f^0$  простых веществ принимается за 0.

Таким образом, например для гексогена ( $\Delta H_f^0 = +14.7$  ккал/моль):



$\Delta H_{\text{взр}}^0(\text{Гексоген}) = 3*(-26.4157) + 3*(-57.7979) + 3*(0) - (+14.7) = -298.9$  ккал/моль. Экспериментально полученная теплота взрыва составляет -335.4 ккал/моль. Знак теплоты взрыва указывает на выделение тепла, поэтому в литературе его не учитывают.

Экспериментальное определение теплоты взрыва производят в калориметре (стальная бомба объемом от несколько куб. см. до 50л. Перед опытом в калориметрической бомбе откачивают воздух. На практике теплота взрыва определяет общую работоспособность ВВ (Фугасное действие, а также многие детонационные свойства). Теплота взрыва каждого индивидуального ВВ не является его строгой константой, а варьируется в некоторых пределах и зависит от условий расширения продуктов взрыва, размеров заряда ВВ, а также его начальной плотности. при этом диапазон изменения будет тем больше, чем больше кислородный баланс данного ВВ будет отличен от нулевого. Различают теплоту взрыва в случае если вода находится в виде пара (низшая) или с учетом конденсации воды в жидкость (высшая). При этом случай когда вода находится в виде пара более соответствует реальным условиям взрыва.

**Объем продуктов взрыва** – объем газообразных продуктов взрыва 1 кг ВВ, взорванного в специальной бомбе. Эта величина с определенной степенью погрешности может быть посчитана теоретически. Следует иметь ввиду, что в условиях сверхвысоких давлений имеют место реакции  $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$  и  $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ , в результате чего, объем продуктов взрыва ВВ может заметно изменяться, при изменении плотности заряда ВВ. Это справедливо даже для ВВ, имеющих кислородный баланс близкий к 1 (например ТЭН).

**Тротиловый эквивалент** – величина, основанная на действии взрыва относительно взрыва такой же массы стандартного ВВ - тротила. В простейшем случае определяется как отношение теплоты взрыва данного ВВ, к теплоте взрыва тротила, равной 4.2 МДж/кг. Однако в последнее время под тротиловым эквивалентом понимаются параметры ударной волны в воздухе на определенном расстоянии от заряда ВВ эквивалентные взрыву такой же массы тротила. На данный момент тротиловый эквивалент имеет несколько определений:

1. Для промышленных ВВ – показатель способности выбрасывать породу по сравнению с тротилом.

**Табл. 7** Эквивалент некоторых промышленных ВВ по аммониту №9 (Взаимозаменяемость. Например 1 часть Аммонита №9 эквивалентна 0.85 частям тротила)

ВВ	Эквивалент
Аммонит №9	1.0
Аммонит №6	0.85
Аммонит №7	0.9
Аммонит №8	1.0
Аммонит В-3	0.9
Тротил	0.85
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	1.45
Динамон	1.0

2. Для ядерных боеприпасов – энерговоделение относительно энергии взрыва определенной массы тротила.

3. Для фугасных и термобарических боеприпасов – масса вв, создающая на заданном расстоянии такое же давление или импульс, что и 1кг тротила.

**Табл. 8** Тротильный эквивалент некоторых ВВ по интенсивности ударной волны в воздухе.

ВВ	Пикрат аммония	НВХ-3	MVD*	Пентолит 50/50	Амматол 50/50	Торпех	Тритонал	ТГ 36/64
Плотность г/см <sup>3</sup>	1.55	1.81-1.84	1.1-1.3	1.66	1.55	1.81	1.72	1.68
Скорость детонации	6.85	6.92-7.01	6.6-7.2	7.465	6.50	7.6	6.472-6.7	7.9
Измеренный эквивалент	0.85	1.16	1.05	1.05	0.97	1.23	1.07	1.10

\* - Medium Velocity Dynamite – патронированное ВВ на основе гексогена, тротила и динитротолуола применяемое при взрывных работах в американской армии.

4. При приблизительной оценке действия взрыва саперами и криминалистами – масса ВВ эквивалентная по бризантному действию 1 кг тротила. (Однако такой способ оценки не вполне корректен, т.к. основан на субъективных факторах). На практике же при взрывных работах поступают следующим образом: при расчетах используют ВВ нормальной мощности (тротил, пикриновая кислота, пластит), в случае ВВ пониженной мощности (аммониты) количество ВВ увеличивают на 25%, а в случае ВВ повышенной мощности (гексоген, окфол) – уменьшают на 25%.

ВВ более или менее опасны в обращении, их взрывчатые превращения вызываются простыми воздействиями, чувствительность к которым всегда учитывается при работе с ВВ.

**Чувствительность к механическим воздействиям** (удар, трение, прострел пульей и т.п.) является важнейшей характеристикой в плане безопасного изготовления и применения взрывчатых веществ.

Чувствительность к удару на копре часто определяют по высоте, падая с которой груз определенной формы и массы вызовет взрыв в 50% случаев. Также используют некий стандартный груз и высоту (обычно 10кг и 25см), и чувствительность измеряют количеством (%) сдетонировавших образцов.

При измерении чувствительности к удару часто пользуются понятиями **верхний** и **нижний предел**. Верхний предел – это минимальная высота падения груза, при котором наблюдается взрыв 100% образцов данного ВВ. Нижний предел – это максимальная высота падения груза при которой ВВ не срабатывает в 100% случаев из всего количества испытаний.

Необходимо отметить, что у разных авторов установки и методы для измерения чувствительности к удару и трению могут заметно отличаться, к тому же сложно учитывать состояние ВВ, мех. и термич. способы обработки ответственных частей копров. Например даже на установках одинаковой конструкции и при проведении нескольких десятков испытаний расхождение может достигать 5-10%. Поэтому сведение чувствительности к удару, в некоторых литературных источниках, к единой величине в Н·м нельзя считать объективным. Т.к. если испытания проведены на разных установках расхождение может достигать 50%.

Естественно, при определении всех вышеуказанных параметров, величины могут изменяться в довольно широких пределах (до ±15%) в зависимости от событий случайного характера. Поэтому результатом испытания является средняя величина, полученная при опр. кол-ве подрывов.

**Табл. 9** Чувствительность к удару, бризантность и работоспособность некоторых ВВ.

Взрывчатое вещество	Чувствительность к удару <sup>1</sup> см.	Фугасность мл.	Бризантность <sup>2</sup> мм.		III г песка
			I	II	
Гремучая ртуть	2 (3)	110	I	II	17.9-23.4
Азид свинца	3 (4)	110			13.8-15
Нитроглицерин	4-5	До 590	22 (1.6)	25 (25г) <sup>3</sup>	51.5 (ТНТ -43)
Нитроглицерин	20	620	22 (1.5)	-	55.5(ТНТ -43)
Пироксилин	20	375	-	-	45 (ТНТ -48)
ТЭН	25 (10-17)	500	-	16 (25г)	62.9 (ТНТ-48)
Гексоген	35	480	24 (1.7)	18 (25г)	59 (ТНТ-48)
Тетрил	40	340	21 (1.6)	19	54.2 (ТНТ-48)
Тротил	80 (100)	285	20 (1.6)	16	43-48
Аммонит №6	80	До 400	13 (1.0)	15	-
Аммонит №8	90	240	11 (1.0)	-	-
Дымный порох	90-110	-	-	-	-
Бездымный порох	60-90	-	-	-	-

**1** - Определена по высоте, падая с которой груз массой 2 кг. вызовет взрыв с 50% вероятностью. В скобках указаны данные из других источников.

**2** - I - Обжатие свинцового цилиндра по Гессу, заряд 20 г. при указанной плотности г/см<sup>3</sup> II – стандартный по Гессу заряд 50г при 1.0 г/см<sup>3</sup>. III – бризантность по песочной пробе. Заряд 0.4г запрессован в гильзу КД под давлением 3000-3400 фунтов/кв. дюйм.

**3** – Жидкий нитроглицерин плотностью 1.6 г/см<sup>3</sup>, другие ВВ испытаны при 1.0 г/см<sup>3</sup>, поэтому величина бризантности получена большей чем у гексогена.

**Табл. 10** Частота взрывов некоторых ВВ при сбросе груза массой 10кг с высоты 25см на «стандартном» приборе по ГОСТ 4545-88 и чувствительность к трению на приборе К-44-3 по ГОСТ Р 50835-95.

ВВ	Удар, взрывов	%	Трение, МПа/%	
Тротил	4-8	600/0	700/4	-
Пикриновая кислота	24-32	450/0	-	-
Гексоген флегм.	28-32	-	-	-
Тетрил	44-52	350/0	400/8	500/36
Гексоген	72-80	250/0	300/8	400/40
Октоген	72-80	-	-	-
ТЭН	100	150/0	200/4	300/28
Нитроглицерин	100	-	-	-
ТРТ на основе ПХА	до 80	-	-	-

**Табл. 11** Чувствительность к удару некоторых ВВ (Н50), определенная различными методами.

ВВ	Picatinny machine, дюймов	Bureau of mines (BAM), см.	LLNL Type 12, 2,5кг, см.	LLNL Type 12B*, 2,5кг, см.
Нитрат аммония	31	100	136	Более 320
Баратол	11	35	68-140	98-180
Composition B-3	14	95	40-80	69-120
Composition C-4	19	100	42	36
Октоген	9	32	32	30
Гексанитроазобензол	-	-	37	32
Гексанитростильбен	-	-	54	66
Азид свинца	3	10	-	-
Стифнат свинца	8	17	-	-
Нитроглицерин	7	15	20	-
Нитрогуанидин	26	47	Более 320	Более 320
PBX-9404	-	-	33-48	35-57
PBX-9407	-	-	46	46
Пентолит 50/50	12	34	-	-
ТЭН	6	17	13-16	14-20
Гексоген	8	32	28	32
ТАТБ	-	-	Более 320	Более 320
Тетрил	8	26	37	41
Тротил	14	95	148	100

\* - Type 12 (12 tool) имеет покрытие наковальни из наждачной бумаги, тогда как Type 12B – имеет грубую стальную наковальню.

Величиной, характеризующей уязвимость ВВ к действию осколков и пуль, является чувствительность к прострелу винтовочной пулей. Определяется прострелом специального металлического цилиндрического контейнера с ВВ сферической винтовочной пулей калибра 0.30 дюйма с расстояния 30 ярдов. Проводят несколько (обычно 5) испытаний, определяя процентное соотношение случаев, когда происходит взрыв, частичная детонация, сгорание и отсутствие реакции.

**Табл. 12** Чувствительность к прострелу винтовочной пулей.

ВВ	% взрывов	% частичных взрывов	% сгораний	% отсутствие реакции
Нитрат аммония	0	0	0	100
Composition В-3	0	0	0	100
Composition С-4	0	0	20	80
Нитроглицерин	100	0	0	0
Нитрогуанидин	0	0	0	100
Пентолит 50/50	72	20	0	8
ТЭН	100	0	0	0
Гексоген	100	0	0	0
Тетрил	13	54	10	23
Тротил	40	0	0	60

Параметром, в определенной мере характеризующим устойчивость ВВ к нагреванию является **температура вспышки**. Для ВВ обычно определяется температурой воспламенения или взрыва после периода индукции 5 (10) сек. При измерении температуры вспышки небольшую навеску ВВ запрессовывают в чашечку от капсуля-детонатора. Чашечку опускают на поверхность нагретой емкости с расплавленным сплавом Вуда. Температура, при которой через 5 (10) сек после опускания происходит вспышка, определяется как температура вспышки. Вариацией метода является бросание щепотки ВВ на поверхность нагретого расплава Вуда. Температура, при которой происходит немедленное воспламенение ВВ определяется как температура вспышки через 0.1сек.

Однако процессы термического разложения начинаются при заметно меньших температурах, поэтому допустимая температура использования ВВ (термостойкость) заметно ниже чем  $t_{всп}$ .

Мерой термической устойчивости ВВ обычно служит так называемый **вакуум-тест**. Навеску ВВ (1 или 5 г) помещают в емкость, из которой откачивают воздух. Вещество термостатируют при определенной температуре (обычно 120°C) на протяжении 22, 40 или 48 часов. Затем измеряют объем выделившегося газа.

Используют также величины  $t_{нтр.}$  – **температура начала разложения** и  $t_{нир.}$  – **температура начала интенсивного разложения**. Более современным подходом является дифференциально-термический анализ (DTA), комплексно отражающий фазовые переходы, температуры эндотермических и экзотермических превращений во всем диапазоне температур. Измерение проводят в специальном приборе, сравнивающим температуры ВВ и температуру термостатирования. Результатом измерения является DTA – термограмма.

**Табл. 13** Вакуум-тест и температура вспышки некоторых ВВ.

ВВ	Стабильность в вакууме, мл				Температура вспышки °С		
	100°C 5г/40ч	120°C 5г/40ч	120°C 1г/48ч	120°C 0.25г/22ч	0.1сек	5сек	10сек
Октоген	0.37	0.45	0.07	<0.01	380	327	306
Азид свинца	1.0	0.07	<0.4	-	396	340	335
Стифнат свинца	0.4	0.3	<0.4	-	-	282	276
НЦ* (12.0%N)	1.0	11+ (16ч)	5.0	1.0-1.2	-	-	-
Нитрогуанидин	0.37	0.44	-	0.02-0.05	-	275	-
ТЭН	0.5	11+ (16ч)	-	0.10-0.14	272	225	211
Гексоген	0.7	0.9	0.12	0.02-0.025	405	260	240
Тетрил	0.3	1.0	-	0.036	340	257	238
Тротил	0.1	0.23	0.005	0-0.012	570	475	465
Гремучая ртуть	-	-	-	-	263	210	199
Черный порох	-	-	-	-	510	427	356
Пентолит 50:50	-	-	-	-	290	220	204
ЭДНА	-	-	-	-	265	189	178
Азид серебра	-	-	-	-	310	290	-

\*- нитроцеллюлоза

ВВ способны к самопроизвольному термическому разложению, которое со временем приводит к потере необходимых свойств. Способность сохранять эксплуатационные св-ва при переработке и хранении, совместимость с конструкционными и др. материалами (хим. стойкость) – также важная хар-ка ВВ.

Самопроизвольное разложение ВВ при затрудненном теплоотводе может привести к саморазогреву и тепловому взрыву при хранении в значительных количествах.

Наконец, подавляющее большинство ВВ обладают более или менее выраженной токсичностью, что должно всегда учитываться при работе и производстве взрывчатых и пиротехнических материалов. Например тротил некоторое время считался нетоксичным веществом. Но во время 1 мировой войны на производстве только одного тротила в США было зафиксировано более 17 тысяч случаев отравления, из которых 475 оказались смертельными. Благодаря принятым мерам, кол-во отравлений во время 2 мировой войны исчислялось уже несколькими десятками.

Т.к. большинство ВВ являются нитросоединениями, для них характерны действия на организм и отравления, характерные для нитросоединений, а именно:

1. Дерматозы – экземы и другие поражения кожи, вызванные непосредственным контактом. Эти типы воздействий свойственны для ароматических нитросоединений.
2. Метгемоглобинемия - повышение содержания метгемоглобина в крови. Характерно для подавляющего большинства органических нитросоединений и нитратов.
3. Вазодилатация – расширение кровеносных сосудов вплоть до потери сознания. Первые признаки отравления – головная боль. Характерно для нитроэфиров. Более того, некоторые нитроэфиры: нитроглицерин, тетранитропентаэритрит (ТЭН) находят применение в медицине в качестве сосудорасширяющих средств.
4. Хронические отравления тяжелыми металлами – обычно наблюдается на производствах, связанных с изготовлением иницирующих ВВ и пиротехнических составов.

Некоторые компоненты ВВ, такие как динитротолуолы и нитрозосоединения, кроме токсического действия являются потенциальными канцерогенами и мутагенами.

Основные способы поступления в организм это:

1. Вдыхание аэрозоля
2. Кожный контакт (Свойственно гл. обр. ароматическим и жидким нитросоединениям)
3. Пероральное поступление или случайное проглатывание. Например в армии США зафиксированы случаи отравления гексогеном связанные с тем, что солдаты использовали пластиковые ВВ вместо жвачки, либо разогревали на них пищу.

**Табл. 14** ПДК некоторых ВВ (По американским данным)

ВВ	Кожный контакт	ПДК за рабочую смену (8ч) мг/м <sup>3</sup>	ПДК разовая (15мин) мг/м <sup>3</sup>
Нитроглицерин	+	-	0.1
Нитроцеллюлоза	-	15	-
ТЭН	+	-	0.1
Пропиленгликольдинитрат	+	0.3	-
Тротил	+	0.5	-
Динитротолуол	+	1.5	-
Пикрат аммония	+	0.1	0.3
Пикриновая кислота	+	0.1	-
Гексоген	+	1.5	-
Октоген	+	1.5	-
Нитрогуанидин	-	4	-
Тетрил	+	1.5	-
Азид свинца	-	50мкг/м <sup>3</sup> (свинец)	-
Стифнат свинца	-	50мкг/м <sup>3</sup> (свинец)	-
Гремучая ртуть	+	-	0.1 (ртуть)

### 1.3 Иницирующие ВВ

ВВ, легко детонирующие от незначительного теплового или механического воздействия (удар, трение, огонь, электрическая искра и т.п.). Для них характерен легкий переход от горения к детонации в тех условиях (атм. давление, непрочная оболочка или ее отсутствие, малые заряды), в которых такой переход в бризантных ВВ обычно не происходит.

Производство и обращение с ИВВ требует соблюдения особых мер предосторожности из-за опасности возникновения взрыва. Перевозка допустима только в виде готовых изделий.

Иницирующие ВВ используются в капсюлях-детонаторах для возбуждения детонации бризантных ВВ, в капсюлях-воспламенителях для воспламенения порохов и пиротехнических составов. В капсюлях-детонаторах как правило применяются индивидуальные соединения, а в капсюлях-воспламенителях разл. смеси – т.н. ударные или запальные составы.

Способность ИВВ вызывать детонацию других ВВ наз. иницирующей способностью, характеризующейся **предельным иницирующим зарядом** т.е. минимальным зарядом ВВ способным в определенных условиях вызывать детонацию бризантного ВВ (Для тетрила и тротила составляет соответственно: гремучая ртуть - 0.29 и 0.36 г, азид свинца – 0.025 и 0.09 г. ИВВ запрессовано с чашечкой в медную гильзу с 0.5 г. бризантного ВВ)

Иницирующая способность определяется гл. обр. степенью нарастания скорости взрывчатого превращения в постоянную детонационную волну (скоростью перехода горения в детонацию). Эта скорость зависит только от природы каждого конкретного ИВВ, а не от его взрывчатых характеристик. Также зависит от плотности, степени чистоты, размера кристаллов и т.п. условий. При иницировании малочувствительных ВВ, когда иницирующие заряды имеют массу более нескольких грамм, скоростью перехода горения в детонацию можно пренебречь, и определяющими условиями для возбуждения устойчивой детонации являются гл. обр. бризантность, теплота взрыва и прочие параметры характеризующие силу возбуждающего основной заряд ВВ. Для повышения надежности срабатывания капсюлей-детонаторов, ИВВ обычно дополнительно запрессовывают в специальную металлическую чашечку, чашечка уменьшает отток газов и тем самым способствует более быстрому переходу горения в детонацию.

При увеличении давления прессования для многих ИВВ возникает т.н. **эффект мертвой запрессовки (перепрессовки)**. Он заключается в потере способности перехода горения в детонацию ИВВ. Хотя они не теряют способность детонировать от других средств иницирования. Причиной этого эффекта является резкое возрастания времени перехода горения в детонацию.

Существуют также большое кол-во т.н. **псевдоиницирующих** ВВ – веществ, которые тоже воспламеняются от простых начальных импульсов, однако период нарастания скорости взрывчатого распада у них слишком велик и вследствие этого они не обладают иницирующей способностью в нормальных условиях. Некоторые из них могут быть с успехом использованы в разл. воспламенителях.

Предельный иницирующий заряд в определенной мере зависит от состояния возбуждаемого бризантного ВВ, т.е. его плотности и степени сплошности. Для сильно уплотненного ВВ или ВВ сплошной структуры для иницирования детонации требуется заметно большее кол-во ИВВ, чем для того же ВВ в порошковом состоянии. Возбуждение взрыва зависит не только от массы иницирующего заряда, но и от площади его соприкосновения с ИВВ. При увеличении поверхности соприкосновения создаются лучшие условия для возбуждения детонации. Способность детонировать от средств иницирования у бризантных ВВ прежде всего зависит от критического диаметра детонации. На практике установлено, что стандартный детонатор №8, содержащий 0.5г гремучей ртути 1.0г тетрила надежно обеспечивает детонацию порошкообразных ВВ в том случае, если критический диаметр детонации этих ВВ не превышает 15-20мм, а прессованных 5-10мм. При больших значениях критического диаметра приходится прибегать к помощи промежуточных детонаторов – шашек из прессованного тротила, ТГ и т.п.

**Табл. 15** Сравнительная хар-ка иницирующей способности основных ИВВ для детонирования 0.4 г. ТЭНа.

Давл. запрессовки ТЭНа. кг/см <sup>2</sup>	0	2000	2000	2000	2000
Давл. Запрессовки ИВВ. кг/см <sup>2</sup>	0	0	500	1000	2000
ИВВ	Мин. Кол-во инициатора г.				
Азид свинца (техн. некристаллизованный)	0.04	0.17	0.05	0.05	0.04
Азид свинца (кристаллизованный)	0.015	0.1	0.01	0.01	0.01
Азид серебра	0.005	0.11	0.005	0.005	0.005
Гремучая ртуть	0.3	0.33	Потеря иницирующей спос-ти для данного заряда		
Тетразен	0.16	0.25			
Тринитрорезорцинат свинца	0.55	1.0			

**Табл. 16 Чувствительность к удару различных инициирующих ВВ на копре Велера**

ИВВ	Вес падающего груза г.	Верхний предел мм	Нижний предел мм
Гремучая ртуть серая	600	80	50
Гремучая ртуть белая	600	85	55
Азид меди II	600	70	10
Гремучее серебро	600	125	70
Тетразен	600	65	45
ГМТД	600	210	140
Азид свинца	975	235	70
Азид серебра	914	245	150
ТНРС	1215	>250	140
Пикрат свинца	1215	>250	>250

#### 1.4 Бризантные (вторичные) ВВ.

ВВ, хим. превращение которых протекает в форме детонации. Менее чувствительны к внешним воздействиям чем инициирующие. Их детонацию легче вызвать ударно-волновым воздействием. Практически это осуществляется с помощью небольших масс первичных (инициирующих) ВВ, помещенных в капсуль-детонатор, детонация в котором возбуждается от луча огня и контактно передается вторичному ВВ. Однако некоторые БВВ все же обладают достаточно высокой чувствительностью к удару и весьма взрывоопасны в чистом виде (нитроглицерин, ТЭН, пироксилин), другие БВВ не детонируют даже при простреле винтовочной пулей (ДНБ, тротил), что непосредственным образом отражается на области их применения. Для большинства БВВ горение может переходить в детонацию только при наличии прочной оболочки или при сжигании больших количеств. Бризантные ВВ используются в качестве основной массы заряда, в капсулях-детонаторах (вторичный заряд), промежуточных детонаторах и т.п.

Литература:

1. Физика взрыва /под ред. Л.П. Орленко. – Изд. 3-е переработанное. – в 2 томах. М. Физматлит. 2002.
2. LASL EXPLOSIVE PROPERTY DATA. Editors – Terry R. Gibbs, Alphonse Popolato – University of California Press, Ltd. London, England 1980.
3. Процессы горения/ Редакторы Б.Льюис, Р.Н. Пиз, Х.С. Тейлор. Серия Аэродинамика больших скоростей и реактивная техника. Пер. с англ. С.О. Апельбаума и др. М. 1961.
4. Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ М., Машиностроение, 1975.
5. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol4 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1969.
6. Химическая Энциклопедия- в 5-ти томах/ Гл. Ред. И.Л. Кнунянц Изд-во «Большая Российская Энциклопедия» М. 1998.
7. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967
8. Paul W. Cooper. Explosives Engineering. Wiley-VCH. 1997.
9. Irving B. Akst. Heat of detonation, the cylinder test, and performance munitions. Proc. of 9<sup>th</sup> symposium on detonation. LLNL 1989.
10. Paul W. Cooper. Comments on TNT equivalence. Proc. of 20<sup>th</sup> International pyrotechnics seminar. 1994.
11. OCCUPATIONAL HEALTH: THE SOLDIER AND THE INDUSTRIAL BASE Chief Ed. Brigadier General Russ Zajtchuk, Chapter 9 MILITARY ENERGETIC MATERIALS: EXPLOSIVES AND PROPELLANTS. 1993.
12. Hans-Heinrich Licht. Performance and Sensitivity of Explosives. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 25, 126-132 (2000)
13. Paul W. Cooper, Stanley R. Kurowski. Introduction to the technology of explosives. Wiley-VCH. 1996.

## Индивидуальные взрывчатые вещества

### 2.0 Иницирующие ВВ

#### 2.1 Гремучая ртуть, фульминат ртути. $\text{Hg}(\text{CNO})_2$

Белый или серый (содержит примесь коллоидной ртути) кристаллический порошок, в сухом виде очень чувствительный к удару, трению, огню, наколу и т.п. Чувствительность к удару на копке Вёлера (груз 600г): гремучая ртуть белая нижний предел 5.5см, верхний – 8.5см, для серой модификации 5.0см и 8.0см соответственно, для тетразена 4.5см и 6.5см, для ГМТД 14.0см и 21.0см, для азид свинца (груз 975г) 6.5-7.0см и 23.5см, для ТНРС (груз 1215г) 14.0см и 25.0см.

При ударном воздействии, гремучая ртуть, содержащая 10% влаги разлагается без взрыва. При влажности 30% полностью теряет чувствительность. Взрывается при действии конц. серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разлагается конц. кислотами в т.ч. и  $\text{HNO}_3$ . Растворимость в воде: 0.07 г на 100 г воды при 12°C, 0.77 г при 100°C (по другим данным 0.01% при 15.5°C) из водного раствора кристаллизуется гемигидрат желтого цвета (из-за примеси продукта гидролиза -  $\text{HgO}$ ). При кипячении и при действии щелочей гремучая ртуть разлагается. Плохо растворима в этаноле, лучше - в водных растворах  $\text{KCN}$  и  $\text{NH}_3$  (в теплых – заметно разлагается). Растворима в этаноламин и пиридине; при прибавлении воды может выкристаллизовываться в чистом виде. Ядовита. Белая модификация заметно более устойчива к хим. и тепловым воздействиям. Медленное разложение г.р. начинается при температуре выше 50°C, даже в сухой атмосфере, при 90-95°C почти полностью разлагается за неск. дней с образованием желтого невзрывчатого вещества; с 10% добавкой этилцентралита устойчива до 80°C. Температура вспышки ок. 180°C. Малоустойчива к солнечному свету – при облучении темнеет с образованием ртути в поверхностных слоях. Горение неплотно спрессованных зарядов переходит в детонацию. При значительном уплотнении теряет свойства иницирующего ВВ (подвержена перепрессовке). Скорость горения 15.5мм/с (диаметр 4мм, бронировка коллодием, плотн. 3.8г/см<sup>3</sup>). В обычные капсули-детонаторы запрессовывают под давлением 250-300кг/см<sup>2</sup>, что соотв. плотности 3-3.5г/см<sup>3</sup>, оптимальная чувствительность к наколу проявляется при прессовании под давлением 700-750кг/см<sup>2</sup>. Мин. иницирующий заряд в капсуле-детонаторе при запрессовке с чашечкой для тетрила, гексогена и ТЭН-а 0.29г, для тротила 0.36г, для тринитроксилла 0.4г. В других условиях мин. иницирующий заряд для тротила 0.25г, для тетрила 0.20г, для гексогена 0.19г, для ТЭНа 0.17г. Гремучая ртуть содержащая добавку азид свинца обладает почти такой же иницирующей способностью, как и чистый азид. Скорость детонации г.р. 2300 м/с при плотн. 1.25 г/см<sup>3</sup>, 4480 м/с при плотн. 3.3 г/см<sup>3</sup>, 5400 м/с при плотн. 4.17 г/см<sup>3</sup>, плотность монокристалла - 4.42 г/см<sup>3</sup> (насыпная – 1.22-1.6 г/см<sup>3</sup>). Объем продуктов взрыва 315л/кг. Теплота взрыва 1.79 МДж/кг. Теплота образования +96.2 ккал/моль. Энтальпия образования +225ккал/кг. Фугасность 110 мл. Бризантность (песочная проба, заряд 0.4г) 17.9-23.4г песка (тротил 43-48г).

Впервые была получена Шведско-Немецким алхимиком бароном Йоханом Кункелем (Kunkel) в 17 веке, рецепт ее приготовления был описан в книге Кункеля, вышедшей в 1716г после смерти автора. В то время гремучая ртуть не нашла применения и была забыта до 1800г, когда англичанин Эдвард Говард заново открыл рецепт ее приготовления и изучил ее свойства. В 1807г шотландец Александр Форсайт запатентовал ее применение в качестве инициатора зарядов дымного пороха. В 1867г Альфред Нобель изобрел первый гремучертутный капсуль-детонатор, который был с успехом применен для подрыва динамита. Таким образом гремучая ртуть является самым старым из известных иницирующих ВВ, применявшимся практически единственно вплоть до начала 20 века.

Серая форма гремучей ртути применялась в капсулях-воспламенителях в смеси с бертолетовой солью и сернистой сурьмой, белая - в капсулях-детонаторах с разл. бризантными ВВ (напр. с тетрилом).

Изначально в капсулях-детонаторах гремучая ртуть использовалась в чистом виде. Было разработано 8 видов гремучертутных капсулей-детонаторов, этот стандарт является международным:

Табл. 17 Гремучертутные капсули-детонаторы.

Капсуль-детонатор (КД)	Вес гремучей ртути в смеси с 20% $\text{KClO}_3$ , г.	Размеры детонатора диаметр/длина мм.
№1	0.3	5.5/16
№2	0.4	5.5/22
№3	0.54	5.5/26
№4	0.65	6/28
№5	0.8	6/30-32
№6	1.0	6/35
№7	1.5	6/40-45
№8	2.0	6-7/50-55

С начала 20 века к гремучей ртути, предназначенной для снаряжения капсюлей-детонаторов начали добавлять хлорат калия в количестве до 20%, его добавка повышала безопасность производства и несколько увеличивала бризантное действие. В употреблении остались КД №6, КД №7, и особенно КД №8. Впоследствии начали применять комбинированные КД№8 с основным зарядом бризантного ВВ например содержащие 0.5г гремучей ртути и 1.0г. тетрила.

В капсюлях-воспламенителях с начала 2-ой мировой войны гремучая ртуть начала вытесняться более стабильными и некорродирующими оружейный ствол ударными смесями на основе азидов свинца и ТНРС. В настоящее время ограниченно применяется в смесях для капсюлей-воспламенителей в охотничьем оружии. В капсюлях-детонаторах, также произошла постепенная замена гремучертутнотетриловых детонаторов на азидотетриловые, а затем на азидотэновые и азидогексогеновые, при той же массе и размерах обладающих гораздо более выраженным инициирующим и бризантным действием.

Гремучая ртуть энергично реагирует с алюминием или магнием, особенно в присутствии влаги, что может даже послужить причиной взрыва, поэтому необходимо не допускать ее контакта с этими металлами. В сухом состоянии очень медленно реагирует с медью, кадмием, серебром. Не взаимодействует в сухом или влажном состоянии с железом или сталью. Чистая белая гремучая ртуть в отсутствие влаги с металлами не взаимодействует. Используется в медных, латунных (лакированных) или пластмассовых корпусах. Гремучая ртуть, флегматизированная парафином в кол-ве 20% обладает довольно низкой чувствительностью, но способна детонировать от капсюля-детонатора и использовалась раньше в качестве ВВ для детонирующего шнура. Для уменьшения чувствительности можно флегматизировать добавлением к смоченной г.р. небольшого кол-ва крахмала. Из-за высокой чувствительности хранение гремучей ртути допустимо только под слоем воды.

Получают растворением 1ч ртути в 9-12ч. азотной кислоты плотностью 1.36-1.4г/см<sup>3</sup> и добавлением полученного раствора к 8-12 ч 85-96% этилового спирта. Реакция происходит очень бурно сначала с выделением белых, затем бурных паров оксидов азота, после чего пар опять становится белым. По окончании выделения белых паров, кристаллы отфильтровывают и промывают водой до нейтральной реакции сточных вод.

#### **Получение по немецкому способу:**

**1)** Сначала растворяют 300 гр. ртути в 3000 г 54% азотной кислоте (1.34 г/см<sup>3</sup>) при охлаждении, а затем медленно вливают в 1900 г 90% спирта; при этом выделяются пары оксидов азота и смесь "вскипает". Через неск. минут добавляют еще 200 г. спирта, осевшие кристаллы промывают водой и отфильтровывают. Выход 83-90%. Т.е. около 360 г. Вместо ртути можно использовать нитрат ртути. Для получения белой формы необходимо добавить к спирту небольшое кол-во конц. соляной к-ты.

**2)** 500 г ртути растворили в 4500 г **HNO<sub>3</sub>** (62% -1.383 г/см<sup>3</sup>), нагрели до 50-56°C, влили 5000 мл. 95% спирта, подогретого до 40°C, в который предварительно добавлено 5г меди, растворенной в 5 мл. конц. **HCl**. Для удаления остатков кислоты, после фильтрации, кристаллы многократно промывают водой до нейтральной реакции.

**3) Получение в лаборатории:** 2г ртути растворяют в 10мл азотной кислоты плотностью 1.42г/см<sup>3</sup>, полученный раствор вливают в 20мл 90% этилового спирта. При этом сначала выделяются белые пары, затем оранжево-коричневые и в конце опять белые. Через приблизительно 20мин выделение паров прекращается и содержимое стакана выливается в 250мл холодной воды. Кислотный слой сливается, а кристаллы промываются водой на воронке Бюхнера. Кристаллы хранят в воде и по мере необходимости извлекают, сушат при комнатной температуре. Выход 3.4г гремучей ртути серой модификации. Для получения белой модификации при растворении ртути в азотной кислоте можно добавить 0.15г цинка.

В других методах вместо спирта может быть использован конц. водный р-р малоновой к-ты с добавкой нитрита натрия.

**4)** Может быть получена из натриевой соли нитрометана и солей ртути. Затем ртутную соль нитрометана разлагают минеральной кислотой средней концентрации.

Ртуть применяется в термометрах, соли – в медицине для дезинфекции (каломель **HgCl**, сулема **HgCl<sub>2</sub>**, преципитат **HgNH<sub>2</sub>Cl**), желтая окись ртути – в ртутных батарейках и в желтой ртутной мази. Ртуть и все ее соединения чрезвычайно ядовиты, способны накапливаться в организме.

#### **Фульминаты**

Соли неустойчивой в свободном виде гремучей кислоты **HCNO**. Очень чувствительны к мех. воздействиям. Некоторые могут быть получены кипячением водной суспензии соответствующего металла и гремучей ртути. Более чувствительный **фульминат серебра** применялся в хлопушках и др. пиротехнических устройствах, т.к. при взрыве не образует ядовитой ртути. Однако он чрезвычайно опасен в обращении, но полученный в виде очень тонкого порошка менее чувствителен чем гремучая ртуть. Представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы. Иницирующая способность фульмината серебра по тротилу при испытании без чашечки – 0.14г (Г.Р. в этих условиях 0.35г). В отличие от гремучей ртути бризантность увлажненного **AgCNO** практически не отличается от бризантности сухого. Получают аналогично **Hg(CNO)<sub>2</sub>**.

Также очень инициативны фульминаты меди и кадмия, однако они слишком дороги при промышленном производстве и химически нестойки.

#### **Получение гремучего серебра с пониженной чувствительностью к мех. воздействиям:**

1 грамм серебра растворяют в 6мл 66-70% азотной кислоте на водяной бане при 90-95°C, добавили 1 мл воды. Полученный раствор приливают к спирту, находящемуся в широкой склянке (на 1 г р-ра берут 1,5мл 95% спирта) при 70°C. Если реакция останавливается, то склянку погружают в горячую воду, если же реакция протекает очень бурно, то склянку охлаждают холодной водой. Осадок Г.С. отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и сушат.

Литература:

1. Багал Л.И. Химия и технология иницирующих взрывчатых веществ М., Машиностроение, 1975. с. 11
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 6 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1974. F217-F223, F226-F230.
3. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 135
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 20.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 192
6. П.Ф. Бубнов. Средства иницирования. НКАП Оборонгиз. 1945.
7. Tenney L. Davis. Chemistry of powders and explosives. NY. 1943 p.417.

## **2.2 Неорганические азиды.**

### **Азид\* свинца, свинца диазид, LA, Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

Существует в 4-х кристаллических модификациях: на практике применяется  $\alpha$  форма – бесцв. кристаллический, технический – серый порошок, которая получается при сливании слабых растворов азиды натрия и нитрата (или ацетата) свинца. На практике, осаждение ведут в присутствии водорастворимых полимеров, тогда продукт получается сравнительно безопасным в обращении. При добавлении орг. растворителей (напр. эфира) или при диффузионном взаимодействии р-ров образуется  $\beta$ - форма, которая кристаллизуется в виде крупных игольчатых кристаллов, детонирующих при переламывании и поэтому непригодных для использования в качестве ИВВ. В кислой среде могут быть также получены менее стабильные  $\delta$  и  $\gamma$  формы. При длительном хранении или при нагревании  $\beta, \delta, \gamma$  кристаллы превращаются в  $\alpha$ .

Азид свинца практически нерастворим в воде (0.023 г на 100 г воды при 18°C, 0.09 г на 100 г воды при 70°C), плохо растворим в водных растворах ацетата свинца, ацетата аммония и натрия, хорошо – в этаноламинах (146г азиды на 100г этаноламина). При кипячении с водой разлагается с постепенным выделением азотистоводородной к-ты. В присутствии влаги и **CO<sub>2</sub>**, разлагается по поверхности с образованием карбоната и основного азиды свинца. На свету разлагается на свинец и азот (по пов-ти), при интенсивном облучении свежеполученный азид свинца, может разлагаться со взрывом. В сухом виде химически устойчив и с металлами не реагирует. Токсичен. Чувствительность к удару увлажненного азиды свинца ненамного меньше чем сухого; он может быть увлажнен до 30% практически без потери взрывчатых свойств. Менее чувствителен к удару чем гремучая ртуть (3см для груза 2кг, гремучая ртуть 2см), чувствительность к удару также см. гремучую ртуть, к трению более чувствителен (декстриновый менее чувствителен). При попытке растирания в фарфоровой ступке – детонирует. Сравнительная чувствительность к удару различных сортов азиды свинца (груз 2кг): декстриновый 4-6 дюймов, служебный 2 дюйма, коллоидный 2-3 дюйма, поливинилспиртовый 4-5дюйма.

Недостаточно восприимчив к лучу огня и искре из-за наличия пленки основных солей свинца, возникающей в результате воздействия влажной углекислоты при хранении. У свежеполученного химически чистого азиды свинца восприимчивость к действию пламени очень высока.

У азиды свинца способность детонировать бризантные ВВ в несколько раз выше чем у гремучей ртути из-за более узкого преддетонационного участка. Минимальный иницирующий заряд чистого азиды свинца в капсуле-детонаторе при запрессовке с чашечкой для тетрила – 0.025г, гексогена – 0.02 г, тротила - 0.09г.

Иницирующая способность по гексогену для разл. сортов азиды свинца: декстриновый- 0.09г, английский служебный -0.025г, поливинилспиртовый- 0.03г.

Теплота взрыва 1.54 МДж/кг. Теплота образования 112 ккал/моль. Достаточно термостоек; начинает разлагаться при 245-250°C, температура вспышки чистого  $\alpha$ -А.С. - ок. 330°C (температура вспышки декстринового А.С. 275°C), плотность 4.71 г/см<sup>3</sup> (насыпная ок. 1.2 г/см<sup>3</sup>), плотн.  $\beta$  - 4.93 г/см<sup>3</sup>, скорость детонации 4630 м/с при 3.0 г/см<sup>3</sup>, 5300 м/с при 4.1 г/см<sup>3</sup>. В капсули-детонаторы запрессовывают под давлением 600-700кг/см<sup>2</sup>. Не подвержен перепрессовке. Объем продуктов взрыва 308 л/кг. Фугасность 110 мл. Бризантность по песочной пробе 13.8-15г песка (тротил 43-48г). Давление на фронте детонационной волны 15.8 ГПа при 3.7 г/см<sup>3</sup>. Очень опасен в обращении из-за высокой чувствительности к трению (свежеполученный А.С. более чувствителен к трению, чем технический), чувствительность к мех.

воздействиям в большой степени зависит от размера кристаллов и способе кристаллизации. При размерах кристаллов более 0.5 мм чрезвычайно взрывоопасен. В процессе синтеза возможно взрывное разложение на стадии получения насыщенного раствора, кристаллизации и сушки. Известны случаи самопроизвольных взрывов при пересыпании, что объяснялось примесью крупных кристаллов в техническом азиде свинца или наличием примесей азид свинца  $\beta$  - модификации. Считается, что азид свинца полученный из ацетата свинца более опасен в обращении, чем полученный из нитрата.

Впервые азид свинца был получен Курциусом (Curtius) в 1891г при приливании раствора ацетата свинца к раствору азид натрия или аммония. В 1907 и 1908 г. были взяты патенты на использование азид свинца в капсулях-детонаторах. Однако вплоть до 1920г практического применения азид свинца не находил ввиду высокой чувствительности и опасности обращения с чистым кристаллическим продуктом. И только с конца 20х - начала 30х годов 20 века, когда были отработаны методы осаждения с применением органических коллоидов, началось промышленное производство азид свинца, сравнительно безопасного и пригодного для снаряжения детонаторов. Во время 2 ой мировой войны азид свинца начал вытеснять гремучую ртуть в капсулях-детонаторах, и к концу 20в почти полностью вытеснил ее из употребления.

Азид свинца применяется в огневых, электрических и ударных капсулях-детонаторах, обычно с добавками ТНРС, увеличивающего восприимчивость к пламени и тетразеном, повышающим восприимчивость к удару и наколу. Азид свинца используется в алюминиевых или более предпочтительно в стальных корпусах, реже - в медных лакированных и луженых.

При хранении азид свинца не должен соприкасаться с медью и ее сплавами, т.к. в присутствии влаги образует смеси азидов меди с непредсказуемыми свойствами.

Азид свинца получают сливанием разбавленных растворов азид натрия и нитрата свинца (реже используют ацетат свинца) при перемешивании в присутствии водорастворимых полимеров, например декстрина. Применение декстрина позволяет получать частицы контролируемого размера до 0.1мм, имеющих хорошую сыпучесть, округлую форму и пониженную восприимчивость к трению. Однако такой А.С. отличается повышенной гигроскопичностью и несколько сниженной инициативностью. В некоторых методах после образования частиц декстринового азид свинца, для понижения чувствительности и гигроскопичности в раствор добавляют стеарат кальция в кол-ве 0.25%.

Считается, что при использовании растворов ацетата (нитрата) свинца и азид натрия концентрацией более 10% появляется риск самопроизвольного взрыва при кристаллизации. При кристаллизации азид свинца без перемешивания через некоторое время происходит взрыв, подтверждено, что причины взрыва носят электрическую природу. Перемешивание и добавка водорастворимых полимеров не позволяют локализоваться электрическим зарядам и тем самым предотвращают самопроизвольный взрыв.

Установлено, что для получения стабильной скорости детонации из сухого декстринового азид свинца, требуется заряд длиной не менее 2.5мм и значительно более длинный заряд из увлажненного А.С. Поэтому в малогабаритных изделиях декстриновый азид свинца не применяется.

Также для осаждения азид свинца вместо декстрина используют 0.4-0.5% р-р желатины с добавкой небольшого кол-ва соли Рохеля (сорт GAM) после образования округлых агломератов азид свинца, в раствор добавляют 0.1% суспензию сульфида молибдена или реже стеарата цинка (алюминия), который адсорбируется на пов-ти кристаллов и служит "твердой" смазкой. Такой азид свинца отличается пониженной чувствительностью к трению. Применяется также обработка поверхности частиц азид свинца растворами стифната магния и нитрата свинца, что приводит к образованию пленки стифната свинца и значительному улучшению восприимчивости к лучу пламени.

Для капсулей военного назначения вместо декстрина и желатины используют добавку Na-соли карбоксиметилцеллюлозы (сорт RD1333 и RD1343) или поливинилового спирта (сорт PVA, для осаждения используется 0.3% ПВС в растворе нитрата свинца). Конечный продукт содержит большее кол-во азид свинца (ок. 96% для ПВС азид и 98% для натрий-карбоксиметилцеллюлозного) чем при методе осаждения с декстрином (около 92%) и следовательно обладает большей иницирующей способностью и гораздо меньшей гигроскопичностью.

В Англии применяют т.н. "английский служебный" азид свинца – кристаллы которого окружены ядрами из карбоната свинца. Он содержит ок. 98%  $Pb(N_3)_2$  и отличается от декстринового лучшей термостойкостью и иниц. способностью. Однако он более опасен при некоторых операциях.

При быстром сливании р-ров без добавки полимеров образуется т.н. коллоидный азид свинца, обладающий максимальной иницирующей способностью, но плохой сыпучестью и соответственно недостаточной технологичностью, он иногда находит применение в электродетонаторах в виде смеси с этилацетатным раствором нитроцеллюлозы.

### **1) Получение в пром-ти декстринового азид свинца:**

К 7.5-9% водному р-ру нитрата свинца добавляют небольшое кол-во щелочи для достижения pH = 7 (р-р нитрата свинца имеет сильноокислую реакцию), добавляют декстрин, с расчетом, чтобы его содержание в исходной смеси было 0.2%. Смесь нагревают до 60°C, и при включенной мешалке приливают в течение 1

часа подогретый 3% р-р азид натрия. Нитрат свинца обычно берется с небольшим (10%) избытком к азиду натрия. Смесь охлаждают и содержимое выливают на фильтр. Продукт промывают водой и сушат.

### 2) Получение декстринового азид свинца в лаборатории:

Растворяют 2.33г азид натрия и 0.058г гидроксида натрия в 70мл дистиллированной воды в стакане №1. Растворяют 6.9г нитрата свинца и 0.35г декстрина в 90мл воды стакане №2 и добавляют 1-2капли 10% р-ра щелочи чтобы повысить рН до 5. Содержимое стакана №2 нагревают в водяной бане до 60-65°C и активно перемешивают пластмассовой палочкой не касаясь стенок стакана. Затем по каплям в течение 10мин добавляют содержимое стакана №1. Стакан №2 вынимают из водяной бани и продолжая помешивать ставят охлаждаться до комнатной температуры (в течение приблизительно часа). Затем выливают в стакан с холодной водой и фильтруют, на фильтре промывают водой и сушат. Выход около 5г.

### 3) Получение декстринового азид свинца в лаборатории (упрощенный метод):

14-15г нитрата свинца растворяют в 100 мл. дистиллированной воды, добавляют 0.4-0.5г декстрина и перемешивают до растворения. Затем медленно и при осторожном, но быстром перемешивании вливают раствор содержащий 5г азид натрия и 50мл дистиллированной воды. Когда азид свинца осядет маточный раствор удаляют, промывают полученный азид свинца водой и отфильтровывают.

### 4) Получение натрий-карбоксиметилцеллюлозного азид свинца в пром-ти (сорт RD1333):

1.2л раствора Na-КМЦ (10г Na-КМЦ на литр воды) смешивают с 145мл Empilan AQ (100г этиленового производного лауриновой кислоты на литр воды) и разбавляют водой до объема 15 литров. Во время всего процесса удерживают температуру 25°C, в течение 60-70 мин в раствор добавляют одновременно раствор азид натрия (108г на литр воды) и ацетата свинца (315г (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb•3H<sub>2</sub>O на литр) в количестве по 14 литров каждого при перемешивании. Продукт промывается, фильтруется и сушится выход 3.3кг азид свинца. Содержание азид свинца 96.3%.

## Азиды

Соли азотистоводородной кислоты **HN<sub>3</sub>** (бесцв. летучая, чрезвычайно взрывоопасная жидкость с резким запахом, взрывоопасна в т.ч. в парообразном состоянии. t кип. 36°C, разлагается при действии окислителей. Очень токсична. Ее хорошо растворимые соли тоже очень ядовиты). Соли тяжелых металлов обладают взрывчатыми свойствами. В промышленности азид свинца получают из азид натрия, который, в свою очередь, может быть получен:

1. Пропусканием закиси азота над амидом натрия при 200°C: **2NaNH<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>O = NaN<sub>3</sub> + NaOH + NH<sub>3</sub>** (основной промышленный метод) либо взаимодействием амида натрия с нитратом натрия в жидком аммиаке **3NaNH<sub>2</sub> + NaNO<sub>3</sub> = NaN<sub>3</sub> + 3NaOH + NH<sub>3</sub>**

2. Из азотистоводородной кислоты, получаемой по реакции между гидразином или гидразин-гидратом и азотной (азотистой) кислотой. А также осторожным окислением смеси солей гидразина и гидроксилamina персульфатами (можно использовать H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, перманганат калия и др.)

Получение азид натрия из гидразинсульфата: К 130г гидразинсульфата прибавили соответствующее кол-во р-ра аммиака для образования хорошо растворимого гидразин аммония сульфата. В образовавшийся раствор (ок 500мл) при интенсивном помешивании очень медленно добавили рассчитанное кол-во нитрита натрия, растворенного в 500мл воды. При этом необходимо тщательно перемешивать и следить чтобы температура не поднималась выше 30°C. Таким образом получается р-р содержащий азид и сульфат натрия. Подобным образом можно получить азид натрия из нитрата гидразина. Во избежание значительного разложения продукта реакцию в обоих случаях надо вести таким образом чтобы поддерживалась слабокислая реакция среды (кислотность на уровне кислотности насыщенного раствора борной кислоты).

3. В лаборатории наиболее удобна реакция между гидразином (можно также использовать гидразин-гидрат или сульфат гидразина), этилнитритом и щелочью при охлаждении. Таким образом получается азид соотв. щелочного металла. При использовании этого метода исключена возможность образования летучей и ядовитой азотистоводородной к-ты: **N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONO + NaOH = NaN<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 3H<sub>2</sub>O**. Вместо этилнитрита (t кип. 17°C) удобнее использовать более высококипящие бутилнитрит и амилнитрит.

#### 1) Получение азид калия из бутилнитрита:

Сначала растворяют 65-70г гидроксида калия в 500мл. абсолютного спирта при нагревании. К раствору добавляют 60г 85% гидразин-гидрата. Смесь слегка подогревают и добавляют 15г бутилнитрита для затравки. Затем колбу с присоединенным к ней холодильником снимают с паровой бани и вводят еще 110г бутилнитрита с такой скоростью, чтобы смесь слегка кипела. Обычно эта операция продолжается 1 час. Затем колбу вновь нагревают на паровой бане в течение 15 мин для завершения реакции. Колбу охлаждают в бане со льдом. Твердое вещество отфильтровывают, промывают четырьмя порциями по 50 мл. холодного абсолютного этанола, а затем двумя порциями этилового эфира по 125 и 100 мл соотв. Препарат сушат на воздухе при 55-60°C. Выход азид калия 78-84%.

При использовании сульфата гидразина вместо гидразингидрата, в смеси наряду с азидом натрия образуется сульфат. Поэтому необходима дополнительная очистка. Очистка заключается в осторожном

добавлении к смеси солей разбавленной серной кислоты и отгонке азотистоводородной кислоты в 10% р-р гидроксида натрия. Возможно использование меньшего кол-ва спирта и большего кол-ва воды (напр. содержания воды 50-80%). В этом случае нужен избыток гидразина (0.6-0.75моля орг. нитрита на 1 моль гидразина).

#### **Получение бутилнитрита:**

В 60 мл воды вливают 87 мл конц. серной кислоты. Смесь охлаждают до 0°C в ванне из смеси льда с поваренной солью. Осторожно приливают 222г бутилового спирта при постоянном перемешивании.

Затем в течение часа эту смесь вводят под поверхность холодного (0°C) р-ра 228г нитрита натрия в 900мл воды. Раствор нитрита следует охлаждать смесью соли и льда и тщательно перемешивать во избежание образования вязкой эмульсии. Бутилнитрит всплывает в виде желтого масла. Этот слой отделяют и трижды промывают порциями по 60 мл. раствора, содержащего 45г хлорида натрия и 5 г бикарбоната натрия в 180 мл. воды. Выход 87-93%.

**Азид натрия** также может быть синтезирован из N-нитрозодифениламина (N-нитрозодифениламин в отличие от большинства других нитрозаминов не является канцерогеном):

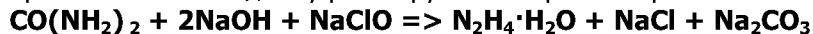
НДФА получают взаимодействием спиртового р-ра дифениламина с нитритом натрия в кислой среде.

Затем спиртовой р-р НДФА нагревают с соотв. количеством спиртового р-ра щелочи и гидразин-гидрата.

После нескольких часов кипячения смесь охлаждают и выделившийся азид натрия отфильтровывают. Полученный обратно дифениламин можно опять использовать для получения азидата натрия.

#### **Получение сульфата гидразина:**

Мочевину растворяют в избытке р-ра щелочи, охлаждают до 0°C. После чего полученный раствор прибавляют к холодному раствору гипохлорита натрия:



Для достижения положительных выходов в смесь необходимо добавить небольшое кол-во желатины, животного клея или крахмала, более эффективна добавка перманганата калия, которая позволяет поднять выход до 70%.

После растворения смесь необходимо нагреть до приблизительно 100°C, когда начнется образование гидразина. Смесь охлаждают и нейтрализуют серной кислотой и концентрируют р-р упариванием. При этом выпадает осадок малорастворимого сульфата гидразина  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (растворимость 2.86г на 100 г воды при 20°C)

**4.** Другой лабораторный способ основан на нитрозировании семикарбазида и действии щелочи на полученный азид карбаминовой к-ты. Семикарбазид получают восстановлением нитромочевины или взаимодействии мочевины с гидразин-гидратом при повышенной температуре.

Некоторые соли азотистоводородной кислоты:

#### **Азид серебра. $\text{AgN}_3$**

Бесцветные кристаллы. Минимальный иницирующий заряд для тротила 0.07г, для тетрила 0.02г. Чувствительность к удару сравнительно мала 77.7см для груза 0.5кг, тогда как для гремучей ртути только 12.7см. Крупнокристаллический более чувствителен. В воде нерастворим, негигроскопичен. Может быть перекристаллизован из водного аммиака. По хим. устойчивости превосходит азид свинца. Размягчается при 250°C, плавится при 300°C, при быстром нагревании детонирует при 270°-300C. Как и азид свинца чувствителен к ультрафиолетовому свету и разлагается по пов-ти. Максимальная скорость детонации 4400 м/с. Плотн. 4.81 г/см<sup>3</sup>, по др. данным 5.1 г/см<sup>3</sup>. Объем продуктов взрыва 244 л/кг. Фугасность 115 мл. Бризантность (песочная проба) 44.1г песка (гремучая ртуть в этих условиях – 37.2г). Получают сливанием водного р-ра нитрата серебра и аммиачного р-ра азидата натрия. При добавлении уксусной к-ты выпадают хорошо образованные кристаллы азидата серебра. Находит применение в малогабаритных средствах иницирования, широкому применению мешает лишь высокая цена серебра. Не совместим с тетраэном и соединениями серы, например с сульфидом сурьмы.

#### **Получение азидата серебра:**

150мл р-ра нитрата серебра (340г/л) было помещено в реактор, оборудованный мешалкой. Мешалка была включена на 150 об/мин. Затем было добавлено 80 мл 20% р-ра аммиака и 150 мл р-ра азидата натрия (130г/л). Затем скорость вращения мешалки увеличили до 800 об/мин и смесь быстро нагрели до 75°C. В течение первых 20мин начали появляться кристаллы азидата серебра. Тогда по каплям добавили 5 мл 15% уксусной к-ты в течение 5 мин. Затем при включенной мешалке за 10 мин смесь еще подогрели до 95°C и продержали при этой температуре 45мин для удаления аммиака. После чего смесь охлаждали до 18°C в течение 8 мин, по достижении температуры смеси 50°C, по каплям добавляли еще 5 мл 15% уксусной к-ты в течение 2-3 мин. Осадок отделили и дважды промыли 300мл воды и высушили. Получились хорошо сыпучие кристаллы азидата серебра преимущественно кубической формы.

Наиболее инициативным из неорганических азидов, пригодных для практического применения является

#### **Азид кадмия**

Бесцветный крист. порошок, труднорастворимый в воде (растворяется со слабым гидролизом). Минимальный иницирующий заряд для тротила 0.04г, для тетрила 0.01г. **t** пл. 291°C с разл. Температура вспышки ок 360°C. Теплота взрыва ок 2.5 МДж/кг По чувствительности занимает промежуточное положение между азидами свинца и серебра. Находит применение в малогабаритных термостойких герметичных инициаторах. Скорость детонации 4200 м/с при 3.2 г/см<sup>3</sup>. Плотность 3.24 г/см<sup>3</sup>.

Азиды **бария** и **стронция** довольно малочувствительны к удару, раньше применялись в системах электровоспламенения.

#### **Азид меди II Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

Кристаллическое в-во от буро-желтого до почти черного цвета, почти не растворимое в воде. В воде частично гидролизует. В обычных условиях не изменяется. При хранении черного **Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** в течение нескольких месяцев на влажном воздухе разлагается до желтого **Cu(OH)N<sub>3</sub>**. Иницирующая способность для тетрила 0.001г, для ТЭНа- 0.0004г. Температура вспышки 203°C, взрывается выше 174°C. Скорость детонации 5000-5500 м/с. Чувствительность к удару – см. табл 16. Чрезвычайно взрывоопасен, в сухом состоянии может детонировать самопроизвольно, без видимых причин. Исследовалась возможность практического применения **Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** флегматизированного поливиниловым спиртом.

Из неорганических азидов также следует отметить **соли азидодитиоугольной к-ты HCS<sub>2</sub>N<sub>3</sub>** (более правильно 4Н-1,2,3,4-тиатриазолин-5-тиона). Были получены патенты на их использование в капсулах-детонаторах, достаточно устойчивая свинцовая соль получается в виде зеленовато-желтого крист. в-ва при сливании Na-соли азидодитиоугольной к-ты (может быть получена взаимодействием азиды натрия с сероуглеродом) с ацетатом свинца. Отличается более высокой чем у азиды свинца инициативностью.

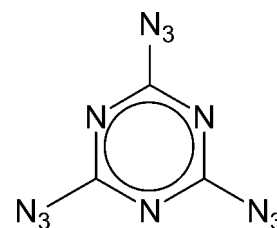
Литература:

- 1) Багал Л.И. Химия и технология иницирующих взрывчатых веществ М., Машиностроение, 1975. с. 164-234
- 2) Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960. A545-A587, A597-A601.
- 3) T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 169-191
- 4) Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 806, 795.
- 5) Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 10-14
- 6) US3943235
- 7) GB128014
- 8) US5208002
- 9) US2421778
- 10) SU492070
- 11) Margaret-Jane Crawford, Thomas M. Klapotke, Peter Mayer and Martin Vogt. CS<sub>2</sub>N<sub>3</sub> -Containing Pseudohalide Species: An Experimental and Theoretical Study. Inorg. Chem. 2004, 43, 1370-1378.

### **2.3 Органические азиды.**

#### **Циануртриазид, 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин, ЦТА**

Бесцв. кристаллы. Нерастворим в воде, плохо раств. в холодном спирте, хорошо – в горячем спирте, ацетоне, бензоле, хлороформе, эфире, расплавленном тротиле и др. Медленно разлагается горячей водой. Слабогигроскопичен. Подвержен перепрессовке; оптимальное давление прессования ок. 200кгс/см<sup>2</sup>. Довольно летуч, летучесть заметна при темп-ре более 30°C, поэтому в капсулах должна применяться лакировка и герметизация. Слаботоксичен, при систематическом воздействии на кожу вызывает экзему. Продукты взрыва токсичны. Очень чувствителен к удару, трению, огню, однако очищенный и правильно перекристаллизованный по чувствительности к удару и трению аналогичен гремучей ртути. **t** пл. 94°C. Начинает разлагаться при температуре ок. 100°C, температура вспышки ок 205°C, при продолжительном нагревании взрывается при 150°C. Теплота взрыва 4.78 МДж/кг. Скорость детонации 5545 м/с при плотн. 1.15 г/см<sup>3</sup>. 7300 м/с для литого. Плотность 1.73 г/см<sup>3</sup>. Плотность литого ок 1.5 г/см<sup>3</sup>. Иницирующая способность для тротила 0.07 г, для тетрила 0.02 г (для азиды свинца в тех же условиях 0.1г и 0.03г соответственно). Бризантность (песочная проба) 32.2г (гремучая ртуть 12.2г, тротил 48г) Фугасность 415мл. Объем продуктов взрыва 600л/кг. Впервые был получен в 1847г (Cahors), по другим данным в 1907г Фингером (Finger), в 1919г в Германии был получен патент на применение ЦТА в качестве ИВВ, однако практического применения это вещество так и не нашло ввиду высокой летучести, а также опасности в обращении, гигроскопичности и т.д. Получают реакцией между азидом натрия и циануртрихлоридом (**t** пл. 146°C, продукт тримеризации хлорциана) в водно-ацетоновой смеси при сильном охлаждении. Или действием соляной кислоты и нитрита натрия на циануртригидразид. Также может быть получен



хлорированием метилтиоцианата. Требуется очень осторожного обращения т.к. чрезвычайно взрывоопасен: может взрываться при кристаллизации, прессовании или сушке. Чувствительность, как и для азидов свинца, сильно зависит от размеров кристалла. Крупные кристаллы могут детонировать даже от слабого перемешивания.

### 1) Получение из циануртрихлорида:

4 г циануртрихлорида растворяют в 40 мл ацетона, фильтруют и приливают по каплям при взбалтывании в охлажденный до 0°C раствор 6 г азидов натрия в 40 мл воды. Полученный продукт отфильтровывают и промывают спиртом с эфиром. Для окончательной очистки продукт снова растворяют в ацетоне (13 г в 100 г ацетона), быстро фильтруют и вливают по каплям в 250 мл ледяной воды. После фильтрации промывают спиртом с эфиром и сушат. При испарении ацетонового р-ра получаются крупные кристаллы, очень чувствительные к мех. воздействиям, поэтому кристаллизацию стремятся проводить как можно быстрее.

### 2) Получение из циануртригидразида:

5.7 г циануртригидразида суспензируют в 20 мл воды и добавляют 10 мл конц. соляной кислоты при охлаждении. Затем по каплям добавляют р-р 8 г нитрита натрия в воде. Смесь оставляют на неск. часов для окончания реакции. Выход 84% продукта содержащего около 80% циануртриазида.

Следует отметить что в этом случае получается продукт гораздо менее чистый, чем полученный из циануртрихлорида.

Определенный интерес представляет

#### гидразиндикарбоназид, ГДКА $N_3OCNHNHCON_3$

Он может быть получен совместно с карбазидом при диазотировании карбогидразида в кол-ве около 20%. От примесей карбазид может быть очищен отделением последнего с помощью бензина. Белый порошок, очень хорошо растворим в эфире, спирте, ацетоне, плохо - в воде. Нерастворим в бензине. Из спирта кристаллизуется в виде игольчатых кристаллов. Негигроскопичен.  $t$  пл. ок 151°C с разл. Менее чувствителен к удару чем гремучая ртуть. Обладает хорошей иницирующей способностью (Для детонации литого тротила в гильзе капсуля требуется 0.25 г ГДКА).

**Получение ГДКА:** 120 г диэтилугольного эфира и 104 г гидразингидрата нагревают 2 дня с обратным холодильником на водяной бане, потом в течение неск. часов медленно отгоняют спирт и окончательно на масляной бане отгоняют воду и диэтилугольный эфир. Выход карбогидразида 70%.

9 г полученного карбогидразида, растворенного в 60 г воды и 14 г нитрита натрия, растворенного в небольшом кол-ве воды, помещают в круглодонную колбу и туда приливают 100 мл бензина ( $t$  кип. 98°C). Затем при хорошем охлаждении льдом и взбалтывании прибавляют 14 мл соляной к-ты (1.185 г/мл). После окончания энергичной реакции колбу оставляют на короткое время при обычной температуре. Удалив слой бензина желтый раствор обрабатывают эфиром. При испарении эфира выпадает порошок ГДКА.

Из органических азидопроизводных, получили определенное распространение свинцовые соли **динитроазидофенолов (т.н. диазинаты)**. В самостоятельном виде они обладают чувствительностью на уровне гремучей ртути, но не способны вызывать детонацию в бризантных ВВ.

Использовались в ударных составах для капсулей-воспламенителей. Были предложены смеси такого типа: Свинца диазинат - 15%, бария нитрат - 30%, пероксид свинца - 25%, антимоний - 18%, кальция силицид - 6%, тринитрорезорцин - 6%.

В настоящее время в качестве ИВВ предлагается применять азидопроизводные фосфазенов, которые обладают очень высокой иницирующей способностью, напр. **1,1-диамино-3,3,5,5,-тетраазидоциклотрифосфазен (ДАТА)** и

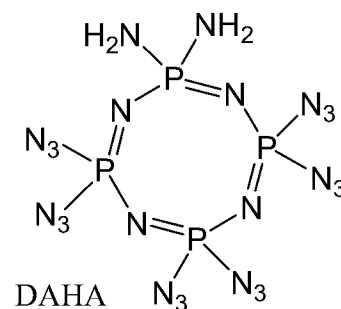
#### **1,1-диамино-3,3,5,5,7,7-гексаазидоциклотетрафосфазен (ДАНА)**

Бесцв. крист, раств. в ацетоне, плохо растворим в холодном этаноле.  $t$  пл. ок 73°C,  $t$  быстрого разложения ок 230°C, мощнее и инициативнее азидов свинца. К тому же обладает хорошей воспламеняющей способностью.

Их получают аминированием гексахлороциклофосфазена (или соответственно октахлороциклофосфазена) аммиаком в эфире и последующей реакцией 1,1-диамино производных с азидом натрия в ацетоне.

Литература:

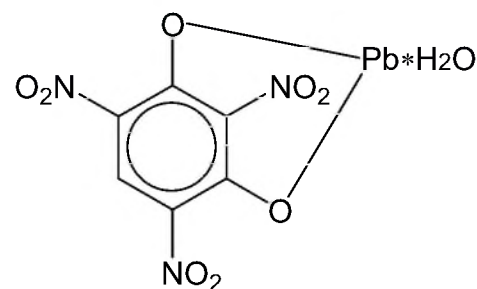
- 1) Багал Л.И. Химия и технология иницирующих взрывчатых веществ М., Машиностроение, 1975. с. 285
- 2) Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 3 - Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA - 1966. C590.
- 3) T. Urbanski - Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 - Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 191
- 4) Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 - М 1962 С 154.
- 5) Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл - М. Янус К. 2000 с. 546



- 6) GB170359  
7) US6232479

#### 2.4 Тринитрорезорцината свинца моногидрат, стифнат\* свинца, тенерес, трицинат, ТНРС

Золотисто-желтые или темно-красные кристаллы. Практически нерастворим в воде (0.09 г на 100 г воды при 20°C) и орг. растворителях. Плохо растворим в конц. растворе ацетата аммония, лучше в формамиде. Негигроскопичен. Разлагается под действием света и минер. кислот, с металлами не взаимодействует. Чувствителен к удару, трению, огню, искре. Менее чувствителен к удару и трению чем гремучая ртуть, при увлажнении чувствительность сильно уменьшается. Чувствительность к удару на копре Вёлера (груз 600г): гремучая ртуть белая нижний предел 5.5см, верхний – 8.5см, для серой модификации 5.0см и 8.0см соответственно, для тетразена 4.5см и 6.5см, для ГМТД 14.0см и 21.0см, для азиды свинца (груз 975г) 6.5-7.0см и 23.5см, для ТНРС (груз 1215г) 14.0см и 25.0см. Очень легко воспламеняется от луча огня и искры. Скорость горения при атм. давлении 25 – 30 см/сек. При нагревании выше 100°C медленно теряет кристаллизационную воду (если кристаллы охладить, то они опять через некоторое время поглощают пары воды из воздуха), при 200°C начинает разлагаться, при 240°C взрывает. Теплота взрыва 1.55 МДж/кг, Теплота образования -417.6ккал/кг, энтальпия образования -421.1ккал/кг. температура вспышки 275°C, скорость детонации 5200 м/с при плотн. 2.9 г/см<sup>3</sup>. Плотность 3.09 г/см<sup>3</sup>. Плотность безводного 2.9г/см<sup>3</sup>, насыпная 1.0-1.6 г/см<sup>3</sup>. Легко перепрессовывается и электризуется. Фугасность 130мл. Бризантность (песочная проба, навеска 0.4г) 24г - инициированный гремучей ртутью и 11г – инициированный огнепроводным шнуром (тротил 48г). Объем продуктов взрыва 270 л/кг, по другим данным 368 л/кг.



Впервые был получен Герцем (Herz) в 1914г. В 1918г он был предложен для снаряжения детонирующих шнуров, в 1919г был предложен капсуль-детонатор с применением азиды свинца и ТНРС, а с 1925 г его стали добавлять к азиду свинца для улучшения чувствительности к пламени. Позже послужил основой некорродирующих ударных составов для замены гремучей ртути в капсулях-воспламенителях. Динитро- и тринитрорезорцинаты свинца применяются в капсулях-воспламенителях, капсулях-детонаторах, пиропатронах, для воспламенения порохов; в чистом виде и в смесях с азидом свинца (для улучшения воспламеняемости и воспламеняющей способности последнего). Иницирующая способность самого ТНРС незначительна (1.5г для слабоспрессованного тетрила), - поэтому его обычно рассматривают как псевдоиницирующее ВВ. 4,6-динитрорезорцинат свинца еще более безопасен. (Плотность 3.2 г/см<sup>3</sup>), наряду с 2-мононитрорезорцинатом свинца он также может использоваться в воспламенительных составах для различных воспламенителей.

ТНРС получают нейтрализацией горячего водного раствора стифниновой кислоты гидрокарбонатом натрия (или оксидом магния) и последующим взаимодействием образовавшегося стифната натрия (магния) с соответствующими растворимыми солями свинца (напр. ацетатом или нитратом) при температуре около 70°C. Предпочтительнее использовать оксид магния потому что растворимость стифната магния при 20°C 1 ч в 1.7 ч воды, а растворимость стифната натрия при этой температуре только 1 ч в 28.5ч воды.

##### 1) Получение в лаборатории из стифната магния:

К суспензии 30 г тринитрорезорцина в воде прибавляют окись магния до тех пор пока раствор не станет прозрачным. Желательно чтобы в растворе сохранялся 0.5-5% избыток тринитрорезорцина.

Раствор 60 г нитрата свинца в 225 мл воды нагревают на водяной бане, к нему при сильном перемешивании по каплям приливают раствор стифната магния. По окончании осаждения перемешивание продолжают до полного охлаждения во избежание последующей кристаллизации в виде крупных кристаллов. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 90% от теоретического.

##### 2) Получение в лаборатории из стифната натрия:

К насыщенному раствору тринитрорезорцина в 80мл дистиллированной воды добавляют 1.73г безводного карбоната натрия, а затем при перемешивании 14.4г ацетата свинца в 320мл дистиллированной воды подкисленной 1мл ледяной уксусной кислоты. Слив производят при температуре 70-75°C и выдерживают при этой температуре 3 часа при перемешивании, затем раствор охлаждают до комнатной температуры и выдерживают 5 часов. Раствор упаривают до 1/3 своего первоначального объема, охлаждают и фильтруют, полученный стифнат свинца промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушат.

Для изготовления ударных составов иногда используют основной стифнат свинца  $C_6H_2(NO_2)_3O_2Pb \cdot Pb(OH)_2$ , Существует в двух формах - желтые (плотн. 3.878 г/см<sup>3</sup>) или красные (плотн. 4.059 г/см<sup>3</sup>) кристаллы, получается как примесь к нормальному стифнату свинца если осаждение вести в нейтральной или слабощелочной среде.

### Стифнаты – соли **стифниновой кислоты (тринитрозорезорцина) $C_6H_2(NO_2)_3(OH)_2$**

Светло - желт. крист. в-во жгучее на вкус и плохо растворимое в воде (0.69 г на 100 г воды при 25°C), хор. раств. в ацетоне и др. орг. растворителях. Гигроскопична. С металлами и щелочами образует средние и кислые соли. **t** пл. 175.5°C, плотность 1.83 г/см<sup>3</sup>. Обычно получают нитрованием 4,6-дисульфозорезорцина, растворенного в **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**, при 60°C, по свойствам и технологии получения аналогична пикриновой кислоте (см. 3.7). Все стифнаты – чувствительные ВВ, особенно опасны соли тяжелых металлов, по свойствам подобны пикратам (см. 3.7).

#### 1) Получение стифниновой кислоты из 4,6-дисульфозорезорцина:

44 кг резорцина\*\* при хорошем перемешивании в течение 15 мин, засыпали в реактор, содержащий 320кг 98% серной кислоты через 30-45мин смесь нагрели до 40-50°C. Затем температуру постепенно подняли до 70°C. Через час смесь охладили до 20-30°C. Затем при помешивании в смесь тонкой струей вливали 120 кг 93% азотной кислоты в течение 2.5 часов. Охлаждение регулировали таким образом чтобы температура держалась на уровне 45-50°C. После окончания введения кислоты смесь оставили на 1час при 50°C. После смесь охладили, кислоту слили, тринитрозорезорцин промыли разбавленной азотной кислотой, а затем – холодной водой. Полученный продукт имеет цвет от желтоватого до коричневатого и плавится при 173-175°C.

2) Получение стифниновой кислоты из динитрозорезорцина (продукт получается менее качественным чем при предыдущем методе):

2.2 кг резорцина и 2.26 кг 95% серной кислоты растворили в 80 л воды, добавили 40кг измельченного льда и начали перемешивать. Когда температура понизилась до -2°C к смеси в течение 30 мин постепенно добавляли раствор 3 кг нитрита натрия в 16 л воды. Температуру удерживали ниже +5°C, продолжая перемешивать. Через 15 мин осадок динитрозорезорцина моногидрата отфильтровали и промыли водой. Выход практически количественный.

Сырой продукт, содержащий 70% воды смешали с 15л 40% азотной кислоты поддерживая температуру 30°C и на протяжении всего процесса перемешивая. Реакция начинается немедленно с образованием большого кол-ва оксидов азота и пены. Через 5 мин, когда реакция стабилизируется, смесь нагревают в течение получаса до 95°C, и выдерживают еще полчаса при этой температуре. Затем смесь охладили до 25°C. Осадок тринитрозорезорцина отфильтровали, промыли сначала 2% азотной кислотой, а потом водой. Выход 90-95% теоретического. **t** пл. 172-174°C.

\*\* - Резорцин **C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>** – бесцветные кристаллы с характерным запахом. **t** пл. 110.8°C, **t** кип. 280.8°C. Растворим в воде, спирте, эфире. Токсичен. По свойствам аналогичен фенолу, но менее агрессивен. Легче нитруется чем фенол.

Литература:

1. Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ М., Машиностроение, 1975. с. 297-352
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972. D1276-D1288.
3. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 213-221
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 369,379.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 519
6. GB162578
7. US2301912
8. US1999728

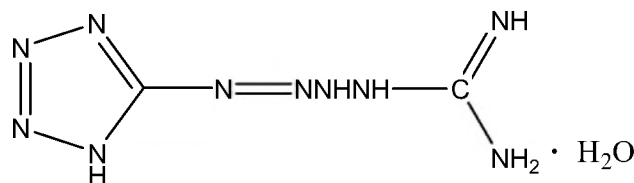
## 2.5 Производные тетразола

### Тетразен, моногидрат 5-(4-амидино-1-тетразено)тетразола.

Желтоватые клиновидные кристаллы. В насыпном виде представляет собой рыхлую кристаллическую массу с насыпной плотностью 0.45 г/см<sup>3</sup>. Почти не растворим в воде (0.02 г на 100 г воды при 22°C) и в органических растворителях.

При нагревании выше 60°C разлагается, в присутствии влаги разрушается углекислым газом.

В обычных условиях и при нагревании до 75°C в сухой атмосфере весьма стабилен. Слабогигроскопичен - 0.77% при 90% влажности и 30°C. Чувствителен к удару, трению, огню, наколу, искре. По чувствительности



к удару и особенно наколу превосходит гремучую ртуть, менее чувствителен к трению. Чувствительность к удару на копке Вёлера (груз 600г): гремучая ртуть белая нижний предел 5.5см, верхний – 8.5см, для серой модификации 5.0см и 8.0см соответственно, для тетразена 4.5см и 6.5см, для ГМТД 14.0см и 21.0см, для азида свинца (груз 975г) 6.5-7.0см и 23.5см, для ТНРС (груз 1215г) 14.0см и 25.0см. При воспламенении взрывается с слабым хлопком и с выделением серого дыма. Горение не переходит в детонацию уже при давлении прессования 200кг/см<sup>2</sup>. С разбавленными кислотами может образовывать соли, многие из которых обладают более высокой иницирующей способностью чем сам тетразен. Разлагается щелочами. С металлами в обычных условиях не взаимодействует. Теплота образования +270.2 ккал/кг, энтальпия образования +240.2ккал/кг. Теплота взрыва 2.3 МДж/кг, температура вспышки 140°C, плотность 1.635 г/см<sup>3</sup>. Объем продуктов взрыва 400 - 450 л/кг. Фугасность 155 мл. Бризантность (песочная проба заряд 0.4г) 28г, тротил 48г. Скорость детонации до 5300 м/с. Скорость горения при атм. давлении 0.78 см/сек. Впервые был получен и изучен Гофманом (Hoffman) в 1910г, однако строение вещества было установлено только в 1955г. Смесь тетразена с азидом свинца для применения в детонаторах была запатентована в 1940г, однако вещество уже применялось в немецких ударных составах во время 2 мир. войны. Используется исключительно в смесях (в кол-ве до 15%, обычно до 5%) в ударных и накольных капсулах-воспламенителях (накольные составы обычно содержат 2-3% тетразена) для сенсibilизации азида свинца, ТНРС и др. менее чувствительных ИВВ (улучшает восприимчивость к удару и наколу). Получают взаимодействием водного р-ра солей аминуганидина **NH<sub>2</sub>NHC(=NH)NH<sub>2</sub>** с нитритом натрия **NaNO<sub>2</sub>\*** при умеренной температуре:

### 1) Получение тетразена из сульфата аминуганидина:

К 50л водного р-ра содержащего 4 кг нитрита натрия, подогретого до 50°C, при перемешивании добавляют в течении 1-2 часов 40л р-ра содержащего 5 кг сульфата аминуганидина. В некоторых способах пр-ва добавляют небольшое кол-во декстрина для получения хорошо образованных мелких кристаллов. Смесь выдерживают 30 мин, кристаллы отфильтровывают, промывают водой, а потом спиртом. Выход 2.6-2.7 кг тетразена.

### 2) Получение тетразена из бикарбоната аминуганидина:

34г аминуганидина бикарбоната 2.5 л воды и 15.7г ледяной уксусной кислоты смешали и нагревали до растворения АГБ. Затем р-р охладили до 30°C. Добавили 27.6г сухого нитрита натрия и вращая стакан растворили нитрит. Через 3-4 часа стакан встряхнули для начала кристаллизации продукта. Раствор оставили еще на 20ч. Затем кристаллы тетразена отфильтровали и промыли водой. Сушили при комнатной температуре.

### 3) Получение тетразена из динитрата аминуганидина:

5г аминуганидина динитрата растворили в 30мл дистиллированной воды, охладили до 0°C, добавили 2.5г нитрита натрия в 15мл воды. Удерживая температуру на уровне 10°C, добавили 0.5г ледяной уксусной кислоты и оставили на ночь. После чего воду удалили декантацией, промыли кристаллы водой и отфильтровали.

### Другие производные тетразола:

#### Основная свинцовая соль азоттетразола [N<sub>4</sub>CN<sub>2</sub>CN<sub>4</sub>]Pb·PbO·5H<sub>2</sub>O

Крист. в-во оранжевого цвета. Нерастворим в воде. **t** всп. ок. 194-196°C. К удару и трению более чувств. чем гремучая ртуть. Иницирующей способностью не обладает. Использовался в твердокапельных электровоспламенителях.

Получают сливанием натриевой соли азоттетразола и нитрата свинца.

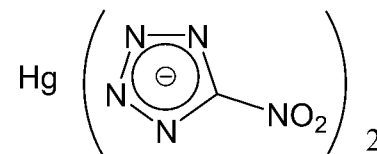
Одним из наиболее эффективных иницирующих ВВ является

#### Ртутная соль нитротетразола (нитротетразолат ртути)

– бесцветное крист. в-во с **t** всп. 268°C (по другим данным детонирует при 215°C). К удару более чувствителен чем азид свинца, к трению гораздо менее чувствителен. Плохо растворим в воде. Растворим в 20% р-ре ацетата аммония. Разлагается щелочами. Теплота взрыва 2.59 МДж/кг. Предельный иницирующий заряд по гексогену в 4 раза меньше чем для азида свинца: минимальный заряд по тетрилу 0.006г (азид свинца в этих условиях 0.02г). Чувствительность к мех. воздействиям на уровне гремучей ртути. Получают сливанием водного раствора 5-нитротетразолатата натрия и нитрата ртути. В отличие от азида свинца стоек во влажной атмосфере. Был предложен для применения в средствах иницирования для ВМС США.

#### Получение 5-нитротетразолатата ртути в лаборатории:

340г нитрата ртути и 35мл азотной к-ты плотностью 1.4г/см<sup>3</sup> растворили в 3л воды, нагрели до 70°C и в полученный раствор медленно (в течение 30-60мин) при сильном перемешивании вливали раствор 418г нитротетразолатата натрия в 2л воды. Для получения округлых кристаллов реакцию желательно вести в



растворе декстрина. Р-р охладили (продолжая перемешивание), нитротетразолат ртути отфильтровали и промыли водой до нейтральной реакции.

#### **Получение 5-нитротетразолат натрия:**

**1)** Раствор 55г медного купороса (пентагидрата) и 87г нитрита натрия растворили в 500мл воды и охладили до 5°C. В этот раствор по каплям в течение 1.5 часа добавляли раствор из 51.5г 5-аминотетразола моногидрата, 2г медного купороса (добавка необходима для предотвращения спонтанных микровзрывов) и 53мл 70% азотной кислоты, растворенной в 1000мл воды. Во время добавления смесь, имеющую темно-зеленый цвет постоянно перемешивали и удерживали температуру в районе 13-15°C. К концу добавления смесь густеет и становится непрозрачно-зеленой. Перемешивали 15мин, и по каплям добавляли 16мл 70% азотной кислоты в 100мл воды при перемешивании и охлаждении. После выдержки в течение еще 15 мин, по каплям добавили 69мл 70% азотной кислоты в 30мл воды и смесь перемешивали еще 30 мин. После чего смесь отфильтровали, осадок промыли сначала разбавленной азотной кислотой а потом водой. Выход  $\text{Cu}(\text{N}_4\text{CNO}_2)_2 \cdot \text{HN}_4\text{CNO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  74%. Для получения нитротетразолат натрия полученную соль нагревали в водяной бане с рассчитанным кол-вом щелочи в течение часа. Раствор отфильтровали, а фильтрат упарили.

**2) Получение нитротетразолат натрия без использования солей меди** (аналогичный метод используется при промышленном производстве нитротетразола):

К раствору 30.8г нитрита калия (или 25г нитрита натрия – 0.36моля) в 160мл воды при 60-70°C добавляли по каплям раствор 10.3 г (0.1моля) моногидрата 5-аминотетразола в 160 мл 1.5% серной кислоте, подогретый до 50°C. Затем в течение 5-7 мин прибавляли 0.6мл конц. серной кислоты и перемешивали при 80°C в течение 2 ч. Реакционную смесь выпаривали на ротормном испарителе до начала выделения неорганического осадка (примерно до 200мл). охлаждали, нейтрализовали бикарбонатом натрия, разбавляли 600мл ацетона и фильтровали от осадка. При испарении ацетона выделяется нитротетразолат натрия с выходом более 80%.

#### **Получение 5-аминотетразола из дициандиамида:**

84г дициандиамида и 130 г азиды натрия растворяют в колбе в 1л воды при 50°C. В колбу из капельной воронки при встряхивании по каплям добавляют рассчитанное кол-во соляной кислоты плотностью 1.19г/см<sup>3</sup>. После отстаивания 4-5 дней выделившийся аминотетразол отсасывают, промывают и сушат. Выход 97%. (Кристаллизуется с одной молекулой воды). Следует отметить что метод довольно опасен из-за побочного выделения очень взрывчатых и токсичных паров азотистоводородной кислоты при быстром приливании соляной к-ты в нагретую реакционную массу.

**Более безопасной** и удобной вариацией этого метода является нагревание выше 65° раствора борной кислоты, дициандиамида и азиды натрия с обратным холодильником: В литровую круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником поместили 10г дициандиамида, 7.75г азиды натрия, и 11.0г борной кислоты в 100мл воды. Смесь перемешивается, а после того, как раствор приобрел слегка оранжевую окраску его нагревают. Нагрев продолжают неск. часов, а потом оставляют раствор на 24 часа. Подогревают до растворения и, убедившись, что весь азид прореагировал медленно приливают 15мл конц. соляной кислоты. Раствор охлаждают, кристаллы отфильтровывают и промывают дважды порциями по 50мл дистиллированной воды. Сушат. Выход 14.5г.

Аминотетразол также может быть получен диазотированием соответствующих количеств нитрата или сульфата аминуганидина в среде разбавленной азотной или соляной кислоты. При обоих методах синтеза промежуточно образуется гуанилазид, который затем переходит в аминотетразол (нитрат гуанилазида переходит в аминотетразол за 2 ч при кипячении). Первый метод является предпочтительным из-за большего выхода и лучшего качества продукта, но более опасен. Для очистки аминотетразол можно перекристаллизовать из кипящей воды.

#### **Получение 5-аминотетразола из аминуганидина бикарбоната:**

34 г (0.25 моль) аминуганидинбикарбоната растворяют в 217 мл 15%-й азотной кислоты (0.561 моль, можно взять 36 мл 70% азотной кислоты + 185мл воды). Далее полученный раствор диазотируют, для этого готовят раствор 17.2 г нитрита натрия в 35 мл воды (0.25 моль), и приливают его небольшими порциями при хорошем перемешивании в охлажденный раствор азотнокислого аминуганидина. Во время добавления, реакционную смесь охлаждают водой со льдом, и постоянно хорошо перемешивают, следя чтобы температура на протяжении всей реакции не превышала 20-25°C. Диазотирование протекает гладко с довольно небольшим тепловыделением и без выделения заметных количеств окислов азота. Если при приливании смесь начинает пениться, ее хорошо перемешивают и лишь затем приливают новую порцию раствора нитрита. Вся операция занимает около 10-15 минут. По окончании диазотирования реакционную смесь оставляют стоять при комнатной температуре еще 20 минут, после чего в нее добавляют 29 г карбоната натрия. Смесь размешивают до окончания выделения углекислого газа после чего переливают в

круглодонную колбу с обратным холодильником, нагревают до кипения и кипятят 4 часа. Рекомендуется кипятить раствор в вентилируемом помещении. Полученный раствор 5-аминотетразола нейтрализуют 30% раствором серной кислоты до pH=4, после чего оставляют медленно охлаждаться до комнатной температуры. 5 - аминотетразол имеет тенденцию к образованию сильно пересыщенных растворов поэтому кристаллизация даже после полного охлаждения может не начаться. Если после полного охлаждения кристаллизация не началась, то в раствор 5-аминотетразола либо вносят затравку - кристаллик 5-аминотетразола (который можно получить высушиванием капли раствора на стеклянной палочке), либо трут стеклянной палочкой по стенкам боковым сосуда ниже уровня раствора. После начала кристаллизации раствор оставляют на несколько часов и охлаждают до 10°C. Выпавшие кристаллы фильтруют на воронке Бюхнера и промывают несколькими порциями ледяной воды (для удаления следов маточного раствора), после чего высушивают. Выход обычно составляет около 70%.

В качестве перспективных литевых ИВВ для электродетонаторов рассматривался

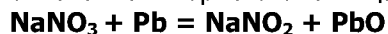
### **2-метил-5-нитротетразол.**

Растворим в смеси бензола и петролейного эфира (10:3) и в метиленхлориде. **t** пл. 86°C. Чувствителен к ультрафиолету. Плотность литого ок. 1.64 г/см<sup>3</sup>. Для него среднее время перехода горения в детонацию – 4.6мксек (азид свинца при 2.33г/см<sup>3</sup> - 0.65мксек. Стифнат свинца при 1.88 г/см<sup>3</sup> – 11.2 мкс).

### **Получение 2-метил-5-нитротетразола:**

Смесь 18г 5-нитротетразолатата натрия тетрагидрата, 400мл воды, 160мл ацетона и 20г метилиодида нагревали с обратным холодильником в течение 3.5часов. После первых 2ч добавили еще 6г метилиодида. Ацетон удалили дистилляцией и добавили 400мл бензола. Затем смесь промыли 100мл 2% гидроксида натрия в солевом растворе. После еще 2-х по 25мл промывок соевым раствором, органическую фазу отделили, высушили безводным сульфатом магния и выпарили досуха. Остаток растворили в смеси 200мл бензола и 60мл петролейного эфира. Раствор оставили на сутки при 0°C. Продукт отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 4.8г.

\* - **t** пл. 284°C В лаборатории получают реакцией между расплавом свинца и нитратом натрия или окислением пористого свинца или свинцовой стружки в растворе **NaNO<sub>3</sub>** при кипячении в автоклаве:



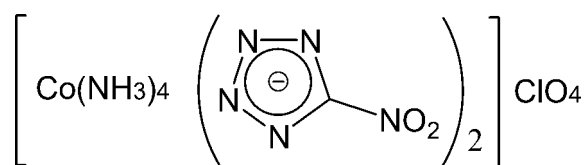
Литература:

1. Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ М., Машиностроение, 1975. с. 377-405
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 6,9 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1974, 1980. G169-G172, T133-T139 .
3. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 206
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 134, 21.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 535
6. US5424449
7. US5594146
8. WO9518796
9. US4093623
10. US2066954
11. M.B. Talawar, J.S. Chhabra, A.P. Agrawal, S.N. Asthana, K.U.B. Rao, Haridwar Singh. Synthesis, characterization, thermolysis and performance evaluation of mercuric-5-nitrotetrazole (MNT) Journal of Hazardous Materials A113 (2004) 27–33

## **2.6 Комплексные соединения.**

### **Тетрааммин-цис-бис(5-нитро-2Н-тетразolato-N<sup>2</sup>) кобальта III перхлорат, BNCP**

**BNCP:** Оранжево-красные игольчатые кристаллы, нерастворимые в холодной воде. Негигроскопичен и малотоксичен. Чувствителен к огню. Как и подобные комплексы, вещество **BNCP** имеет ярко выраженный участок перехода горения в детонацию и обладает т.н. оптимальной плотностью запрессовки. При высоких плотностях возникает эффект перепрессовки, при низких же плотностях интенсивность ударной волны оказывается недостаточной для образования детонационной волны. Комплексные соединения



представляют интерес с точки зрения возможности регулировки их физико-химических характеристик путем варьирования их структурных составляющих. Наиболее известными и перспективными являются соединения тетразола с аммиакатами перхлоратов переходных металлов.

**BNCP** устойчив к разрядам статического электричества. Светочувствителен, способен воспламениться от луча неодимового лазера. По восприимчивости к мех. воздействиям близок к бризантным ВВ. Чувствительность к удару для груза 2.5кг H50 = 17 см (ТЭН, гексоген и азид свинца в этих условиях дают 12, 24 и 4 см соответственно) Минимальный инициирующий заряд в капсуле-детонаторе для гексогена 0.05г. Время перехода горения в детонацию 10-11мкс. Является более мощным и инициативным ИВВ, чем вещество **CP** (см. ниже). Теплота термического разложения 3.32 МДж/кг. Температура вспышки 269°C, продукт термостоек до ~200°C. Расчетная скорость детонации 8100 м/с при плотн. 1.97 г/см<sup>3</sup>. Плотность 2.05 г/см<sup>3</sup>. Насыпная плотность 0.3-0.6 г/см<sup>3</sup>. Впервые был предложен в качестве инициирующего ВВ сравнительно недавно, в 1986г. Осваивается в качестве ИВВ, для применения в системах лазерного инициирования, пленочных зарядов для взрывных технологий (передача светового импульса от лазера к КД осуществляется например через оптоволоконные каналы), в безопасных электродетонаторах. Применяется в системах пировавтоматики ракет. Может быть использован в КД в индивидуальном виде без вторичного заряда бризантного ВВ.

Получают нагреванием до 80-90С смеси нитрата или перхлората карбонаттетрааммина кобальта III с натриевой солью 5-нитротетразола в разбавленной хлорной кислоте в течение 2-4 ч. Наилучший выход и меньшая продолжительность реакции получается при использовании микроволнового нагрева.

#### Получение BNCP:

1г перхлората карбонаттетраамминкобальта III (растворимость в воде при 20°C 13.3г/л) растворяли в 10 мл 10% хлорной к-ты до прекращения выделения газа. Р-р отфильтровали и к фильтрату добавили 34 мл 4.4% р-ра нитротетразолат натрия (нитротетразолат натрия должен быть свободен от примесей нитритов, иначе происходит разложение комплекса и вместо BNCP выпадает нитротетразолат кобальта). Реакционную массу выдержали на кипящей водяной бане в течение 4ч и охладили до 15°C. Отфильтровали осадок и 2 раза промыли его этанолом. Перекристаллизовали из 1% хлорной кислоты. Выход 0.92г.

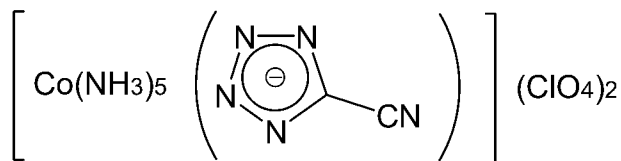
Получение перхлората карбонаттетраамминкобальта III из сульфата кобальта II:

Растворяют 65г перхлората кобальта гептагидрата в 100-150мл воды и приливают к раствору 100г карбоната аммония в 500мл воды и 250мл конц раствора аммиака. Полученный темно-фиолетовый раствор окисляют в течение 2-3 часов просасыванием через него воздуха (вместо воздуха можно использовать перекись водорода). Полученный кроваво-красный раствор упаривают на водяной бане до объема 300 мл, время от времени добавляя кусочки карбоната аммония и отфильтровывая от незначительного кол-ва черной окиси кобальта. Раствор слегка охлаждают и добавляют избыточное количество насыщенного раствора перхлората натрия, охлаждая реакционную массу на льду. Через несколько часов отсасывают фиолетово-красные кристаллы, промывают водой и спиртом.

Похожими свойствами обладает

#### Пентааммин-(5-цианотетразолато-N<sup>2</sup>) кобальта III перхлорат, (вещество CP)

Чувствительность к удару для груза 2.5кг H50 = 20.9см (для гексогена 24см) *t* всп. 288°C, по другим данным 320°C. Скорость детонации 7180 м/с при плотн. 1.75 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 3.5МДж/кг. Плотность 1.96 г/см<sup>3</sup>. Время перехода горения в детонацию ~7.5мкс. Размер преддетонационного участка при диаметре 2.08мм и плотности 1.4 г/см<sup>3</sup> 4.5мм. Токсичен. Интерес к 5-замещенным пентааммин тетразолатам кобальта (III) пехлоратам был проявлен в начале 70х годов 20в, когда была установлена их способность к переходу от горения к детонации (DDT).

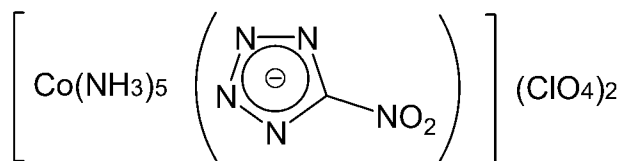


**CP** применялся в США для изготовления низковольтных капсулях-детонаторах и системах лазерного инициирования с 1979г, однако из-за применения в синтезе высокотоксичных веществ (дициана) был снят с производства и заменен сходным по структуре, более мощным и инициативным веществом **BNCP**.

Комплекс

#### Пентааммин-(5-нитротетразолато-N<sup>2</sup>) кобальта III перхлорат, (Вещество NCP)

прошел испытания в прострелочно-взрывной аппаратуре, он имеет участок ПГД в диаметре 6.25мм при плотности 1.60 -1.63 г/см<sup>3</sup> около 4.5мм. Устойчив при 6ч выдержке при 200°C. *T* всп. (5сек) 257°C. Плотность 2.03 г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации 6650 м/с при плотн. 1.61 г/см<sup>3</sup>. Минимальный инициирующий заряд в капсуле-детонаторе для гексогена 0.15г. Малотоксичен.

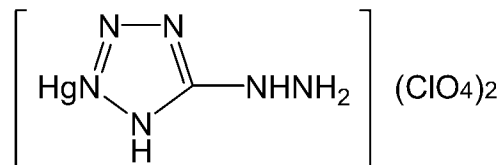


Получают аналогично BNCP, но вместо перхлората карбонатотетрааминкобальта III применяют **Co[(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Рекомендован к применению в оптических системах инициирования

### Перхлорат 5-гидразинотетразолртути II.

Это вещество имеет очень низкий порог чувствительности к импульсному лазерному излучению в видимой и ближней ИК-области спектра и может применяться в виде пленочных зарядов с оптически прозрачными полимерами. Т всп. (5сек) 186°C. Плотность 3.45 г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации около 6 км/с при плотн. 3.4 г/см<sup>3</sup>. Минимальный иницирующий заряд в капсуле-детонаторе для гексогена 0.015г. Продукт негигроскопичен, не растворим в воде и большинстве орг растворителей, растворим в ДМСО. Его можно получить взаимодействием окиси или соли ртути с 5-гидразинтетразолом (получают восстановлением натриевой соли 5,5-азотетразола в соляной кислоте) в 5-70% хлорной кислоте при повышенной температуре.



### Вещество «Циркон» (GTG) [Cd(NH<sub>2</sub>NHCONHNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

рекомендовано для использования в безопасных КД. Чувствительность к удару на копре К-44-1 - 25см t всп. 350°C, Скорость детонации 4400 м/с при 1.95 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 3.9МДж/кг. Размер преддетонационного участка при диаметре 4мм и плотности 1.6 г/см<sup>3</sup> 2.7мм. Объем продуктов взрыва 730л/кг. Токсичен.

Комплекс состава

### (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(NT)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

(NT - нитротетразол) оранжевого цвета имеет скорость детонации 7140 м/с при 1.71 г/см<sup>3</sup>. Плотность 2.18 г/см<sup>3</sup>. Чувствительность к трению 2.8кг (ТЭН-5.8, азид свинца – 0.01, стифнат свинца-0.04) к удару 25 см (ТЭН - 14, азид свинца – 9.6, стифнат свинца - 14). По другим данным чувствительность к удару 12см для туре 12 – груз 2.5кг. Получают сливанием растворов перхлората железа 2 с раствором нитротетразола аммония.

### Тригидразинникеля нитрат, NHN, Ni(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Розовый кристаллический порошок. Не растворим в воде и других растворителях. Воспламеняется при контакте с конц. серной кислотой. Не действует на алюминий, железо, медь. t всп. 167°C. Скорость детонации 7000 м/с при 1.7 г/см<sup>3</sup>. Плотность 2.129 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 1014ккал/кг. Объем продуктов взрыва 529л/кг. Чувствителен к огню, легко воспламеняется и быстро сгорает с шипением. Горение переходит в детонацию при давлениях запрессовки в пределах 25-60МПа.

**Табл. 18 Чувствительность некоторых ИВВ:**

ИВВ	Чувств. к электростатич. искре. Дж	Чувств. к трению. %. (Серия 25 исп-ий 588.кПа 80°)	Чувств. к удару. См.(400г)100 % срабатывание	Чувств. к удару. См. (400г) 100% отказ
Азид Свинца	0.003-0.007	100	24	10.5
ТНРС	0.0009	70	36	11.5
Тетразен	0.006	70	6.0	3.5
ДАНФ	0.012	25	40	17.5
Ni(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.02	12	26	21

Мин. иницирующий заряд для ТЭНа при поджигании огнепроводным шнуром 150мг (давление прессования 30МПа, давл. прессования ТЭНа 15МПа). Недавно предложен для использования в детонаторах.

**Получение тригидразинникеля нитрата:** к 50мл 8% р-ра нитрата никеля добавили 50 мл воды. Раствор подогрели до 65°C. Затем при перемешивании в течение 30мин. добавляли одновременно 50мл 8% р-ра нитрата никеля и 7мл гидразин-гидрата. Суспензию перемешивали еще 10 мин при 65°C, после чего отфильтровали, промыли водой и высушили. Выход 11-11.5г.

Литература:

1. RU2261851
2. RU2104466
3. RU2225840
4. US2006/0030715
5. M.B. Talawar, A.P. Agrawal, S.N. Asthana. Energetic co-ordination compounds: synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2H-tetrazolato-N2)tetraamine cobalt(III)

perchlorate (BNCP) and its new transition metal (Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues. Journal of hazardous materials. A120 (2005) 25–35.

6. М. А. Илюшин, И. В. Целинский. Энергоемкие металлокомплексы в средствах инициирования. Российский химический журнал. Том XLV (2001). №1. с 72.
7. М.А.Илюшин, И.В. Целинский. Иницирующие взрывчатые вещества. Состояние и перспективы. Российский химический журнал. Том XLI (1997). №4. с 3.
8. М.А.Илюшин, И.В. Целинский, А.В. Чернай. Светочувствительные взрывчатые вещества и составы и их инициирование лазерным монсимульсом. Российский химический журнал. Том XLI (1997). №4. с 81.
9. M.B. Talawar, A.P. Agrawal, J.S. Chhabra, S.N. Asthana. Studies on lead-free initiators: synthesis, characterization and performance evaluation of transition metal complexes of carbohydrazide. Journal of Hazardous Materials A113 (2004) 57–65
10. Z. Shunguan, W. Youchen, Z. Wenyi, M. Jingyan. Evaluation of a new primary explosive: Nickel hydrazine nitrate (NHN) complex. Propellants Explosives Pyrotechnics 22 317-320 (1997).
11. А.Ю.Жилин, М. А. Илюшин, И. В. Целинский. Перхлорат тетраамин-цис-бис(5-нитротетразолато-N<sup>5</sup>)кобальта(III) – ВВ для безопасных средств инициирования. Хим. Физика, 2002. том 21, №8, с. 54-57.

## 2.7 Нитрозогуанидин, (NH<sub>2</sub>)C(=NH)NHNO

Светло-желтые кристаллы. t пл. 161°C с разложением. t всп. ок 170°C. При поджигании легко вспыхивает с образованием облака серого дыма, несветящего пламени и малого кол-ва тепла. Плохо растворим в воде (0.154г/100г воды при 20°C, 1.31г/100г воды при 73°C). Постепенно разлагается с водой (0.14% за 100дней, разлагается только растворенное вещество). Нерастворим в спиртах, эфире. Чувствителен к удару (менее чувств. ИВВ чем азид свинца и гремучая ртуть), трению, огню, искре. Детонирует при контакте с конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Скорость детонации до 6000 м/с. Плотность 1.51 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 99ккал/г. Фугасность 60% от тринитрофенола. Получают восстановлением нитрогуанидина цинковой пылью в разбавленных кислотах или в р-рах аммониевых солей с выходом до 50%. Токсичен, канцероген. На практике не используется из-за токсичности и недостаточной хим. стойкости. Был предложен для применения в смесях для средств инициирования в 1934г и производился в США в 50х годах 20века.

### Получение нитрозогуанидина:

Смешали 21 г нитрогуанидина, 11 г хлорида аммония, 18 г цинковой пыли и 250мл воды. Смесь перемешивали в течение 2 часов при температуре до 20-25°C. Затем охладили до 0°C и отфильтровали осадок. Нитрозогуанидин экстрагировали из осадка четырьмя порциями по 250 мл воды нагретой до 65°C. Полученный р-р оставили на ночь при 0°C для выпадения кристаллов. Кристаллы отфильтровали и высушили при 40°C. Выход – 8.0-9.2г (45-52% от теории)

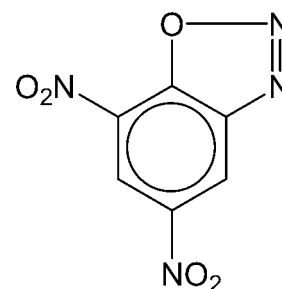
Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 6 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1974. G164-165.
2. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 210
3. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 46.
4. US2146188

## 2.8 Диазосоединения.

### Диазодинитрофенол, 4,6-динитробензол-2-диазо-1-оксид, 4,6-динитрохинондиазид-2, ДХД, ДАНФ, DINOL, DDNP

Желто-оранжевые кристаллы (технический имеет цвет от зелено- до темно-коричневого). Хорошо растворим в ацетоне (6.0г на 100г при 25°C), соляной кислоте и др. Плохо растворим в воде – 0.08% при 25°C, этаноле 0.84г на 100 г растворителя при 25°C, 2.43г на 100 г при 50°C. Практически нерастворим в эфире. При хранении на прямом солнечном свете быстро темнеет по пов-ти, однако устойчив на рассеянном свете. Не совместим с азидом свинца. При обычной температуре не реагирует с конц. кислотами, но разлагается щелочами. При действии азиды натрия образует натриевую соль динитроазидофенола. Значительно более устойчив при хранении и нагревании, чем гремучая ртуть и более безопасен. Чувствительность к удару для груза 0.5 кг (5 ударов) – 22.5см, в этих условиях гремучая ртуть – 15см, азид свинца 17.5см, THPC – 20см.



**Табл. 19 Чувствительность некоторых ИВВ:**

ИВВ	Чувств. электростатич. искре. Дж	Чувств. к трению. %. (Серия 25 исп-ий 588.кПа 80°)	Чувств. к удару. См. (400г) 100% срабатывание	Чувств. к удару. См. (400г) 100% отказ
Азид Свинца	0.003-0.007	100	24	10.5
ТНРС	0.0009	70	36	11.5
Тетразен	0.006	70	6.0	3.5
<b>ДАНФ</b>	0.012	25	40	17.5
Ni(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.02	12	26	21

Для тротила и тетрила минимальный инициирующий заряд 0.163 и 0.075г (в этих условиях для гремучей ртути 0.21г и 0.165г, для азид свинца 0.16г и 0.03г соответственно). Является лучшим инициатором чем азид свинца для малочувствительных ВВ типа пикрата аммония. Чувствителен к огню, при поджигании в кол-ве неск. грамм или в закрытой емкости - детонирует. Увлажненный теряет восприимчивость к удару и не детонирует от капсуля-детонатора. Скорость горения 2.15см/сек (заряд бронированный коллодием, 4мм диаметром, плотн. 1.45 г/см<sup>3</sup>). В отличие от большинства ИВВ малотоксичен. *t* пл. 157°С *t* всп. ок 177°С. Теплота образования +236.4 ккал/кг. Энтальпия образования +220.8ккал/кг. Теплота взрыва 3.44 МДж/кг, скорость детонации 4400 км/с при 0.9 г/см<sup>3</sup>, 6600 км/с при 1.5 г/см<sup>3</sup>, 6900 км/с при 1.6 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.71 г/см<sup>3</sup>. Насыпная 0.3-0.9 г/см<sup>3</sup>. Объем продуктов взрыва 876 л/кг, фугасность 326 мл. Бризантность 95-97% от тротила (песочная проба). Склонен к электризации. Плохо прессуется и обладает плохой сыпучестью. Не перепрессовывается при запрессовке под давлением 9136кг/см<sup>3</sup>. Хранят обычно в воде. Впервые был получен П. Гриссом (Griess) еще в 1858 году, однако интерес к нему как к ИВВ был проявлен только в 1933г и уже через год в США был получен патент на промышленное производство. С тех пор используется, в основном, в нетоксичных ударных воспламенительных составах, электродетонаторах (в детонаторах возможно использование в самостоятельном виде и в смесях), во взрывных заклепках. Совместим почти со всеми ВВ (кроме азидов) и конструкционными материалами.

Получают диазотированием 2-амино-4,6-динитрофенола\*.

**Получение пикрата натрия:**

В 30 мл. воды растворяют 7.5г гидроксида натрия, добавляют 7.5г хорошо измельченной серы. Смесь нагревают до растворения серы. После неск. мин. кипячения темно-красный раствор охлаждают и сливают с теплым раствором пикрата натрия (90мл воды + 1.5 г гидроксида натрия и 9г пикриновой к-ты) Раствор охлаждают и отфильтровывают красные кристаллы (пикрамат **Na**).

**Получение диазодинитрофенола:** Полученный пикрамат натрия растворяют в 180 мл кипящей воды, и отфильтровывают горячий раствор от избытка кристаллов. Затем к р-ру по каплям добавляют конц. серную кислоту пока раствор не станет оранжево-коричневым. Добавляют еще 7.5 г конц. серной кислоты и при перемешивании полученный р-р сливают с р-ром нитрита натрия (5.4 г на 240 мл воды). Оставляют раствор на 10 мин. После отфильтровывают оранжево-коричневые кристаллы диазодинитрофенола и промывают их водой.

**Получение диазодинитрофенола в пром-ти:**

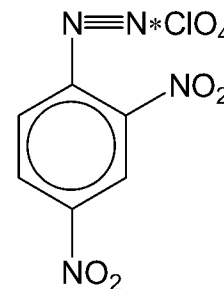
В 9л воды растворяют 150г пикриновой кислоты с добавкой 150г 35% раствора гидроксида натрия. При нагревании до температуры 45-50°С вливают раствор 600г гидросульфида натрия в 1.5л воды. Затем к полученной смеси небольшими порциями при интенсивном перемешивании добавляют 1910г пикриновой кислоты и раствор 3кг гидросульфида натрия в бл воды. При этом следует не допускать повышения температуры более 65°С. После декантации и охлаждении кристаллы пикрата натрия промывают 10% р-ром хлорида натрия.

1кг пикрата натрия разводят в 8л воды, добавляют 320г нитрита натрия, растворенного в 2л воды, и постепенно небольшими порциями в течение 2 часов приливают 6 литров 5.5% соляной кислоты, не допуская превышения температуры 20°С. Кристаллы отфильтровывают и промывают водой. Выход ДАНФ 84%.

Предложено добавлять в кислоту небольшое кол-во трифенилметанового красителя, который приводит к образованию мелких хорошо сформированных кристаллов с хорошей сыпучестью. Кристаллы отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат при 35-40°С.

**Перхлорат 2,4-динитрофенилдиазония**

- желтоватые кристаллы, плохо растворимые в воде, получают диазотированием 2,4- динитроанилина в серной к-те в присутствии хлорной к-ты. Мин. инициирующий заряд по тротилу, тетрилу, гексогену и ТЭНу (без чашечки) – 0.03, 0.014, 0.007 и



0.006г. Температура вспышки 230°C, достаточно термостоек. Менее чувствителен к мех. воздействиям чем гремучая ртуть и азид свинца. К наколу чувствительность на уровне гремучей ртути. Чувствительность к удару грузом 1кг (50% взрывов с высоты) 18см. Предложено применение в капсулях-детонаторах в самостоятельном виде или в качестве добавки к бризантным ВВ в детонаторах.

Многие диазосоединения сильновзрывчаты, обладают высокой инициирующей способностью, но их не применяют по причине невысокой химической и термической стойкости, а также опасности в обращении.

\* - т. н. пикраминная кислота, **t** пл. 169 - 171°C, **t** всп. 205 - 210°C, получают восстановлением пикриновой к-ты гидросульфидом натрия (вместо него можно использовать смесь сульфидов, получаемых кипячением **NaOH** с серой) и последующим подкислением разб. **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**. Обладает свойствами ВВ.

#### Литература:

1. Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ М., Машиностроение, 1975. с. 363
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 2,5 – Piccating Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1962, 1972. B59, D1160-D1163.
3. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 201
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 318.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 212
6. RU2080320

### 2.9 Перекись ацетона

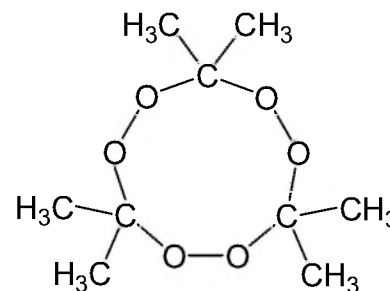
Бесцветное кристаллическое вещество с сильным терпеновым запахом, нерастворимое в воде. Достаточно устойчива при хранении, но сильнолетуча и склонна к сублимации уже при комнатной температуре. С конц. **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** разлагается, иногда со взрывом. Чувствительна к удару, особенно чувствительна к трению и огню. Восприимчива к лучу огня даже при значительном увлажнении. Инициирующая способность выше чем у гремучей ртути, но заметно ниже чем у азид свинца. Раздражающе действует на кожу и слизистые оболочки. Не корродирует металлы, кроме свинца, хим. совместима с гексогеном, ТЭНом, ТНФ и ТНТ. В чистом виде устойчива, в темном и прохладном месте хранится достаточно долго. При хранении крупные кристаллы растут за счет мелких. Разлагается в щелочной (в присутствии следов иода) и кислой средах. Хранят обычно в абсолютном спирте. Подвержена перепрессовке.

Различают:

**1) Ацетона дипероксид (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-O-)<sub>2</sub>** **t** всп. ок 180°C.

**t** пл. 132-133°C. Хорошо растворим в бензоле, эфире, хлороформе.

**2) Ацетона трипероксид (трициклоацетонпероксид) (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-O-)<sub>3</sub>** Хорошо растворим в ацетоне (9.15% при 17°C), бензоле(18% при 17°C), эфире (5.5% при 17°C), хлороформе (42.47% при 17°C), ледяной уксусной к-те и **HNO<sub>3</sub>**, этаноле (при нагревании). Обладает сильной летучестью, летучесть в открытом стаканчике 96% за 94 часа при комнатной температуре. **t** пл. 97°C; при расплавлении в теч. 2-3 мин. **t** пл. снижается до 90°C за счет деполимеризации, полученный продукт обладает непредсказуемо высокой чувствительностью и может взрываться самопроизвольно. **t** всп. ок 200°C, однако может взрываться при значительно меньших температурах или при быстром нагревании. Чувствительность к удару (верхний предел для груза 0.5 кг): 35см (азид свинца – 40 см, гремучая ртуть – 10.5 см, ГМТД – 10см). Чувствительность к удару по методу «ВАМ» 0.3-0.75Дж (гремучая ртуть 0.1-0.2Дж). Чрезвычайно чувствителен к трению. Чувствительность к трению по методу ВАМ (50%): 15мН (Гремучая ртуть 51мН, ГМТД – 12мН). Легко взрывается при слабом растирании в ступке. При добавлении 15% и более минерального масла чувствительность к трению может быть уменьшена до уровня гремучей ртути, при этом чувствительность к удару практически не уменьшается.



Мин. инициирующий заряд для тротила и тетрила (прессование с чашечкой) – 0.18 и 0.09 г соотв. Триперекись обладает большей бризантностью чем диперекись (34.1 г и 30.1 г песка соответственно для диперекиси. Заряд 0.4 г, тротил – 48г). Бризантность триперекиси по сравнению с другими ИВВ: (Песочная проба. Заряд 0.8г спрессованный под давлением 200кг/см<sup>2</sup>) - кристаллизованой 50.5%, некристаллизованой 46.2%. В тех же условиях: азид свинца 29%, гремучая ртуть 33%, ГМТД 42.5%. Скорость детонации при плотности 0,98 г/см<sup>3</sup> - 3750 м/сек – заряд диаметром 15мм, 5290м/сек при 1,2 г/см<sup>3</sup> – в трубке диаметром 6.3мм. Скорость горения при 1.22 г/см<sup>3</sup> (спрессована под давлением 2000 кгс/см<sup>2</sup>) 0.95 см/сек. Фугасность 250мл.

Впервые была описана К. Вольфенштейном (K Wolfenstein) в 1895г (триперекись) и А Баером (A. Baeyer) и др. в 1899 (диперекись). Различие в строении между диперекисью и триперекисью было установлено Миласом (Milas N.A.) и др. в 1959г. Применялась в виде раствора в эфире для изготовления объемно - детонирующих зарядов (т.н. вакуумных бомб). Получены патенты на применение перекиси ацетона в капсулах-детонаторах, однако на практике они не были реализованы. В качестве ИВВ не применяется из-за высокой летучести, высокой чувствительности к трению и опасностью в обращении.

**Диперекись ацетона** обычно получают взаимодействием ацетона с моноадсерной кислотой (т.н. кислота Каро) - образуется при смешивании персульфата аммония с конц.  $H_2SO_4$  в уксусном ангидриде. **Триперекись ацетона** образуется если использовать 10-50%  $H_2O_2$  подкисленной серной, соляной, азотной или ортофосфорной кислотой. Свойства триперекиси ацетона сильно зависят от используемой кислоты. При получении с применением серной кислоты ТА частично деполимеризована – содержит примесь димера и побочных продуктов, чем выше концентрация кислоты и чем ее больше, тем выше степень деполимеризации. Наилучшие результаты дает соляная к-та. Кристаллы отфильтровывают, отжимают и многократно промывают водой, при наличии примесей кислоты отличается нестабильностью и может самопроизвольно взрываться при сушке и хранении. При хранении органических перекисей не желательно допускать соприкосновения с солями тяжелых металлов и попадания разл. загрязнений.

#### **Получение ацетона дипероксида:**

50 мл конц серной кислоты смешивают с 10 мл конц. перекиси водорода приливают по каплям 25 мл ацетона. При этом смесь энергично перемешивают и охлаждают льдом. Через неск. мин. образуется осадок диперекиси ацетона – его отделяют от кислоты и промывают водой до нейтральной реакции.

Из 100г ацетона получается 21г диперекиси ацетона, 33г оксиацетона и 75г пировиноградной кислоты.

#### **Другой метод:**

К сильно охлажденной и перемешиваемой смеси 25г 30% перекиси водорода, 20 г 96% серной кислоты и 50 г уксусного ангидрида, добавляют по каплям смесь 20 мл ацетона и 20 мл уксусной кислоты, не допуская повышения температуры над  $15^\circ C$ . Выделяются бесцветные кристаллы. Их промывают водой до нейтральной реакции. Выход 10г.

**Получение ацетона трипероксида:** 1 моль ацетона смешивается с 1.2 моль 10-50% перекиси водорода, затем при интенсивном охлаждении приливаются неск. мл. соляной кислоты и смесь ставится на холод. Через несколько дней выделяются кристаллы в виде снегообразной массы. (при использовании 30-50% перекиси водорода и больших количеств кислоты – раствор следует интенсивно охлаждать в бане со льдом пока не выделится основная часть ацетона трипероксида иначе раствор может сильно разогреться и выход будет невелик).

Многие перекисные соединения обладают взрывчатыми свойствами, как правило снижающимися при увеличении мол. массы. Перекись бензоила была запатентована в качестве компонента воспламеняющих смесей в электрозапалах.

Также описан

#### **ацетона тетрациклопероксид**

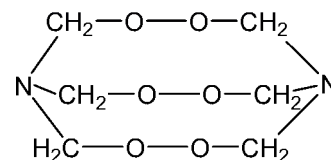
**(-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-O-)<sub>4</sub> t** пл.  $93-94^\circ C$ . Получается взаимодействием ацетона (20мл) и 30% перекиси водорода (20 мл) в присутствии каталитического кол-ва тетраоксида олова пентагидрата (2 миллимоль) в течение 24 часов при комнатной температуре. Выход 41.2%. Вместо тетраоксида олова можно использовать хлорид олова, однако он менее эффективен.

Литература:

1. Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ М., Машиностроение, 1975. с. 411
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960. A41-A45.
3. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 225
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 467,468,632.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 350
6. Robert Matyas – Chemical decomposition of triacetone triperoxide and hexamethylenetriperoxidodiamine – Proc. of 6<sup>th</sup> seminar «New trends in research of energetic materials» Pardibice. 2003.
7. Robert Matyas – INFLUENCE OF OIL ON SENSITIVITY AND THERMAL STABILITY OF TRIACETONE TRIPEROXIDE AND HEXAMETHYLENTRIPEROXIDE DIAMINE – Proc. of 8th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2005.
8. Heng Jiang, Gang Chu, Hong Gong and Qingdong Qiao. Tin Chloride Catalysed Oxidation of Acetone with Hydrogen Peroxide to Tetrameric Acetone Peroxide. J. Chem. Research (S), 1999, 288-289

## 2.10 Гексаметилен трипероксиддиамин, перекись уротропина, ГМТД.

Бесцветный кристаллический порошок. Растворимость при 20°C в воде - 0.01% (при 75°C и 48ч выдержке 2.25%), ацетоне - 0.33%, спирте - 0.01%, хлороформе - 0.64%.  $t$  исп. 149°C (с периодом индукции 3 сек.) В сухом виде чувствительность к удару 3-4 см для груза 2кг (менее чувствителен чем гремучая ртуть), по другим данным более чувствителен. Чувствительность к удару по методу ВАМ 0.6-1.5Дж (гремучая ртуть 0.1-0.2Дж). Чрезвычайно чувствителен к трению. Чувствительность к трению по методу ВАМ (50%): 12мН (Гремучая ртуть 51мН). Легко взрывается при слабом растирании в ступке. При добавлении 15% и более минерального масла чувствительность к трению может быть уменьшена до уровня гремучей ртути, при этом чувствительность к удару практически не уменьшается.



Чувствительность к удару на копке Вёлера (груз 600г): гремучая ртуть белая нижний предел 5.5см, верхний - 8.5см, для серой модификации 5.0см и 8.0см соответственно, для тетразена 4.5см и 6.5см, для ГМТД 14.0см и 21.0см, для азиды свинца (груз 975г) 6.5-7.0см и 23.5см, для ТНРС (груз 1215г) 14.0см и 25.0см.

Очень восприимчив к лучу огня и искре. Слаболетуч (0.5% за 24 часа при 60°C), однако при обычной температуре летучесть чрезвычайно невысока. Может взрываться при действии конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В разбавленных кислотах постепенно растворяется с разложением. Раздражающе действует на слизистые оболочки. Довольно устойчив к свету. В контакте с водой полностью разлагается за 4 месяца. В сухом виде при пониженной температуре сохраняется в течение года и может быть использован после промывки. Заметно разлагается при температуре выше 60°C с выделением метиламина. При 100°C полностью разлагается за 24 часа. Корродирует большинство из металлов, даже в сухом виде, хим. совместим практически со всеми ВВ.  $t$  исп 200°C. Теплота образования -384.3ккал/кг, Энтальпия образования - 413.7ккал/кг. Теплота взрыва 3.29 МДж/кг, Фугасность 340 мл. Бризантность (песочная проба, заряд 0.5г) 42.5г, гремучая ртуть - 16.5г, ЦТА 44.2г. Объем продуктов взрыва 1097 л/кг. Скорость детонации в 5.5мм трубке при плотности 0,88 г/см<sup>3</sup> - 4510 м/сек, 1,1 г/см<sup>3</sup> - 5100м/сек, Плотность монокристалла 1.57 г/см<sup>3</sup>. Насыпная плотность - 0.66 г/см<sup>3</sup>. Не перепрессовывается. Иницирующая способность в неск. раз выше, чем у гремучей ртути и близка к азиду свинца, и составляет - 0.1 г для тротила, 0.05 г для тетрила и ТНФ (г.р. в этих условиях 0.26 - 0.21г соответственно).

Впервые был получен Байером и Виллигером (Baeyer and Villiger) в 1900г сливанием растворов сульфата аммония, формалина и перекиси водорода.

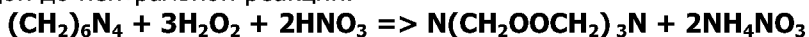
Известен ряд патентов (1912,1917г) по снаряжению капсюлей-детонаторов и взрывных заклепок, однако на практике не применяется из-за недостаточной стойкости и опасности в обращении. Иногда используется как доступное ИВВ для иницирования детонации ВВ в лабораториях. Получают взаимодействием уротропина с 20 - 50% перекисью водорода в присутствии уксусной, лимонной или азотной кислоты при температурах до 20°C (можно использовать ортофосфорную кислоту). Наибольший выход (почти 100%) получается при использовании 30% перекиси и ледяной уксусной кислоты. Известны также методы получения из менее концентрированной перекиси водорода, формалина и сульфата аммония. Примесь серной к-ты значительно снижает стойкость продукта. Кристаллы отфильтровывают, отжимают и многократно промывают водой до нейтральной реакции, хранят в прохладном темном месте. Крупные кристаллы взрываются при прессовании и очень опасны в обращении.

### 1) Получение с использованием лимонной кислоты:

56г гексаметилен тетрамина (уротропина) растворяют в 160г 30% перекиси водорода и при охлаждении водой и перемешивании постепенно прибавляют 84г лимонной кислоты. При этом смесь нагревается и ее нужно охлаждать проточной водой, удерживая температуру не выше 30°C. При более высокой температуре возможен самопроизвольный разогрев и разложение смеси. Особенно активное охлаждение необходимо при начале процесса образования ГМТД (помутнение и загустевание смеси). Когда температура начнет спадать смесь оставляют при комнатной температуре на 17 часов, затем фильтруют, кристаллы промывают несколько раз водой и спиртом. Выход 66-71%.

### 2) Получение с использованием азотной кислоты:

В 24 мл 30% (или 14мл 50%) перекиси водорода растворяют 10г уротропина при охлаждении холодной проточной водой. Затем осторожно прибавляют 14 мл 50% азотной кислоты. Сначала добавляют 4 мл кислоты при активном перемешивании, через 10 мин 5 мл и еще через 10мин оставшиеся 5 мл. При этом наиболее активное охлаждение и перемешивание необходимо в момент помутнения смеси и начала выпадения ГМТД иначе смесь может перегреться и даже закипеть. Смесь ставят в холодильник на 12-24 часов для выпадения оставшейся части ГМТД. Затем фильтруют, кристаллы промывают несколько раз водой до нейтральной реакции.



3) Возможно также получение из слабого р-ра перекиси водорода, сульфата аммония и формалина.

Для этого растворяют 50г сульфата аммония в 500мл 3% перекиси водорода. Раствор нагревают до 55°C, добавляют 5.3г 37% р-ра формалина и ставят охлаждаться. Через 24 часа кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Существует, также, значительно более безопасный чем ГМТД

#### **Тетраметилдипероксиддикарбамид (ТМДД) $OS(NHCH_2OOSH_2NH)_2CO$ .**

При поджигании он вспыхивает как ГМТД, но при прикосновении раскаленной проволоки – разлагается целиком с выделением белого дыма, с запахом формальдегида. К удару, трению и даже к детонации восприимчив плохо. Возможность его применения в качестве ИВВ спорна. Он может быть получен при смешении формалина, перекиси водорода, мочевины, и избытка 50-70% азотной кислоты.

Литература:

1. Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ М., Машиностроение, 1975. с. 406
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5,7 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972, 1975. D1375, H83-H84.
3. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 225
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 470.
5. GB339024
6. Robert Matyas – Chemical decomposition of triacetone triperoxide and hexamethylenetriperoxidediamine – Proc. of 6<sup>th</sup> seminar «New trends in research of energetic materials» Pardibice. 2003.

### **2.11 Ацетиленыды**

#### **Ацетиленыды меди I, $CuC\equiv CCu$ или $CuC\equiv CH$ (кислая соль)**

Коричнево – красное или черное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде и органич. растворителях. Состав обычно соответствует формуле  $CuC\equiv CCu\cdot H_2O$ . При сушке над конц. серной кислотой или хлоридом кальция можно получить безводный продукт. В сухом виде очень чувствителен к удару, трению, огню, наколу. Восприимчив к искре. При незначительном увлажнении теряет взрывчатые свойства. Температура вспышки ок. 120°C. Взрыв сравнительно безопасен т.к. образуется мало летучих и газообразных продуктов (норм. соль). Скорость детонации невысока. Применялся для различных видов ударного воспламенения, использовался в электровоспламенителях. В настоящее время не применяется. Получают пропусканием ацетилена в аммиачный раствор солей меди I.

**Получение: 1)** В раствор глюкозы (сахар растворяют в любой разбавленной минеральной кислоте и нагревают полученный раствор в течение 20 мин.) добавляют соль меди II напр. медный купорос, затем смесь нагревают и добавляют щелочь. Смесь становится интенсивного синего цвета (глюконат меди). Когда цвет полностью изменится на красно - коричневый, смесь охлаждают и отстаивают. Прозрачный раствор сливают, полученный осадок (закись меди) промывают и заливают нашатырным спиртом до растворения. Затем через раствор немедленно пропускают ацетилен ( $Cu(NH_3)_2OH + C_2H_2 = CuC\equiv CCu + 2H_2O$ ). Осадок отфильтровывают и промывают спиртом.

**2)** В лаборатории  $CuC\equiv CCu$  обычно получают пропусканием ацетилена через аммиачный раствор хлорида меди I\*.

Еще более опасен

#### **ацетиленид серебра $Ag_2C_2$ .**

Представляет собой бесцв. кристаллы, не растворимые в воде и орг. растворителях. **t** всп. 120-140°C. Теплота взрыва 1.23 МДж/кг. Получают пропусканием ацетилена через аммиачный р-р нитрата серебра.

**Получение ацетиленида серебра:** 5г нитрата серебра растворяют в 80 мл воды и добавляют 20мл 20% аммиака, затем через раствор пропускают ацетилен.

При пропускании ацетилена в р-р нитрата серебра, подкисленный азотной к-той образуется комплексная соль  $Ag_2C_2\cdot AgNO_3$ . Менее чувствителен к удару чем  $Ag_2C_2$  и гремучая ртуть. **t** всп. ок 210°C. Теплота взрыва 1.89 МДж/кг. Скорость детонации 2710 км/с при 2.92 г/см<sup>3</sup>, 4450 км/с при 5.36 г/см<sup>3</sup>. фугасность 136 мл. По инициирующей способности превосходит гремучую ртуть и аналогичен азиду свинца. Инициирующая способность 0.02г для тетрила, для  $Ag_2C_2$  в этих условиях мин. инициирующий заряд 0.05г.

**Получение  $Ag_2C_2\cdot AgNO_3$ :** В р-р 50г нитрата серебра в 200мл воды и 30 мл азотной кислоты (плотн. 1.4 г/см<sup>3</sup>) при температуре 80-90°C пропускают ацетилен до насыщения. Осадок оставляют на день в смеси воды и 30% азотной кислоты.

Все ацетиленыды разлагаются кислотами. В качестве ИВВ не применяются.

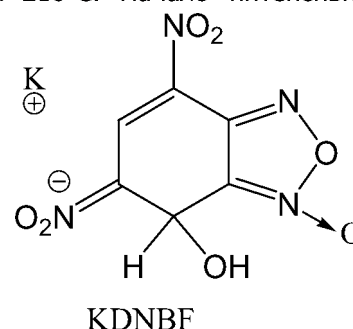
\*- Хлорид меди I может быть получен взаимодействием хлорида меди II с сильными восстановителями (гидроксиламин, гидразин и т.п.). Или нагреванием смеси хлорида меди II с глицерином до температуры 150-200°C. Аммиачные растворы солей меди I необходимо использовать сразу же после получения, т.к. уже через несколько часов они окисляются до солей меди II.

#### Литература:

1. Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ М., Машиностроение, 1975. с. 422
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960. A74-A76, A79-A82.
3. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 227-229
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 74, 76.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 38

#### 2.12 Калия 4,6-динитро-7-гидрокси-7-гидробензофуороксанид, KDNBF $C_6H_3N_4O_7K$

Светло-оранжевые или темно-красные кристаллы, плохо растворимые в воде (0.245г на 100г воды при 30°C). При 30°C и влажности 90% гигроскопичность 0.27%.  $t$  всп 207-210°C. Начало интенсивного разложения выше 190°C. Чувствительность к удару при грузе 100г: 1 взрыв из 6 ударов при высоте падения груза 20 см (ТНРС - 20см, гремучая ртуть - 12см). Чувствительность к трению также аналогична ТНРС. Бризантность по песчаной пробе 44.8 г песка (93% от бризантности ТНТ) в тех же условиях гремучая ртуть 27.3-59%ТНТ, азид свинца 40%ТНТ, диазодинитрофенол 94-105%ТНТ. Объем продуктов взрыва 604 л/кг. Теплота взрыва 3.04 МДж/кг Плотность 2.21 г/см<sup>3</sup>. Нетоксичен. Псевдоиницирующее ВВ, для подрыва требует 0.1г азид свинца или 0.3г гремучей ртути. Впервые получен в 1898г (Drost). Пилотное производство началось в США вскоре после 2 мир. войны. Используется в нетоксичных смесях с окислителем ( $KNO_3$ ) и добавками повышающими чувствительность к удару (напр. стекл. порошок) для ударного воспламенения пиротехники и порохов, а также в смесях вместо ТНРС.



##### 1) Получение из пикрилхлорида\*:

25кг пикрилхлорида добавили в отфильтрованный раствор 7 кг технического азид натрия в 300-400л воды. Затем смесь была нагрета с помощью пара в течение 1 часа при 80-90°C при постоянном перемешивании. Температуру подняли до 90-100°C и продержали при этой температуре и активном помешивании в течение 3 часов. Динитробензофуороксан отфильтровали, растворили в соответствующем кол-ве р-ра карбоната натрия. Затем к полученному раствору прибавили расчетное кол-во водного р-ра соли калия (например ацетата). Кристаллы KDNBF отфильтровали, промыли водой и высушили.

##### 2) Получение из О-нитроанилина:

1 ч О-нитроанилин суспендируют в 3.5 частей спиртового р-ра едкого кали (15 ч едкого кали на 100 ч этилового спирта), при помешивании добавляют твердый гипохлорит натрия до тех пор пока раствор не обесцветится. Смесь разбавляют водой и бензофуороксан отфильтровывают.

Бензофуороксан образуется с выходом в 95%, его отделяют из реакционной смеси и растворяют в 97% серной кислоте (1ч бензофуороксана на 6 частей кислоты). К полученной смеси медленно добавляют нитрующую смесь состава 1.2ч 90% азотной кислоты и 2.8ч 97% серной кислоты. Нитрование проводят сначала при 0-5°C, потом подогревают до 40°C. Динитробензофуороксан отделяют из реакционной смеси и поступают с ним как при получении из пикрилхлорида.

Динитробензофуороксан может быть получен также действием гидроксиламина на пикрилхлорид в присутствии ацетата натрия.

#### Калия 7-гидроксиламино-4,6-динитро-4,7-дигидробензофуороксанид. $C_6H_4N_5O_7K$

Темно-красный кристаллич. порошок. Плохо раств. в воде и орг. растворителях. Чувствителен к удару 11 см. при грузе 2.5 кг. – 50%, трению, огню. К мех. воздействиям значит. менее чувствителен чем г.р.  $t$  пл. 165°C с разл. (при медленном нагревании).  $t$  всп 152°C. Плотность 1.92 г/см<sup>3</sup>. Не ядовит.

##### Получение:

2 г. 4,6-динитробензофуороксана добавили к р-ру 0.614г гидроксиламина хлорида в 100мл метанола при 50°C. Перемешивание продолжают еще 20 мин после растворения, затем р-р охладили до 40°C. К полученной смеси добавляют теплый 59мл 0.3М раствор бикарбоната калия в метаноле при перемешивании. Смесь продолжают перемешивать еще 30мин, затем фильтруют, кристаллы промывают 20мл метанола и сушат. Выход 96%.

##### \*- Пикрилхлорид - 2,4,6-тринитрохлорбензол,

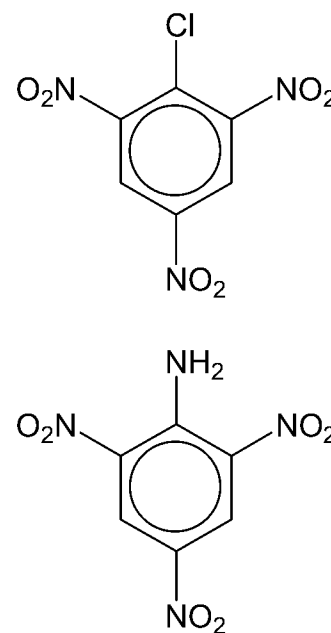
Бесцв. крист., желтеющие на свету. Практически не растворим в воде (0.018г на 100г воды при 15°C, 0.346г на 100г воды при 100°C), очень хорошо растворим в ацетоне (212г на 100г при 17°C, 546.4г на 100г

при 50°C). В горячей воде гидролизуется до пикриновой кислоты. **t** пл. 85°C, плотн. 1.76 г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации 7200 м/с при 1.74 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 300 мл. В 1-ю мировую войну частично использовался в качестве ВВ (выделяющиеся при взрыве хлор и хлороводород вызывали раздражающее действие). Токсичен. При попадании на кожу тринитро- и динитрохлорбензолов появляются дерматиты и ожоги.

При обработке пикрилхлорида аммиаком м.б. получен т.н.

### **Пикрамид, тринитроанилин**

Желтое или оранжево-красное кристаллическое вещество почти нерастворимое в воде, умеренно раств. в спирте, и эфире, хорошо – в ацетоне (212 г на 100 г ацетона при 17°C), толуоле, этилацетате, ледяной уксусной к-те и др. С некоторыми ВВ образует эвтектические смеси. **t** пл. 188-189°C с разложением. **t** исп. ок 350°C. Теплота взрыва 4.14 МДж/кг. Плотность 1.762 г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации 7300 м/с при плотн. 1.72 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 296 мл. Объем продуктов взрыва 724 л/кг. Может применяться в боеприпасах, но обычно служит сырьем для пр-ва других ВВ. Получают обычно обработкой аммиаком тринитрохлорбензола, нитрованием ацетанилида или осторожным нитрованием нитроанилина нитрующей смесью в серной кислоте (можно исп. **KNO<sub>3</sub>** в **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**). Тетранитроанилин (см. ДАТБ) – мощное ВВ, был предложен для применения в смесевых ВВ и детонаторах вместо тетрила (аналогичен ему по мощности). Однако он достаточно трудоемок при получении и легко гидролизуется.



#### **1) Получение пикрилхлорида в одну стадию:**

1600 мл 30% олеума помещают в колбу снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником. Колбу ставят в миску с холодной водой и постепенно при перемешивании добавляют 710 г нитрата калия, не давая температуре подняться выше 60°C, смесь охлаждают до 30°C и медленно добавляют 160 г хлорбензола при перемешивании и удерживании температуры ниже 50°C. По окончании добавления хлорбензола водяную баню убирают и нагревают смесь под обратным холодильником при 125°C в течение 4 часов. Затем дают охладиться до комнатной температуры, после чего смесь выливают в 1 кг льда. После плавления льда добавляют еще 1 литр воды и перемешивают в течение 20 мин. Осадок фильтруют и промывают двумя порциями по 500 мл хол. воды, сушат. Для очистки пикрилхлорид можно перекристаллизовать следующим образом: Полученное кол-во сухого вещества растворяют в 200 мл ацетона, а затем приливают 600 мл метанола. Продукт промывают водой и сушат.

#### **2) Получение пикрилхлорида из динитрохлорбензола:**

1. В колбу с мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают 10 г 2,4-динитрохлорбензола и 60 г 20% олеума, нагревают до полного растворения динитрохлорбензола и при 80°C приливают смесь 40 г 20% олеума и 30 г конц. азотной кислоты. Затем смесь нагревают до 150°C, выдерживают при этой температуре 12 часов и охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают 60% серной кислотой и водой до нейтральной реакции. Осадок сушат в вакууме при 60°C.
2. 100 г динитрохлорбензола растворили в 750 г 100% серной кислоты и к раствору прибавили 125 г 93% азотной кислоты. Смесь нагревали до 130°C в колбе с обратным холодильником в течение 12 часов. Выход 85%.
3. Действием хлорокиси фосфора на тринитрофенол в присутствии третичных аминов (или ДМФА) Синтез аналогичен синтезу тринитродихлорбензола при получении ДАТБ.

#### **Получение 2,4-динитрохлорбензола (t пл. 53.4°C):**

1. В нитрационную колбу заливают кислотную смесь состава 45% серной кислоты, 50% азотной кислоты и 5% воды и постепенно в течение часа приливают хлорбензол (40-50 г). Количество азотной кислоты берут исходя из необходимости введения двух нитрогрупп и обеспечения 30% избытка азотной кислоты. По окончании слива хлорбензола к смеси постепенно при 50°C добавляют олеум (1.5 вес. части олеума на 1 ч хлорбензола). После слива олеума температуру нитромассы в течение часа поднимают до 100-110°C и нитрование заканчивают. Полученный динитрохлорбензол отделяют от отработанной кислоты в предварительно нагретой делительной воронке, промывают водой и сушат. При необходимости перекристаллизовывают из спирта.
2. 14 г хлорбензола добавляют к смеси конц. азотной кислоты (плотн. 1.52) и 100% серной к-ты (1:1) при 5°C. Выдерживают при 5-10°C один час, затем подогревают до 50°C и выдерживают еще час, затем добавляют 2.5 вес. части конц. серной кислоты и выдерживают при 115°C полчаса.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 2 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1962. B68.

- Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 96-97
- US4529801
- GB16692
- GB190844
- R.J. Spear and W.P. Norris. Structure and Properties of the potassium hydroxide-dinitrobenzofuroxan adduct (KDNBF) and related explosive salts. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 19, 232-239 (1994)

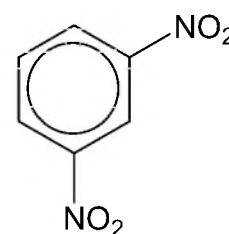
## Бризантные ВВ

### 3.0 Ароматические нитросоединения.

Органические соединения, содержащие нитрогруппы  $-\text{NO}_2$ , непосредственно присоединенные к бензольному кольцу. Сочетают широкую сырьевую базу, хорошие эксплуатационные качества, термостойкость. Наиболее известные ВВ среди ароматических нитросоединений – тринитротолуол (тротил) – самое массовое среди выпускаемых ВВ нормальной мощности для военных нужд и триаминотринитробензол (ТАТБ) – одно из самых малочувствительных, термостойких и безопасных в обращении ВВ.

#### 3.1 1,3-Динитробензол, м-динитробензол, ДНБ.

Бесцветное кристаллическое вещество почти не растворимое в воде (0.052 г на 100 г воды при 20°C, 0.317 г на 100 г воды при 100°C), растворимое в 96%спирте (2.37г на 100 г при 15°C, 11.49г на 100 г при 50°C), хорошо растворимое в бензоле, толуоле, этилацетате, ацетоне. Другие изомеры динитробензола хуже растворимы в органических растворителях, что используют для их разделения. Разлагается щелочами. Одно из самых токсичных нитросоединений, более токсичен чем тротил и пикриновая кислота, как и все ароматические нитросоединения способен всасываться через кожу вызывая головную боль. При частом и систематическом контакте – поражения печени и почек. В первой половине 20 века зафиксированы многочисленные случаи отравления на пр-ве, в т.ч. и летальные. Летуч, особенно с парами воды. Чувствителен к огню (загорается), но термоустойчив в жидком состоянии:  $t$  пл. 91°C,  $t$  кип. 302°C. Мощность на 13% меньше чем у тротила. Менее восприимчив к удару и детонации чем тротил. Не прессованный ДНБ детонирует от капсюля-детонатора с 1.5г гремучей ртути, прессованный до 1.44 г/см<sup>3</sup> не детонирует даже от 3г. Теплота образования -21.1ккал/кг. Энтальпия образования -38.7ккал/кг. Теплота взрыва 3.43 МДж/кг, скорость детонации 6100 м/с (литой). Плотность 1.567 г/см<sup>3</sup>. Для литого 1.48-1.5 г/см<sup>3</sup>. Объем продуктов взрыва 670 л/кг. Бризантность по Гессу 10 мм (тротил в этих условиях 12-13мм), по Касту 3.4мм (тротил 4.2мм) по др. данным 2.1мм (тротил 3.6мм). Песочная проба 32г песка (тротил – 43г). Фугасность 260 мл.



Впервые был получен Мичерлихом в 1834г и в 1841г Девиллем (Deville). Использовался во время 1 мир. войны в смесях, например вместе с пикриновой кислотой для снаряжения снарядов. Во время 2 мир. войны производился в относительно меньших масштабах и применялся гл. обр. в смеси с аммиачной селитрой для снаряжения авиабомб и в сплавах с тротилом (сплав К-1 ~30%ДНБ). В настоящее время самостоятельного значения практически не имеет.

Применялся в нитроцеллюлозных порохах, в смесях с другими ВВ, иногда в чистом виде для заливки снарядов (необходим мощный детонатор). Более дешевый заменитель тротила, однако производится ограниченно из-за токсичности. Значение ДНБ возрастает лишь в случае крупномасштабной войны. Со многими ВВ образует эвтектические литьевые смеси, напр. 82% ДНБ, 7% гексоген, 9% тринитроксилон -  $t$  пл. 80.5°C или 47.5%ДНБ, 52.5% ТЭН -  $t$  пл. 65.5°C. Получают одно- или двухстадийным нитрованием бензола нитрующей смесью. При температуре нитрования 0-5°C примесь изомеров 3-5%, тогда как при ~125°C достигает 14%. От примесей может быть очищен сульфитной обработкой или перекристаллизацией из спирта.

#### 1) Получение в лаборатории:

Осторожно и при постоянном охлаждении смешивают 15 мл концентрированной азотной кислоты и 20 мл концентрированной серной кислоты (вместо азотной кислоты можно взять нитрат калия или натрия и большее кол-во серной кислоты). Затем медленно, малыми порциями вливают 10 мл. бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$  при постоянном помешивании. Через 5 мин. смесь выливают в стакан с водой (Выход  $\approx$  70%). Осевшую жидкость (нитробензол) собирают и вливают в аналогичную нитрующую смесь (10 мл. на 35 мл нитрующей смеси). Сосуд с полученной эмульсией помещают в кипящую водяную баню и держат перемешивая в течение 15 мин. Смесь охлаждают и выливают в 4-х кратный объем воды. Выделившиеся кристаллы промывают, отжимают и сушат. (Выход  $\approx$  70%). Для получения более чистого 1,3-динитробензола

кристаллы перекристаллизовывают из спирта. ДНБ также может быть получен в одну стадию, особенно в присутствии олеума, что используется в пром-ти.

**2) Получение с меньшим кол-вом реактивов:** Для синтеза берут 20 г бензола. Количество кислотной смеси состава 60% серной кислоты, 32% азотной кислоты и 8% воды определяют из расчета что необходимо иметь избыток азотной кислоты 5-7% от теоретически необходимого.

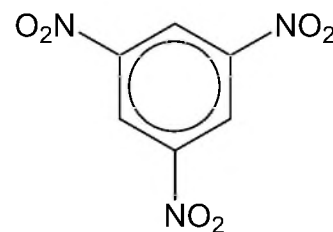
В нитрационную колбу помещают кислотную смесь и к ней при 40-50°C в течение 20-30мин приливают бензол. Затем в течение получаса реакционную смесь нагревают до 60°C и выдерживают час при этой температуре. Охлажденную массу вливают в делительную воронку, верхний слой нитробензола отделяют. Полученный нитробензол (плотн. 1.2 г/см<sup>3</sup>) смешивают с 98% серной кислотой (1:1) и к полученной смеси при 40°C начинают приливать нитрующую смесь состава 28% серной кислоты, 68% азотной кислоты, 4% воды. Количество нитросмеси рассчитывают таким образом, чтобы кол-во азотной кислоты было на 10-20% больше эквимолекулярного. Слив ведут в течение часа, постепенно повышая температуру до 80°C. Затем реакционную смесь нагревают в течение получаса до 95°C, выдерживают час при этой температуре. Дальше поступают как в методе 1.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 1 – Pergamon Press. Oxford. 1964- P. 233-248
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 2 – Piccatty Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1962. B47.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p212
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 404.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 218
6. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 86

### 3.2 1,3,5-Тринитробензол, ТНБ

Бесцветное кристаллическое вещество почти нерастворимое в воде (0.03% при 15°C, 0.5% при 100°C), растворимое в ацетоне (59.1г на 100г ацетона при 17°C. 160.7г на 100г при 50°C), пиридине, этилацетате, толуоле, бензоле (6.18г на 100г бензола при 17°C. 25.7г на 100г при 50°C), конц. азотной и серной кислотах, плохо раств. в спирте. С Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> образует ярко-красное соединение, разлагаемое кислотами до ТНБ. С щелочами в ацетоне или спирте образует ярко-красные комплексы хиноидной структуры с очень низкой **t** всп и высокой чувствительностью к удару. **t** пл. ок. 122°C, **t** кип. 315°C, термостойкость: потеря 2% массы за 6ч. при 280°C (в жидком состоянии). Токсичен. Более химически стабилен и более чувствителен к удару, трению, огню чем тротил. Чувств. к удару 46 см. для 2 кг груза (тротил = 100см). По другим данным для h=25 см и грузе 10 кг 24% (Тротил 4-8%, пикриновая кислота – 25%, гексоген -80%) и 42.5см для 2кг груза при 50% вероятности (в этих условиях тротил 40.0см, пикриновая кислота 28.8см). Теплота взрыва 4.45 МДж/кг (по др. данным 4.62 МДж/кг) (850ккал/кг при 0.74г/см<sup>3</sup>, 1100ккал/кг при 1.66г/см<sup>3</sup>), Теплота образования 9 ккал/моль, по др. данным -32.1ккал/кг. Энтальпия образования - 48.8ккал/кг. скорость детонации 7350 м/с при плотн. 1.66 г/см<sup>3</sup> (заряд диаметром 20мм в бумажной оболочке). Плотность 1.688 г/см<sup>3</sup>. Прессованием можно достигнуть плотности 1.65 г/см<sup>3</sup>. Объем продуктов взрыва 711 л/кг. Фугасность – 330 мл. Бризантность по Гессу 111% тротила, по Касту 4.1 мм (тротил 3.6мм). Песочная проба 110% тротила. Метательная способность по октогену 79.4% (Торцевое метание). Предельный заряд гремучей ртути для ТНБ при 1.65 г/см<sup>3</sup> 2г, для литого – 3г. С некоторыми ВВ образует литьевые эвтектические смеси.



Впервые был получен Хеппом (Непп) в 1882г жестким нитрованием динитробензола. В опытном порядке применялся в 1 мир. войне. Использовался во время 2 мир. войны в Германии из-за нехватки толуола для производства тротила. Применяется в детонаторах и в боеприпасах (гл. обр. в бомбах), а также как термостойкое ВВ (в жидком состоянии). Более дорогое ВВ чем тротил, поэтому производится в ограниченных масштабах. В пром-ти ТНБ получают окислением тротила хромовой смесью (дихромат калия + серная кислота) при 40°C или окислением ТНТ нитрующей смесью при повышенной температуре. Возможно получение жестким нитрованием ДНБ смесью избытка дымящей азотной кислоты и олеума.

Может быть получен кипячением тринитрохлорбензола\* в спирте или ацетоне и металлической стружкой (медь, железо, алюминий, магний и т.п.) в присутствии воды. Реакция протекает по условной схеме:  
**C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl + Cu + H<sub>2</sub>O ⇒ C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> + CuCl + CuO.**

Или добавлением щелочей (лучше аммиака) к спиртовому раствору тринитробензальдегида.

ТНБ отделяют растворением в ацетоне, фильтрацией и перекристаллизацией.

Также отработаны следующие технологии получения: 1. Взаимодействие тротила с формальдегидом и последующее окисление  $C_6H_2(NO_2)_3C_2H_4OH$  азотной кислотой. 2. Окисление тротила азотной кислотой при 220-240°C и 90-100атм (требуется специальная аппаратура).

#### 1) Получение ТНБ окислением тротила:

К 3600г конц. серной кислоты при помешивании добавили 360г тринитротолуола. Затем малыми порциями добавляли дихромат натрия (540г). Когда температура смеси достигнет 40°C, стакан ставят в водяную баню с холодной водой. Дихромат добавляют с таким расчетом, чтобы температура смеси была на уровне 45-55°C. Обычно на это требуется от 1 до 2 ч. После окончания добавления вязкую массу перемешивают в течение 2 часов при 45-55°C. Затем смесь выливают в контейнер, содержащий 4 кг льда. Нерастворимую тринитробензойную кислоту отфильтровывают и промывают холодной водой. Ее выход 320-340г.

Полученную тринитробензойную кислоту смешивают с 2 л воды при 35°C. И при помешивании по каплям добавляют небольшое кол-во 15% р-ра гидроксида натрия до тех пор, пока окраска не станет слабо - красной. Когда окраска исчезает добавление щелочи возобновляют. Когда цвет не будет исчезать в течение 5 мин, к смеси добавляют неск. капель уксусной кислоты до обесцвечивания и непрореагировавший тринитротолуол отфильтровывают. К фильтрату приливают 70 куб. см ледяной уксусной кислоты. Затем смесь нагревают в кипящей водяной бане после прекращения газовыделения смесь держат еще полчаса, затем смесь охлаждают, отфильтровывают выпавший тринитробензол и промывают его водой. Фильтрат проверяют на непрореагировавшую тринитробензойную кислоту добавлением неск. капель серной кислоты. Если выпадают кристаллы – раствор нагревают заново.

Выход тринитробензола 145-155г (43-46%).

#### 2) Получение кипячением р-ра пикрилхлорида с медными опилками:

К 100г пикрилхлорида взмученного в 100г 95% спирта, прибавляют 32г меди и смесь нагревают 2 часа на водяной бане с обратным холодильником. Продукт выпадает в виде блестящих чешуек с выходом 68%.

#### 3) Получение из тринитробензальдегида:

Растворяют 3 части тринитробензальдегида в 30 частях спирта и к подогретому раствору добавляют 1 ч конц. р-ра аммиака. Массу перемешивают и охлаждают.

#### 4) Получение из динитробензола:

Динитробензол нитруют смесью 100% азотной кислоты и 60% олеума (3:5) при температуре 110-120°C в течение 6 часов. Выход 65-70%.

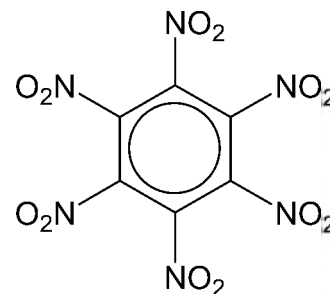
Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 1 – Pergamon Press. Oxford. 1964- P. 248-256
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 2,9 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1962,1980. B48-B50, T375-T379.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p351
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 351.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 548
6. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 87

### 3.3 Гексанитробензол.

Одно из самых мощных бризантных ВВ. Бесцветное или желтовато-зеленое (в зависимости от степени очистки) кристаллическое вещество почти нерастворимое в воде, растворимое в бензоле, толуоле, хлороформе. В кислородосодержащих растворителях напр. ацетоне, спирте, эфире растворяется с разложением. Химически неустойчив в присутствии влаги. На воздухе в присутствии влаги или при действии водного р-ра щелочи превращается в тринитрофтороглюцин  $C_6(OH)_3(NO_2)_3$  (желтеет). Реагирует с аммиаком с образованием триаминотринитробензола (ТАТБ).  $t$  пл. 246 - 265°C (В зависимости от способа очистки), при 200°C возгоняется в вакууме без разложения. Теплота взрыва 6.99 МДж/кг. Скорость детонации 9450 м/с при плотн. 1.9 г/см<sup>3</sup>. Давление на фронте дет. волны 40.6 ГПа. Плотность 2.01 г/см<sup>3</sup>. Метательная способность по октогену 105.5% (торцевое метание). Может применяться с добавками – флегматизаторами в смесевых ВВ. Практическому применению мешает плохая гидролитическая стойкость и дороговизна пр-ва. Имеются сведения, что промышленно производится в Китае. Несовместим с аммониевыми солями, например с аммиачной селитрой.

Описан способ получения, использовавшийся в Германии во время 2-ой мировой войны; он основан на восстановлении нитрогрупп тринитробензола (напр. сероводородом) до  $-NH_2$ , нитрованием конц.  $HNO_3$  до  $C_6(NH_2)_3(NO_2)_3$  и последующим окислением смесью  $HNO_3$  и  $CrO_3$  до ГНБ. Однако попытки



воспроизвести эту технологию не увенчались успехом. Несколько позже был получен в СССР окислением пентанитроанилина перекисью водорода в конц. серной кислоте.

### 1) Получение из 3,5-динитробензойной кислоты (или 3,5-динитроанилина):

106.1г 3,5-динитробензойной кислоты растворили в 400мл 23-24% олеума. К раствору добавили 480 мл дихлорэтана. Затем малыми порциями и при перемешивании добавляли 37г азиды натрия. При этом температура не должна превышать 25°C. Смесь нагревали с обратным холодильником в течение 4 часов, после охладили до комнатной температуры. Дихлорэтан декантировали и смесь вылили в 9 литров льда с водой. Желтые кристаллы 3,5-динитроанилина отфильтровали, промыли водой и высушили. Выход 80.5г (87.9%). (3,5-динитроанилин также может быть получен кипячением тринитробензола с железными опилками и соляной кислотой или осторожным восстановлением тринитробензола сульфидом аммония при нагревании)

18.3г 3,5-динитроанилина растворили в 550мл 99.5% серной кислоте, удерживая температуру ниже 35°C. После растворения по каплям добавили смесь 50мл 90% азотной кислоты и 100мл 100% серной кислоты при температуре ниже 30°C. Смесь нагревали до 70°C в водяной бане в течение 2.5 часов, и перемешивали\* при этой температуре в течение 6.5ч. Смесь охладили до 25°C, экстрагировали пентанитроанилин тремя порциями по 1л дихлорэтана. Порции дихлорэтана объединили вместе, добавили безводный сульфат магния и перемешивали в течение ночи. Смесь отфильтровали и фильтрат сконцентрировали до 400мл и помощью испарителя. Смесь оставили на ночь при -15°C. Выпавшие кристаллы отфильтровали промыли 5 мл холодного дихлорэтана и высушили. Выход 13.46г (42.3%) пентанитроанилина.

1г пентанитроанилина растворили в 50мл 20% олеума (также может быть использована 100% серная кислота). После охлаждения до 5°C, медленно добавили 5 мл 98% перекиси водорода, удерживая температуру ниже 30°C. Смесь перемешивали в течение 24 часов при 25-30°C (окисление проходит в основном за 5-6ч). Выпавшие кристаллы отделили на стеклянном фильтре, промыли 100% серной кислотой, растворили в сухом теплом хлороформе и раствор декантировали через короткую колонну наполненную безводным сульфатом магния. После концентрации фильтрата до 10мл при 25°C, раствор охладили до 0°C и оставили на неск. часов. При этом выпали светло-желтые кристаллы гексанитробензола в кол-ве 0.63г (58%) с Т пл. 240-265°C. После испарения хлороформа выделили еще 0.14 г продукта с Т пл. 195-245°C

2) Более удобный способ получения пентанитроанилина – восстановление 2,4,6-тринитротолуола сероводородом до 4-амино-2,6-динитротолуола и нитрование последнего до пентанитроанилина смесью  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Пентанитроанилин, как и ГНБ гидролитически нестабилен.

По этому методу 25г тринитротолуола растворили в 50мл р-диоксана, содержащего 1мл конц. р-ра аммиака. Сероводород барботировался через раствор в течение 25-30мин при температуре до 40°C. После 30 мин выдержки отфильтровывается сера и фильтрат выливают в 200мл ледяной воды. 4-амино-2,6-динитротолуол очищают рекристаллизацией из метанола с выходом 60-70%.

Также 4-амино-2,6-динитротолуол можно получить суспендированием раствора ТНТ в диоксане в 3Н р-ре соляной кислоты и добавлением эквивалентного кол-ва иодида калия. Смесь нагревают до удаления паров иода и получают 4-амино-2,6-динитротолуол в кол-ве 20.7г (96%).

1г 4-амино-2,6-динитротолуола растворили в 40мл 96% серной кислоты и по каплям добавили 3мл 90% азотной кислоты. Добавление сопровождается повышением температуры до 40°C. Суспензию нагревают до 70°C и выдерживают 1 ч, охлаждают до комнатной температуры. Пентанитроанилин экстрагируют из кислотной смеси метилхлоридом, который потом сушат безводным сульфатом магния. После испарения метилхлорида получают пентанитроанилин с 62.4% выходом.

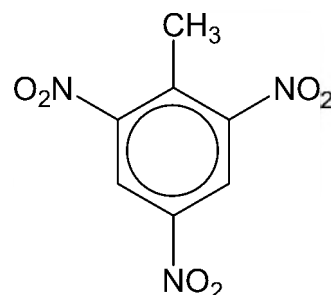
\* - по другим данным перемешивать нельзя, т.к. это приводит к формированию агломератов промежуточных продуктов, обладающих склонностью к самовоспламенению.

Литература:

1. Т. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 1 – Pergamon Press. Oxford. 1964- P. 259
2. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 313.
3. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 126
4. US4248798
5. US4262148

### 3.4 2,4,6- Тринитротолуол, гол, тротил, ТНТ.

Бесцветное кристаллическое вещество, желтеющее на свету. Технический имеет светло- или темно-желтый цвет и плавится при 76-77.5°C. t пл. чистого продукта 80.8°C. Выше 50°C становится пластичным. Почти нерастворим в воде (0.015г на 100г воды при 25°C, 0.15г на 100г воды при 100°C) Хорошо растворим в ацетоне (при 20°C – 109 г /100 г растворителя, при 50°C – 346 г /100 г),



дихлорэтано, пиридине, бензоле, толуоле,  $\text{HNO}_3$ , хуже - в 95% спирте (1.23г на 100г при 20°C, 19.5г на 100г при 75°C), в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Токсичен, зарегистрированы многочисленные случаи отравления на производстве. При частом контакте поражается печень и кровеносные органы. Чувствителен к огню, легко загорается, горит спокойно, ярким коптящим пламенем. При сжигании больших количеств может детонировать. Мало чувствителен к механическим воздействиям. Не реагирует на прострел винтовочной пулей. При повышении температуры чувствительность к удару заметно увеличивается. Восприимчивость к детонации: минимальный инициирующий заряд 0.36г для гремучей ртути и 0.09г для азид свинца. Литой тротил менее восприимчив к детонации чем прессованный, не детонирует от детонатора №8, поэтому для его подрыва используют промежуточные детонаторы.

**Табл. 20** Критический диаметр и время реакции для тротила.

Тротил	Плотн. г/см <sup>3</sup>	Крит. Д. мм	Время мксек
Литой	1.62	16	0.3
Прессованный	-	9	0.05
Молотый	1.0	3	0.1

Чувствительность к удару при h=25 см и грузе 10 кг 4 - 8% (пикриновая кислота (тринитрофенол) - 24-32%, тетрил -50-60%, гексоген 70-80%, октоген 80%, ТЭН -100%). 12tool 2.5кг (50%) – 148см Чувствительность к трению 29.5кгс (ТЭН- 4.5кгс, гексоген – 11.5кгс, октоген – 10кгс) Теплота образования - 17.8 ккал/моль, энтальпия образования -70.6ккал/кг. Теплота взрыва 4.19 МДж/кг (860ккал/кг при 1.0г/см<sup>3</sup>, 1030ккал/кг при 1.6г/см<sup>3</sup>). **t** начала разл. 160°C, **t** всп. 290°C, проявляет термостойкость до 215°C. Скорость детонации до 6950-7000 м/с при 1.64 г/см<sup>3</sup>. (при 1.60 г/см<sup>3</sup> давление на фронте детонационной волны 19ГПа, Скорость детонации 6800 м/с. Температура взрыва 3000К). Бризантность по Гессу 16мм – заряд 50г при плотности 1.0г/см<sup>3</sup> (гексоген -18мм, заряд 25г), по Касту 3.6 мм (гремучий студень -4.8мм, нитроглицерин – 4.6мм, тетрил -4.2мм, тринитрофенол 4.1мм, динитробензол 2.1мм, пироксилин -3.0мм, амматол 50/50 -2.5мм, 62% динамит -3.9мм), песочная проба – 48г раздробленного песка (гексоген – 59г, гремучая ртуть 23г). Плотность 1.663 г/см<sup>3</sup>, 1.467 г/см<sup>3</sup> при 82°C (Плотность переплавленного 1.54 – 1.6 г/см<sup>3</sup>). Объем продуктов взрыва 730 л/кг. Метательная способность по октогену 76% (плотн. 1.569 г/см<sup>3</sup>, торцевое метание). Фугасность 285мл (гексоген 490мл). При добавлении 5-10% серы сила взрыва и детонац. способность увеличивается, а **t** всп уменьшается. С водными и спиртовыми растворами щелочей образует окрашенные комплексы – тротилаты, обладающие высокой чувствительностью к мех. и тепловым воздействиям с **t** всп. 50 - 60°C, поэтому при получении нельзя использовать содовую промывку. При длительном световом воздействии образуется смесь различных веществ коричневого цвета, имеющих довольно высокую чувствительность к мех. воздействиям.

Впервые был получен в 1863г Вильбрандом (Wilbrand), в 1891г началось промышленное производство в Германии. С 1902г начал заменять пикриновую кислоту в Германской армии, а в 1 мировую войну уже использовался всеми воюющими сторонами, хотя применение было несколько ограничено с одной стороны большими накопленными запасами пикриновой кислоты, с другой стороны некоторым дефицитом толуола, получаемого из каменноугольной смолы. После 1 мир. войны стал основным взрывчатым веществом для снаряжения боеприпасов благодаря удачному сочетанию удовлетворительной мощности с низкой чувствительностью, возможностью переработки литьем и наличием широкой сырьевой базы. Тринитротолуол выпускается порошкообразный, чешуйчатый гранулированный, прессованный и плавный. Применяется в чистом виде и в смесях с аммиачной селитрой (См. также "аммониты"), гексогеном, динитронафталином, ТЭНОм, гексиллом, алюминием и т.д., для производства боеприпасов, промежуточных детонаторов и взрывных работ, изредка как компонент твердых ракетных топлив. Для снаряжения крупнокалиберных бронебойных снарядов чувствительность чистого тротила оказывается достаточно высокой, поэтому его используют с добавкой неск. процентов флегматизатора – озокерита, воска или полимеров, в последнее время с веществами – "ловушками радикалов" (Подробнее см. раздел "Смеси мощных бризантных ВВ с флегматизатором"). Во время 2 мир войны в бронебойных снарядах применялся т.н. «Флегматизированный тротил», состоящий из 94% тротила, 4% нафталина и 2% динитробензола.

В лаборатории тротил получают трехстадийным нитрованием толуола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  нитрующей смесью, в пром-ти - непрерывным противоточным нитрованием. От несимметричных изомеров, динитропроизводных, следов тетранитрометана ТНТ очищают обработкой водным раствором сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  или перекристаллизацией из горячего спирта (1:3) или толуола. (аналогичную очистку используют и для многих других ароматических нитросоединений). В последнее время применяется перекристаллизация из азотной кислоты средней концентрации. В Советском Союзе использовался также метод очистки тротила от основного кол-ва маслянистых примесей последовательной промывкой тротила-сырца 70 и 45% серной кислотой в кол-ве по 800 кг на 1000кг ТНТ. Плохо очищенный тротил содержит легкоплавкие примеси динитропроизводных и несимметричных изомеров (т.н. тротиловое масло), которые могут вытекать из

заряда при хранении, и послужить причиной отказов или возникновения опасных перегрузок при выстреле. Поэтому тротил, подлежащий продолжительному хранению должен быть обязательно очищен. Тротил-сырец и динитротолуол (обычно смесь разл. модификаций или тротиловое масло) иногда используют для изготовления взрывчатых смесей, напр. аммонитов, очищенный от примесей динитротолуол - как пластификатор бездымного пороха. При медленном охлаждении расплава тринитротолуола – сырца, формируются крупные кристаллы достаточно чистого тротила, а тротиловое масло остается на поверхности кристаллов, что используется для очистки. Тротиловое масло можно отделить выдержкой продукта при 60°C в течение неск. часов, при этом легкоплавкие примеси выделяются на поверхности и стекают вниз в специальную емкость.

Также тринитротолуол может быть получен нитрованием толуола смесями нитрата калия (натрия, аммония) с конц. серной кислотой, однако в этом случае образуется большее количество изомеров чем при использовании серно-азотных смесей, и поэтому требуется тщательная очистка.

### **1) Получение нитрованием толуола в 3 стадии:**

Для синтеза берут 20г толуола. Количество нитрующей смеси состава 65% серной кислоты, 10% азотной кислоты, 25% воды определяют из условия что азотной кислоты необходимо взять на 5-7% больше теоретического (в пересчете на получение моонитротолуола). К помещенной в колбу кислотной смеси из капельной воронки приливают толуол при постоянном помешивании. Приливание ведут таким образом чтобы температура смеси поднялась до 40-45°C, время слива 30мин. Затем в течение 30 мин температуру повышают до 50°C, выдерживают при этой температуре и перемешивании еще полчаса. Смесь охлаждают и отделяют верхний слой моонитротолуола. Выход 95-97%.

Моонитротолуол, полученный на первой стадии приливают к кислотной смеси состава 75% серной кислоты, 10% азотной кислоты, 15% воды. Количество нитросмеси определяют из условия что азотной кислоты необходимо взять на 15-20% больше теоретического. В колбу наливают кислотную смесь, нагревают ее на водяной бане до 30°C и при перемешивании приливают моонитротолуол таким образом, чтобы температура к концу смешения достигла 75°C. Время слива 45мин. Т.к. теплоты реакции недостаточно для указанного повышения температуры, одновременно осторожно нагревают водяную баню. После окончания слива моонитротолуола реакционную массу в течение получаса нагревают до 95°C, выдерживают 30мин, охлаждают до комнатной температуры и выливают в 5-ти кратный объем воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход динитротолуола 93-95% по МНТ.

Динитротолуол, полученный на второй стадии добавляют к кислотной смеси состава 83% серной кислоты, 17% азотной кислоты. Количество нитросмеси определяют из условия что азотной кислоты необходимо взять на 100% больше теоретического. Смесь нагревают до 80°C и выдерживают при перемешивании до тех пор, пока температура смеси не начнет падать. Затем реакционную смесь в течение часа нагревают до 110°C и дают часовую выдержку. По окончании, смесь охлаждают до 80°C и при работающей мешалке приливают по каплям 100мл воды, для выделения тротила из отработанной кислоты. Отделение продукта проводят в делительной воронке с подогревом. Расплавленный продукт выливают в чашку и взвешивают. Добавляют трехкратное по весу кол-во горячей воды и перемешивают при 90-92°C в течение 10 мин. Промывку повторяют несколько раз. Выход 87-90% по ДНТ.

Следует отметить, что для хорошей скорости реакции на стадиях получения МНТ и ДНТ необходимо интенсивное перемешивание, т.к. нитрование идет, в основном, по поверхности производных толуола. При получении ТНТ из ДНТ на скорость реакции перемешивание влияет мало.

Очистка: Тротил полученный в результате нитрования содержит примеси в кол-ве более 5% (нессим. тринитротолуолы, динитротолуолы, продукты окисления и др.), которые придают продукту маслянистость. Используются следующие виды очистки:

Перекристаллизация из спирта: В колбу с обратным холодильником загружают тротил и взятую в 3-5 кратном избытке смесь 95% спирта и 5% толуола. Смесь нагревают в водяной бане и кипятят до полного растворения тротила. Раствор фильтруют (если в нем есть мех. примеси) и медленно охлаждают до комнатной температуре при перемешивании. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают, дважды промывают небольшим кол-вом спирта и сушат.

Перекристаллизация из 63% азотной кислоты: 1 ч тротила смешивают с 3 ч 63% азотной кислоты, нагревают суспензию до 65-70°C и при перемешивании выдерживают до полного растворения. Затем дают массе в течение получаса охладиться до 23-30°C. Кристаллы отфильтровывают, 2 раза промывают 63% азотной кислотой и холодной водой до нейтральной реакции на лакмус.

Очистка расплавленного тротила сульфитом натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ : В колбу помещают тротил (отмытый от кислот) и воду в соотношении 1:2 по весу, нагревают до 78-79°C и приливают 10% р-р сульфита натрия (0.1 моля на моль тротила) Время слива раствора сульфита 5-7мин. Затем выдержка 15мин при 78-79°C. Тротил отделяют от маточника, помещают снова в воронку и промывают при интенсивном перемешивании 3-мя порциями воды с температурой 79-80°C, 80-85°C и 85-90°C. Продукт сушат. Выход около 85% от исходного.

**2) Получение тринитротолуола в одной емкости из 70% азотной кислоты:** К 3820 г 70% азотной кислоты постепенно в течение 2 часов добавляют 8404г 98% серной кислоты. Затем 1910 мл нитросмеси наливают в отдельную емкость и эту емкость помещают в миску с холодной водой. Когда смесь охладится до 10-15°C, медленно добавляют 920г толуола в течение 4 часов при постоянном помешивании и удерживании указанной температуры. Продолжают перемешивание еще 2 часа. Затем добавляют оставшуюся кислоту и нагревают до 70°C и выдерживают при этой температуре и постоянном помешивании 2 часа. Подогревают еще до 80°C и выдерживают еще 2 часа, смеси дают остыть до комнатной температуры и выливают в 5л холодной воды. Осадок отфильтровывают, промывают 2л холодной воды и отжимают. Для очистки помещают 1.6кг 70% серной кислоты в стакан и добавляют тринитротолуол. Смесь перемешивают 2 часа при комнатной температуре, отфильтровывают тринитротолуол, промывают его 2л холодной воды и сушат.

**3) Получение тринитротолуола без использования серной кислоты:** 920г толуола, смешивают с 2700г 99% азотной кислоты и 3000г бензина, смесь помещают в колбу с обратным холодильником, полость холодильника заполнена снизу кусочками битого стекла, а сверху безводным сульфатом натрия. Смесь нагревают до 80°C (не допуская перегрева выше 85°C). Приблизительно через 3 часа нижний слой азотной кислоты исчезнет нагрев прекращают и дают смеси остыть до комнатной температуры. Затем добавляют 3000мл горячей воды и перемешивают в течение 2 часов. Выпавший в осадок тринитротолуол отфильтровывают, декантируют верхний слой бензина и испаряют его до 20% от первоначального объема. Смесь охлаждают, отфильтровывают тротил, объединяют его с первой порцией тротила, промывают 2л хол. воды и сушат. Очистка как и в методе 2). Метод основан на способности бензина образовывать с водой азеотропную смесь.

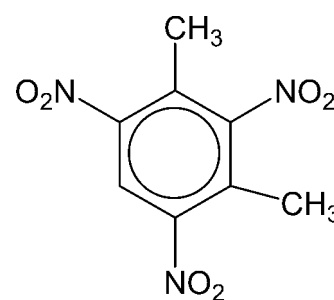
Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 1 – Pergamon Press. Oxford. 1964- P. 265-393
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 9 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1980. T235-T298.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p339
4. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
5. Jared B. Ledgard. The Preparatory manual of explosives. Washington. Second Edition p180-185
6. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 506.
7. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 552
8. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 75

### 3.5 2,4,6- Тринитроксил, ксилит, ксилит, TNX

Желтоватое кристаллическое вещество почти нерастворимое в воде, спирте, растворимое в ацетоне, бензоле, толуоле (0.5г на 100г растворителя при комнатной температуре, 20.5г на 100г при температуре кипения), хлороформе,  $\text{HNO}_3$  и т.п. Как и тротил, со спиртовыми р-рами щелочей образует окрашенные соединения, по чувствительности близкие к азиду свинца. В отличие от тротила не реагирует с газообразным аммиаком. Чувствителен к огню (легко загорается). По свойствам и чувствительности близок к тротилу, чуть больше чувств. к удару, но менее восприимчив к детонации и уступает ему по мощности. Предельный инициирующий заряд гремучей ртути для прессованного ксилита 0.62г, тогда как для тротила 0.38г. При нагревании до 100°C начинает возгоняться и при 150-170°C может быть очищен сублимацией. Теплота образования -82.1кДж/кг, энтальпия образования -101.7кДж/кг. Теплота взрыва 4.06 МДж/кг, по др. данным 3.66 МДж/кг.  $t$  пл. ок. 182°C,  $t$  всп. 330°C, скорость детонации 6600 м/с при плотн. 1.51 г/см<sup>3</sup>, плотность 1.604 г/см<sup>3</sup>. Бризантность по Гессу 10-12 мм (тротил в этих условиях 12.5мм) песочная проба 40.3г (тротил -48г, гексоген – 59г). Фугасность 270 мл. Объем продуктов взрыва 700л/кг.

Впервые был получен в 1860г (Bussenlus, Eisenstuck), чистый образец был получен в 1867г. Использовался в 1 и 2 мир. войнах вместе с тротилом для снаряжения боеприпасов, для производства промышленных ВВ типа аммонитов. Небольшие добавки ксилита придают литому тротилу мелкокристаллическую структуру, что делает его более восприимчивым к первичным средствам инициирования. Тротил с порядка 5% ксилита назывался "сплав Л", имеет плотность 1.54-1.56 г/см<sup>3</sup> и температуру затвердевания 74°C, использовался для снаряжения противотанковых мин и взрывных работ во время 2 мир. войны. В настоящее время ксилит имеет второстепенное значение, но в военное время может частично заменять



тротил. Ксилил получают двухстадийным нитрованием мета - ксилола  $C_6H_4(CH_3)_2$  (нитруется значительно легче толуола). Во время 1 мир. войны был разработан метод нитрования в 1 стадию.

Не очищенный от изомеров и динитропроизводных тринитроксилол содержит т.н. "ксилиловое масло", которое отделяют от тринитроксилола промывкой горячей водой на центрифуге. Оставшееся масло экстрагируют ксилолом. Применялся ксилиловое масло при пр-ве пороха и динамитов.

### 1) Получение в одну стадию:

Готовят кислотную смесь состава 79% серной кислоты, 18% азотной кислоты и 3% воды. Кол-во азотной кислоты берется в 45% избытке от теории (в пересчете на тринитроксилол). К кислотной смеси при 35°C постепенно приливают мета-ксиллол. По окончании слива делают выдержку в 1 час при 105°C. Ксилил отжимают от отработанной кислоты на вакуум-воронке и промывают водой. Полученный продукт имеет  $t$  затвердевания ок. 163-165°C и имеет худшее качество чем полученный в 2 стадии. Выход 75%.

### 2) Получение в 2 стадии:

Для синтеза берут 20г ксилола. Кол-во кислотной смеси состава 65% серной кислоты, 20% азотной и 15% воды рассчитывают с учетом необходимости иметь избыток азотной кислоты 10-15%. К нагретому до 25°C ксилолу в течение 1.5 часов при перемешивании приливают кислотную смесь таким образом, чтобы температура к концу слива поднялась до 40°C. Затем реакцию смесь в течение часа нагревают до 95°C и выдерживают 1 час. Охлажденную до 50°C массу выливают в делительную воронку, и отделяют динитроксилол ( $T$  пл. ок. 32°C). Выход около 85%.

Динитроксилол, полученный на первой стадии помещают в нитрационную колбу, нагревают до 60°C и при перемешивании в течение 1 часа приливают кислотную смесь (85% серной кислоты, 15% азотной кислоты. Азотная кислота берется в 80-90% избытке от теоретически необходимого). Приливают таким образом, чтобы в конце слива температура поднялась до 70°C. Затем в течение часа смесь нагревают до 110°C, выдерживают полчаса, поднимают температуру до 120°C и выдерживают 1.5 часа. Выпавший при охлаждении нитромассы тринитроксилол отделяют на стеклянном фильтре. Затем в колбу помещают тринитроксилол, добавляют трехкратное по весу кол-во холодной воды, перемешивают 10мин, сливают воду, повторяют еще один раз с холодной водой, 2-3 раза с горячей водой (85°C) и в конце еще один раз с холодной.

Очистка тринитроксилола: в колбу помещают 1 часть тринитроксилола, 1 часть ксилола и 3 ч. воды. Перемешивают при комнатной температуре 20-30 мин. Отфильтровывают кристаллы и промывают холодной водой. Сушат. Тринитроксилол из маточного раствора отделяют, отгоняя ксилол с паром. Выход около 80%.

Литература:

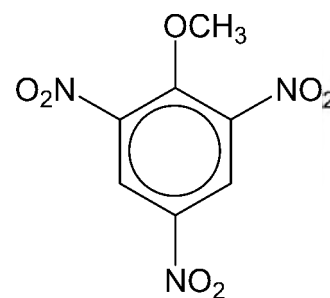
1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 1 – Pergamon Press. Oxford. 1964- P. 404-413
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972. D1324-D1325.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p359
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 567.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 550

### 3.6 2,4,6-Тринитроанизол, тринол, нитролит, метилпикрат

Желтое кристаллическое вещество почти нерастворимое в воде (при 15°C – 0.02 г /100 г воды, при 50°C – 0.137 г /100 г воды), растворимое в 96% спирте (2.31г на 100г при 15°C, 17.8г на 100г при 50°C), метаноле (5.24г на 100г при 15°C, 27.65г на 100г при 50°C), очень хорошо растворим в бензоле, толуоле, хлороформе, ацетоне и т.п. Гигроскопичен. Разлагается водой и щелочами при нагревании до ТНФ и пикратов соответственно. Неустойчив на свету. Чувствителен к огню (легко загорается). Со многими ВВ образует легкоплавкие эвтектики. Немного менее чувствителен к удару чем тротил. Гигроскопичен, при хранении на влажном воздухе медленно превращается в ТНФ. В сухом виде не реагирует с металлами. Очень токсичен, на коже вызывает ожоги и язвы.  $t$  пл. ок. 68°C, однако в плавленном виде недостаточно прочен и легко крошится.  $t$  кип. ок. 165°C с разл.  $t$  исп. ок. 285°C. Теплота образования -131ккал/кг, энтальпия образования -150.6 ккал/кг, теплота взрыва 3.66кДж/кг. Скорость детонации до 7640 м/с. при 1.6 г/см<sup>3</sup>, плотность 1.708 г/см<sup>3</sup>. Плотность литого 1.4 г/см<sup>3</sup>. Объем продуктов взрыва ок 740, по др. данным 675 л/кг. Фугасность 295-315 мл. Бризантность по Касту (обжатие медных столбиков). ТНА – 3.6мм, тротил - 3.6мм, тринитрофенол – 4.1мм, тетрил -4.2мм. Песочная проба – 43г песка (тротил -43г).

Впервые был получен в 1849г (Cahours) прямым нитрованием анизола азотной кислотой.

Использовался во время 1 и 2 мировой войны как литевая основа в смесях с аммиачной селитрой, гексилем, тротилом, ТНФ и т.п, (редко – в чистом виде) для снаряжения мин, ручных гранат, авиабомб,



торпед. Напр. смесь 50% ТНА, 35%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 15% гексоген использовалась немцами в боеголовках ракет, в чистом виде – в крупнокалиберных снарядах. Во время 2 мир. войны активно использовался в Японии. В настоящее время промышленного значения не имеет. Получают обработкой метиловым спиртом динитрохлорбензола в присутствии 30% р-ра NaOH при 60°C в течение 2- 4 часов в зависимости от метода внесения, и последующим нитрованием динитроанизола до тринитроанизола нитрующей смесью. В лабораторных условиях может быть получен действием на пикрилхлорид метилатом натрия в метиловом спирте в течение 1-2 часов. Затем осадок фильтруют, к фильтрату добавляют воду и конц. соляную кислоту. Известен метод получения тринитроанизола прямым действием на анизол нитрующей смесью состава 37%  $\text{HNO}_3$  плотностью 1.52 г/см<sup>3</sup> и 63%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  плотностью 1.84 г/см<sup>3</sup> при -5-0°C, затем температуру осторожно поднимают до 65-70°C и выдерживают 20 мин. Следует отметить что нитрование протекает очень энергично, описан даже взрыв смеси стоявшей на холоде. Динитроанизол использовался в качестве пластификатора некоторых бездымных порохов, в настоящее время с добавкой метил-р-нитроанилина как литьевая основа малочувствительных ВВ.

**1) Получение из 2,4-динитрохлорбензола в 2 стадии:** В реактор загружают 800 кг метилового спирта. Десятью равными порциями добавляют 196 кг гидроксида натрия и 600 кг хлординитробензола. Добавляют попеременно гидроксид натрия и хлординитробензол, при этом удерживается температура 40-45°C. Добавление продолжается 7 часов. По наполнению аппарата повышают температуру до 50°C нагреванием "рубашки" реактора и выдерживают при этой температуре 30 минут. Затем охлаждают содержимое до 35°C (в течение 3 часов). Кристаллизовавшийся продукт отжимают на вакуумном фильтре. После отделения маточного раствора продукт четырежды промывают водой. Динитроанизол сушат и отправляют на нитрование. Выход динитроанизола достигает 550 кг или 95% от теории.

**НИТРОВАНИЕ ДИНИТРОАНИЗОЛА В ТРИНИТРОАНИЗОЛ.** Нитратор обычной конструкции - без змеевика, с рубашкой для нагрева или охлаждения. В него загружают 3200 кг смеси кислот следующего состава:  $\text{HNO}_3$  - 17%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 77%,  $\text{H}_2\text{O}$  - 6%. Смесь готовится обновлением отработанной кислоты.

В нитратор вручную вносят 550 кг динитроанизола. Температура медленно повышается до 50-55°C, и при ней добавляют динитроанизол. Затем содержимое нитратора нагревается до 60-68°C, и выдерживается при этой температуре 30 минут. Затем следует охлаждение до 35°C, которое продолжается 4 часа. Содержимое нитратора спускают на фильтр, и кислота отделяется от тринитроанизола. Отработанная кислота "оживляется" азотной кислотой (плотность 1,50 г/см<sup>3</sup>) и снова используется для нитрования. Продукт пятикратно промывают водой и сушат. Получают 615-620 кг тринитроанизола, т.е. 93% от теории.

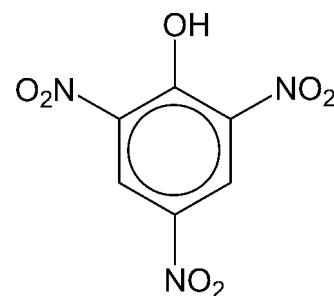
**РАФИНИРОВАНИЕ ТРИНИТРОАНИЗОЛА.** Сначала тринитроанизол очищают растворением в метиловом спирте. Продукт выделяют выливанием фильтрованного раствора в воду. По более простому способу тринитроанизол перемешивают с теплой водой, эта вода отстаивается и к расплавленному продукту при перемешивании приливается холодная вода. Таким способом получают гранулы тринитроанизола, которые отделяют от воды на фильтре.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 1 – Pergamon Press. Oxford. 1964- P. 545-547
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960. A450-A453.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p349
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 509.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 537

### 3.7 2,4,6-Тринитрофенол, пикриновая кислота, мелинит, лиддит, шимоза, ТНФ

Светло-желтое кристаллическое вещество горького вкуса, плохо растворимое в воде (при 20°C – 1.1 г /100 г воды, при 100°C – 6.75 г /100 г воды), растворимое в ацетоне (при 25°C – 43 г /100 г, при содержании 20% воды – 87.8 г /100 г), эфире, конц. серной к-те (для 97.4% 7.53 г /100 г при 18°C, 24.02г /100 г при 80°C), 80% спирте (при 25°C – 13.8 г /100г), в конц. азотной кислоте на холоде и т.п. Слабогигроскопичен. ТНФ и ее водные растворы окрашивают кожу и ткани животного происхождения в желтый цвет, поэтому раньше находил применение в качестве красителя. Перекристаллизованный из серной кислоты представляет собой бесцветные кристаллы. При кипячении с конц азотной кислотой и с конц. щелочами разлагается. При нагревании с водными гипохлоритами или с хлором, образует хлорпикрин. Мин. инициирующий заряд азида свинца – 0.24г. Чувствительность к удару – 80 см, для тех же условий тротил – 100 см (по Касту – груз 2 кг.) По стандартной пробе для h=25 см и грузе 10 кг 25% (тротил 4-8%). 12tool для груза 2.5кг(50%) 73см. Очень устойчив на свету. При поджигании горит медленно коптящим пламенем,



при соприкосновении горячей пов-ти с металлами, известью и т.п. происходит детонация всей массы. Теплота взрыва 4.40 МДж/кг (830ккал/кг при 0.9г/см<sup>3</sup>, 1010ккал/кг при 1.7г/см<sup>3</sup>). Теплота образования -51.7 ккал/моль, энтальпия образования -259.3ккал/кг. Довольно стоек к нагреванию. *t* пл. 122.5°C (при 124°C плотн. жидкого - 1.58 г/см<sup>3</sup>). Начинает заметно разлагаться при 160°C. *t* всп. ок. 300°C, скорость детонации 7350 м/с и 7480 м/с при плотн. 1.6 г/см<sup>3</sup> и 1.77 г/см<sup>3</sup> соответственно. Плотность монокристаллического ТНФ - 1.813 г/см<sup>3</sup>, литого 1.61-1.67 г/см<sup>3</sup>. Объем продуктов взрыва около 730 л/кг. Бризантность по Гессу 16-17 мм (Как у тротила), по Касту 4.1мм (тротил 3.6мм, тетрил 4.2мм, нитроглицерин 4.6мм) песочная проба 103-110% от тротила. Фугасность 315 мл. С металлами, их щелочами и аммиаком образует взрывчатые соли ярко – желтого или красного цвета – пикраты, большинство – кристаллогидраты, теряющие воду при длительной сушке при 100°C. С некоторыми углеводородами и ВВ – кристаллические комплексы (напр. с динитронафталином).

Впервые была получена еще в 1771г Вульфом (Woulff) нитрованием индиго. В 1847г была получена нитрованием фенола. Долгое время применялась в качестве желтого красителя для шерсти и шелка. В 1873г была открыта способность ТНФ взрываться от капсюля-детонатора. И с 1886г она начала использоваться во Франции для заливки снарядов. В России производство началось в 1894г.

В 1 мир. войну ТНФ широко применялся для снаряжения разл. боеприпасов и детонаторов в чистом виде и в сплавах с другими ВВ (с динитронафталином т.н. "русская смесь" или тринитрокрезол – "крезолит"). Во 2 мир. войне применялась в меньших масштабах (гл. обр. в минах и авиабомбах) из-за возможности образования чувствительных солей\* при взаимодействии ТНФ с металлом корпуса боеприпаса, а также, повышенной токсичности. Литьевая смесь пикриновой кислоты с 10-12% монокристаллического ТНФ (Тримонит) использовалась англичанами для заливки снарядов и бомб вместо тротила. Мелинитовые шашки использовались для проведения взрывных работ. В настоящее время имеет второстепенное значение и в качестве ВВ не применяется, однако в военное время значение ТНФ может возрасти. Целесообразно применение в специальных неметаллических контейнерах, вставляемых в корпус боеприпаса незадолго до использования. Несовместима с нитроцеллюлозой, нитроглицерином и аммиачной селитрой из-за сильных кислотных свойств. Ядовита. По токсичности превосходит тротил, ксилит и т.п., но уступает динитробензолу. Современный промышленный процесс предусматривает сульфирование фенола с помощью 20% олеума, и нитрование продукта меланжем или конц. азотной кислотой.

**1) Получение в лаборатории:** 10 г. Фенола\*\* осторожно расплавляют в водяной бане и медленно добавляют 20 г. концентрированной серной кислоты. Смесь медленно нагревают до 95°C, через час выдержки охлаждают до 50°C, медленно и малыми порциями добавляют при постоянном помешивании 12 мл. 98% азотной кислоты. При нитровании смесь разогревается, когда признаки реакции исчезнут, добавляют еще 8 мл. азотной кислоты и нагревают до 95°C. После того как ТНФ сформируется, смесь выливают в стакан с водой, охлаждают до 0°C, жидкую фазу сливают. Полученный ТНФ тщательно промывают водой и перекристаллизовывают из ацетона или кипящей воды.

**2) Старый пром. метод (1916-1918г) с использованием разбавленной азотной кислоты и нитрата натрия:**

К 1 ч расплавленного фенола при 80°C добавляют 5ч 98% серной кислоты. Смесь осторожно нагревают до 80-100°C и выдерживают при этой температуре 4 часа. (При температуре 125-130°C сульфирование занимает 2 часа). Затем смесь, содержащую дисульфифенол охлаждают.

В нитратор заливают 141кг 44% азотной кислоты (плотн. 1.28г/см<sup>3</sup>) и добавляют 91кг нитрата натрия. Потом в течение 85-90мин при перемешивании добавляют 172кг смеси, содержащей дисульфифенол. Дисульфифенол разделен на 7 частей и каждую часть добавляют в равные промежутки времени с повышением температуры: 1-ая – при 26-30°C, 2-ая – при 62-70°C, 3-ья – при 88-89°C, 4-ая – при 96-97°C, 5-ая – при 106-107°C, 6-ая – при 111-113°C, 7-ая – при 113-115°C. Затем делают выдержку 15-10мин при 115°C. Тринитрофенол отделяют и промывают холодной дистиллированной водой несколько раз.

**3) Получение в лаборатории с использованием 20% олеума:**

К 94 ч. фенола при 40°C при помешивании медленно прибавляют 400 частей 20% олеума. Слив производят в течение часа, температуру медленно повышают до 100°C и выдерживают час. Смесь охлаждают до 50°C, и не давая подняться температуре разбавляют ее 200ч. 95% серной кислоты. При температуре ниже 50°C в течение получаса приливают 80ч 80% азотной кислоты (плотн. 1.46г/см<sup>3</sup>) к концу слива повышая температуру до 60°C, затем в течение получаса при 60-80°C еще 80 частей и в конце также в течение получаса 100ч кислоты при температуре выше 80-100°C. Вместо 80% азотной кислоты можно использовать меланж. По окончании слива азотной кислоты нитромассу перемешивают 1 час при 100°C, а затем охлаждают до комнатной температуры. Кристаллы тринитрофенола отфильтровывают от отработанной кислоты, промывают ледяной водой до исчезновения в промывной воде серной кислоты (по пробе хлорнокислого бария). Высушивают в течение 4 часов при 100°C. Следует отметить, что в конце слива азотной кислоты идут значительные окислительные процессы, сопровождающиеся обильным выделением окислов азота. В результате чего смесь загустевает и пенится. Для сбивания пены необходимо энергичное перемешивание.

#### 4) Получение в лаборатории из динитрохлорбензола (этот метод также используется в промышленности)

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают 90г 7% р-ра гидроксида натрия. Нагревают до 70°C и при интенсивном помешивании в течение 30мин присыпают 15г 2,4-динитрохлорбензола. Температуру поднимают до 95-100°C. После получасовой выдержки температуру понижают до 40-50°C, прибавляют 15г 30% серной кислоты и охлаждают до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают 3-4 раза по 20мл ледяной воды и сушат. К суспензии 20г полученного 2,4-динитрофенола в 60г 80% серной кислоте при 50°C в течение 30 мин при энергичном помешивании приливают кислотную смесь состава 68% серной, 30% азотной кислоты и 2% воды. Количество нитросмеси берут из расчета, что необходим 75% избыток азотной кислоты по сравнению с теоретическим. Смесь нагревают до 100°C и выдерживают 1 час при этой температуре. Из охлажденной до комнатной температуры суспензии отфильтровывают тринитрофенол, промывают ледяной водой и сушат. Выход ок. 80%.

#### 5) Получение 2,4-динитрофенола из бензола с использованием катализатора – нитрата ртути.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой помещают 13г нитрата ртути, 0.1г нитрита натрия и 180г 50-55% азотной кислоты. К полученной смеси при 45-50°C в течение 30мин приливают из капельной воронки 10г бензола. Смесь выдерживают 2.5 часа при 50°C, охлаждают до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на пористом стеклянном фильтре, промывают 2 раза по 20 мл 50-55% азотной кислоты и 2 раза по 20мл ледяной воды. Сушат. Выход 40-50%. Нитрование 2,4-динитрофенола до тринитрофенола проводят методом, описанным в 4).

**6) Получение из салициловой кислоты:** К 1г салициловой кислоты\*\*\* осторожно добавляют 10 мл. концентрированной азотной кислоты, смесь перемешивают 20 мин. При этом выделяется желтый осадок – 5-нитросалициловая к-та, а затем добавляют еще 10 мл. концентрированной азотной кислоты. Смесь кипятят в течение 10 мин., осадок при этом исчезает. Смесь выливают в 4-х кратный объем воды. Очистка аналогично 1).

**7) Получение нитрованием фенола азотной кислотой в спирте:** К смеси 100 частей азотной кислоты уд. в. 1,4 и 30 частей этилового спирта прибавляют при хорошем перемешивании 20 частей фенола. Вместо этилового спирта можно взять метиловый спирт или глицерин. Затем реакцию смесь выливают в горячую воду. По охлаждению выделяется кристаллическая пикриновая кислота. Выход 95% от теории (из расчета на безводный фенол). Следует отметить, что метод небезопасен, нитрование протекает энергично, с выделением большого количества окислов азота.

#### \* - Пикраты

Несколько менее мощные ВВ чем тротил или пикриновая кислота. Плотность 1.7 – 2.8 г/см<sup>3</sup>, наиболее чувствительны П. свинца (по свойствам близок к ТНРС - см. 2.4) и П. железа. Безводный пикрат свинца раньше использовался как ИВВ в ударных составах, а также в электрозапалах в смеси с хроматом свинца. Наименее чувствительными из пикратов являются соли аммония и натрия.

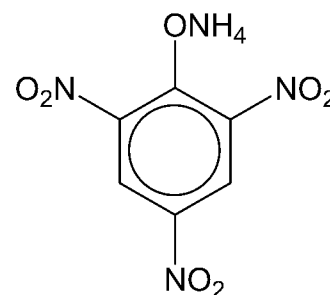
Табл. 21 Чувствительность некоторых пикратов к удару

Пикрат	t всп°C	Чувствительность к удару* см.
Аммония	290	>100
Натрия	360	80
Меди	310	7
Железа	300	7
Свинца	260	5
Азид свинца	330	4

\* - Определена по высоте, падая с которой груз массой 2 кг. вызовет взрыв с 50% вероятностью.

#### Пикрат аммония (explosive D)

Впервые был получен в 1841г. (Marchand). Вскоре начал использоваться в смесях для замены пороха. Применялся гл. обр. в смеси с аммиачной селитрой (громобой или состав Чельцова) для взрывных работ. В чистом виде и в смеси с тротилом (Пикратол) для снаряжения боеприпасов (гл. обр. авиабомб, бронебойных снарядов и боеголовок ракет), изготовления смесового ракетного топлива. Во время 2-ой мир. войны использовался гл. обр. американцами. В настоящее время находит ограниченное применение в качестве компонента некоторых смесевых ракетных топлив.



Сущ. в 2 х формах (желтая и красная) почти идентичных по св-вам. Красная форма образуется в первую очередь, а затем, под действием паров воды, перекристаллизации или хранения получается желтая форма. При нагревании до 150°C красная форма переходит в желтую. Растворим в воде (при 20°C – 1.1 г /100 г воды, при 100°C – 74.8 г /100 г воды), спирте, ацетоне. Гигроскопичен. В течении месяца поглощает более 5% воды, во влажном состоянии с металлами может образовывать чувствительные пикраты, поэтому в боеприпасах обычно изолируют от металла с помощью кислотоустойчивой краски. Чувствительность к удару (12tool 2.5кг) H50= 136см, тротил – 148см. Менее восприимчив к детонации чем тротил. Плотность 1.717 г/см<sup>3</sup>. Начинает разлагаться при 220°C с выделением аммиака. При поджигании медленно горит выделяя плотный черный дым. **t** пл. 265 - 270°C, **t** всп. ок 320°C. Теплота взрыва 3.36 МДж/кг, Теплота образования -94 ккал/моль. Энтальпия образования -375.4ккал/кг. Скорость детонации - 7150 м/с при 1.63 г/см<sup>3</sup>. Объем продуктов взрыва 680 л/кг. Фугасность ок 330 мл (по другим данным 280 мл). Мин. инициирующий заряд гремучей ртути для детонации 0.4г пикрата аммония 0.85г (тротил в этих условиях 0.26г) Бризантность: песочная проба 37.5-39.5г песка (тротил 48г, гексоген 59г), однако тест на образование осколков дает количество осколков почти такое же как и тротил. Получают насыщением водного раствора тринитрофенола аммиаком.

\*\* - Фенол **C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OH)** – бесцветные кристаллы с характерным запахом. Растворим в спирте, ацетоне, хлороформе, ограниченно в воде. **t** пл. 41°C, **t** кип. 181°C. Токсичен. На коже вызывает ожоги.

\*\*\* - (может быть получена гидролизом ацетилсалициловой кислоты - аспирина или упариванием т.н. салицилового спирта, а также обработкой кислотами салицилата натрия)

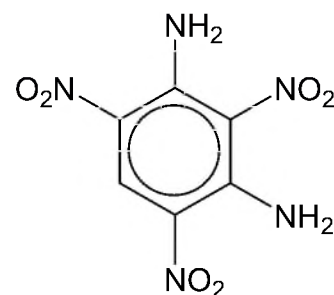
#### Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 1 – Pergamon Press. Oxford. 1964- P. 472-522
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 8 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1978. P285-P295.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p256
4. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
5. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 360,363.
6. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 554
7. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 100-111.
8. И. Губен. Методы органической химии. Том IV, выпуск 1, книга 1, М 1949, с. 284

### 3.8 1,3-Диамино-2,4,6-тринитробензол, тринитрофенилендиамин, ДАТВ, ДАТБ.

Желтое кристаллическое вещество почти нерастворимое в воде, бензоле, спирте, раств. в уксусном ангидриде и нитробензоле, в ДМСО (2.2% при 25°C, 8.8% при 60°C, 19% при 98°C), в ДМФА (2.5% при 25°C, 5.2% при 60°C, 14% при 98°C) слегка растворим в ледяной уксусной кислоте. С ароматическими углеводородами, ароматическими аминами и хинолином образует комплексы с переносом заряда. **t** пл. 289°C с разложением по другим данным **t** пл. 286-301°C с разложением. Выше 216°C переходит в кристаллическую форму с меньшей плотностью (1.815 г/см<sup>3</sup>), что во многих случаях может ограничить температуру применения. **t** всп. ок. 340°C. Стабильность в вакууме – менее 0.03 куб. см газа за 48ч при 120°C навеска 1г. Скорость детонации 7520 м/с при плотн. 1.79 г/см<sup>3</sup>. Давление на фронте дет волн 25.9ГПа. Теплота взрыва (эксперимент, вода - пар) 3.81 МДж/кг (680ккал/кг при 0.57г/см<sup>3</sup>, 930ккал/кг при 1.5г/см<sup>3</sup>). Теплота образования -23.4 ккал/моль. Бризантность по Гессу 16-17 мм, Plate Dent Test 120% от тротила. Малочувствителен к механическим и тепловым воздействиям (меньше чем тротил). Чувствительность к удару 250см (гексоген 25см). Критический диаметр составляет 6 мм для плотности 1.78-1.8 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.837 г/см<sup>3</sup>.

Впервые получен в 1884г (Noelting & Collin), интерес как к термостойкому ВВ был проявлен после 2 мир. войны. Применяется как флегматизатор октогена в термостойких ВВ, термостойкое ВВ для буровзрывных работ, ВВ для снаряжения боеголовок высокоскоростных ракет (в смеси с полимерами). По взрывчатым свойствам и применению аналогичен триаминотринитробензолу, но менее термостоек. Используется также в специальных пластичных ВВ, для взрывных работ в высокотемпературной среде, в качестве баллистического модификатора некоторых порохов и в космической технике. Получают нитрованием



нитрующей смесью, содержащей олеум, 1,3-дихлорбензола до дихлортринитробензола, который затем обрабатывают аммиаком в спиртовом растворе или в бензоле.

#### **1) Получение из тринитрорезорцина (стифниновой кислоты):**

В трехгорлую колбу оборудованную мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром помещают 12.8г тринитрорезорцина и 81.5г хлорокиси фосфора. Затем из капельной воронки при 20°C и перемешивании к полученной суспензии приливают 4г пиридина (пиридин и хлорокись фосфора должны быть свежеперегнанными). Реакционную массу нагревают на водяной бане до 95°C и выдерживают при этой температуре 1 час. После охлаждения смесь выливают в 400г льда при перемешивании (до исчезновения 2-х слоев). Осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции. Затем к полученному дихлортринитробензолу добавляют метанол, нагревают на водяной бане и пропускают аммиак аналогично 5).

#### **2) Получение из 1,3-диметоксибензола:**

К 4200мл 95% серной кислоты при перемешивании быстро добавили 735г 1,3-диметоксибензола. Температуру подняли до 90-100°C на паровой бане и выдерживают при этой температуре 30мин. Раствор сначала становится зеленым а потом формируется серый осадок. Затем температуру понижают до 5-10°C и в течение 2.5 часов с помощью капельной воронки приливают 2800мл 70% азотной кислоты, добавление кислоты должно быть таким медленным, чтобы температура не поднималась выше 30°C. Реакция при этом сильно экзотермическая, смесь становится красно-коричневой и полупродукт выделяется частично в виде пены. Затем быстро добавили еще 1400мл азотной кислоты и перемешивали в течение 15мин. Смесь вылили в большое кол-во льда. После таяния всего льда смесь отфильтровали. После сушки выход 1,3-диметокси-2,4,6-тринитробензола составил 87%.

25мл абсолютного метанола охладили до 7°C и пропускали через него аммиак до насыщения. 10г 1,3-диметокси-2,4,6-тринитробензола растворили в 50мл теплого бензола, раствор охладили до комнатной температуры и по каплям добавляли к аммиачному раствору в течение 10мин при охлаждении (температура не должна быть выше 13°C). Смесь перемешивали и охлаждали еще 10мин, а затем отфильтровали желтый осадок и промыли его спиртом. Выход ДАТБ 96% от теории.

Аминирование можно также провести следующим способом:

5г 1,3-диметокси-2,4,6-тринитробензола в смеси 50мл абсолютного этанола и 30мл бензола быстро прилили к раствору 10г ацетата аммония в 50мл этанола и 10мл бензола. Смесь нагревали 15мин на паровой бане, охладили до 50°C, отфильтровали осадок, промыли его этанолом и эфиром. Выход ДАТБ 86% от теории.

#### **3) Получение диаминотринитробензола из пикрамида (тринитроанилина) и О-метилгидроксиламина гидрохлорида:**

10мл ДМСО добавили при энергичном перемешивании к 0.477г пикрамида, 0.709г О-метилгидроксиламина гидрохлорида (Внимание! Сильный канцероген и мутаген) и натрия метоксида (1.27г). Темно-коричневую суспензию перемешивали при комнатной температуре 2 часа, затем смесь вылили в 200мл 0.12Н соляной кислоты. Осадок отфильтровали, промыли водой и высушили. Выход 89%.

#### **4) Получение из тринитро-*m*-анизида или тринитро –*m*-фенетида в лаборатории:**

10 г тонко измельченного тринитро-*m*-анизида или тринитро –*m*-фенетида залили 80 мл конц р-ра аммиака и оставили на 24 часа при комнатной температуре. Промыли водой и прокипятили в спирте для удаления непрореагировавших компонентов. *t* пл. продукта 285°C, может быть повышена перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты.

#### **5) Получение диаминотринитробензола из *m*-нитроанилина**

В трехгорлую колбу оборудованную мешалкой и термометром помещают 300г серной кислоты конц. более 95% и при перемешивании и периодическом охлаждении добавляют порциями 10г *m*-нитроанилина, так, чтобы к концу смешения температура в колбе была около 50°C. После получасовой выдержки при этой температуре начинают приливать из капельной воронки 23-25г 96-99% азотной кислоты, поддерживая температуру в колбе с помощью охлаждающей водяной бани в интервале 50-55°C. По окончании слива образовавшуюся суспензию перемешивают 1.5 часа при 55°C, затем охлаждают и отфильтровывают осадок на стеклянном фильтре и отжимают его от отработанной кислоты. В колбу наливают 150-200мл холодной воды и при энергичном перемешивании добавляют порциями кислый продукт с фильтра, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 25°C. Затем осадок отфильтровывают и промывают на фильтре холодной водой до нейтральной реакции. Полученный таким образом тетранитроанилин\* сушат в эксикаторе над окисью фосфора или в вакууме при комнатной температуре. Выход около 75%.

В колбу, оборудованную мешалкой и обратным холодильником помещают 100мл метанола и 10г сухого тетранитроанилина. Смесь кипятят при помешивании на водяной бане до полного растворения (20-30мин), затем медленно охлаждают до 15°C и отфильтровывают выпавшие желтые кристаллы тринитроаминоанизола (выход 75%).

Осадок с фильтра переносят в колбу, смешивают с 40-50мл метанола и пропускают при перемешивании в течение часа газообразный аммиак, поддерживая при помощи водяной бани температуру 50°C. Затем

содержимое колбы охлаждают. Осадок ДАТБ отфильтровывают, промывают метанолом и сушат. Выход в пересчете на тетранитроанилин около 70%.

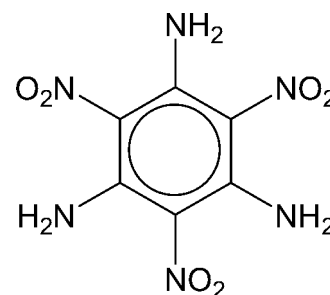
**\*-Тетранитроанилин:** Бесцветное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде, теплой водой гидролизует до тринитроаминофенола. Растворим в ацетоне (7.5г на 100г растворителя при 25°C, 15г при 56°C) нитробензоле, нитроксилале, плохо растворим в метаноле, толуоле и бензоле. Реагирует с воспламенением с аминами. *t* пл. 217°C. *t* исп. 232°C. По чувствительности к удару аналогичен тетрилу. Объем продуктов взрыва (вода - жидкость) 827л/кг. Фугасность 430мл. Баллистический маятник: 1056 (тетрил 951, тротил 719) Плотность 1.867 г/см<sup>3</sup>. Предлагался как альтернатива тетрилу, однако из-за плохой гидролитической стойкости широкого применения не нашел. Использовался в небольших количествах во время 2мир. войны. Может быть получен смешением м-нитроанилина со смесью нитрата калия и конц серной кислоты (1:3:36) при 70°C. После смешения компонентов массу выдерживают при 100°C. По окончании реакции смесь охлаждают до 20°C и продукт отфильтровывают. Выход 70%.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972. D1130-D1131.
2. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
3. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 213
4. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 120
5. US5569783
6. US5633406
7. US3394183

### 3.9 1,3,5-Триамино-2,4,6-тринитробензол, ТАТБ, ТАТВ

Желтые кристаллы, при хранении на солнечном или ультрафиолетовом свете меняет окраску сначала на зеленую, потом на коричневую. Нерастворим в воде, бензоле, спирте, ДМФА и др растворителях. Хорошо растворим в конц. серной и хлорсульфоновой кислоте. Легко прессуется. Молекула имеет "графитоподобную" структуру кристаллической решетки и подобные графиту механические свойства. По взрывчатым характеристикам несколько превосходит тротил. Крит. диаметр детонации 6.35 мм для 1.7 г/см<sup>3</sup> (по другим данным крит. диаметр 1.3см). Малочувствителен к механическим и тепловым воздействиям. Отличается очень низкой чувствительностью к первичным средствам инициирования, к ударно-волновому воздействию и к электрической искре. Мин. инициирующий заряд 0.3г азид свинца. Чувств. к удару более 300 см для груза 2.5 кг (для ДАТБ ок 250 см, гексоген – 25см) Обладает очень хорошей термостойкостью в пределах 260 - 290°C. При нагревании до 320°C разлагается в твердом состоянии (по другим данным хорошо очищенный плавится при 350°C и имеет *t* исп. ок. 370°C). Теплота взрыва 3.47 МДж/кг, Теплота образования -36.85 ккал/моль, по др. данным -108.7ккал/кг, энтальпия образования -129.4ккал/кг. Скорость детонации до 8000 м/с (7650 м/с при плотн. 1.8 г/см<sup>3</sup>) Давление на фронте дет. волны 27.7 ГПа при 1.87 г/см<sup>3</sup>. При 1.90 г/см<sup>3</sup> давление на фронте детонационной волны 31.5ГПа, Скорость детонации 7860 м/с. Плотность 1.93 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 175мл (Получена низкая величина гл. обр. из-за большого крит. диаметра ТАТБ). Бризантность по песочной пробе 42.9г песка (Тротил – 48г). Метательная способность по октогену 82.5% (плотн. 1.85 г/см<sup>3</sup>).



Впервые получен в 1888г (Jackson & Wing). Интерес как к термостойкому ВВ был проявлен в США в 50-х годах 20в.

Используется в качестве основного термостойкого и малочувствительного ВВ в разл. боеприпасах, гл. обр. в боеголовках высокоскоростных ракет, испытывающих при полете сильный нагрев. Например термостойкая композиция РВХ-9502, состоящая из 95%ТАТБ и 5% Kel-F имеет скорость детонации 7700 м/с и давление детонации 29ГПа при плотн. 1.89 г/см<sup>3</sup>. Крит диаметр ок. 10мм. Композиция РВХ-Х-0219, состоящая из 90%ТАТБ и 10% Kel-F 800 (Сополимер хлортрифторэтилена с винилиденфторидом) имеет скорость детонации 7530 м/с при плотн. 1.92 г/см<sup>3</sup>. Крит диаметр ок. 0.7дюйма.

Находит применение в термостойких порохах (в смеси с перхлоратом калия и связующим например состава ТАТБ - 47%, перхлорат калия - 41%, связующее - 10%, хромат свинца - 2%). Применяется также как флегматизатор октогена в термостойких ВВ, в зарядах ВВ для современных ядерных боеприпасов, термостойкое ВВ для буровзрывных работ. Достаточно дорогое ВВ, в России промышленно не производится, хотя технология производства отработана. В США производится в пром. масштабе. Получают обычно

превращением 2,4,6-трихлоранилина (получают хлорированием анилина) в трихлорбензол под действием нитрита натрия в кислом спиртовом растворе с последующим поэтапным нитрованием нитрующей смесью до тринитротрихлорбензола, который затем обрабатывают аммиаком в спиртовом растворе. Также разработана опытно-промышленная технология получения ТАТБ по схеме:  $C_6H_2(NH_2)Cl_3$  (окисление персульфатом аммония)  $\Rightarrow C_6H_2(NO)Cl_3 \Rightarrow C_6(NO_2)_3Cl_3 \Rightarrow$  ТАТБ

Получение ТАТБ по классической технологии достаточно дорого; в последнее время разработана альтернативная технология получения ТАТБ нагреванием пикрамида с 1,1,1-триметилгидразония иодидом или 4-амино-1,2,4-триазолом в присутствии ДМСО и алкоголята щелочного металла с выходом до 95%. 1,1,1-триметилгидразония иодид легко получают реакцией между метилиодидом и несимметричным диметилгидразином. В качестве источника несим. диметилгидразина предполагается использовать жидкое ракетное топливо со списанных ракет. В препаративных целях может быть получен обработкой аммиаком пентанитробензола в бензоле или метиленхлориде.

#### **1) Промышленное получение ТАТБ из трихлорбензола:**

В реактор, оборудованный обратным холодильником поместили 126 частей 30% олеума и медленно при перемешивании добавляли 17 частей нитрата натрия, поддерживая охлаждением температуру 60-70°C. После окончания добавления нитрата смесь нагрели до 100°C. К смеси добавили 5.5 частей трихлорбензола и массу быстро нагрели до 145-155°C и выдержали при этой температуре 4 часа. Затем содержимое охладили до 40°C и при перемешивании вылили в емкость с 250 частями льда, при этом выделяются окислы азота. Во избежание гидролиза температуре не дают подняться выше 40°C. Продукт отфильтровывают и промывают несколькими порциями воды до тех пор пока pH не поднимется до 6-7 и сушат при 60°C в течение 16ч.

6 частей трихлортринитробензола растворяют в 60 частях технического толуола, раствор фильтруют и добавляют 1.5ч воды. Затем через него пропускают под давлением сухой аммиак в кол-ве 2.3 части в течение 3ч, медленно повышая температуру до 145-150°C. Об окончании реакции свидетельствует резкое повышение давления аммиака. Подачу аммиака прекращают и реактор охлаждают до 60°C. Систему проветривают, и при перемешивании добавляют воду для растворения хлорида аммония. ТАТБ отделяют фильтрованием и несколько раз промывают водой. Для удаления летучих примесей обрабатывают паром и сушат при 100°C в течение 16ч. Выход в пересчете на тринитротрихлорбензол 89%. Содержание остаточного хлора в продукте около 0.2%.

#### **2) Получение из 3,5-дихлоранизола:**

35.4г дихлоранизола добавляли при перемешивании в течение 2 мин в смесь 50мл 90% азотной кислоты и 115мл 94% серной кислоты в стакане, помещенном в емкость со льдом. Через 3 мин емкость со льдом убрали и смесь нагрели от 35 до 100°C в течение 8мин. Выдержали 15 мин при 100°C, охладили до комнатной температуры и вылили в лед. Продукт отфильтровали, промыли водой и высушили. Выход дихлортринитроанизола 61.5г (98.6%).

Раствор 3.12г дихлортринитроанизола в 40мл толуола поместили в автоклав. 5.5ммоль аммиака пропускали через автоклав в течение 30мин. При этом температура поднялась до 30°C. Содержимое автоклава отфильтровали, промыли толуолом, горячей водой и ацетоном и высушили. Выход ТАТБ 96%.

#### **3) Получение из пикрамида и 1,1,1-триметилгидразония иодида (или 1,1,1-триметилгидразония хлорида)**

5.1мл 1,1-диметилгидразина растворили в 60мл тетрагидрофурана, раствор охладили с помощью емкости со льдом. Затем при перемешивании прилили 4мл метилиодида. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2часов. Осадок отделили фильтрованием. После перекристаллизации из этанола получили 11.6г (86%) 1,1,1-триметилгидразония иодида

1г пикрамида и 3.54г 1,1,1-триметилгидразония иодида растворили в 34мл сухого ДМСО (или ДМФА). К смеси добавили 1.89г натрия метоксида и при перемешивании оставили смесь на 16ч в сухой атмосфере. Затем смесь вылили в ледяную воду и раствор подкислили до pH 4 соляной кислотой. Осадок отфильтровали, промыли водой и ацетоном. Выход ТАТБ 95%.

#### **4) Получение из пикрамида и 4-амино-1,2,4-триазола (АТА)**

1.19г натрия метоксида добавили к раствору 0.228г пикрамида и 0.841г АТА в 15мл ДМСО. Красно-оранжевую суспензию перемешивали 3часа а затем вылили в разбавленную соляную кислоту. Осадок отфильтровали, промыли водой и высушили. Выход ТАТБ 91%.

#### **5) Получение из флороглюцина (1,3,5-триоксибензола)**

К раствору 1г флороглюцина в 19.8мл 98% серной кислоты добавили смесь 1.5мл 71% азотной кислоты и 2.5мл 98% серной кислоты, удерживая температуру в 5-8°C. Реакционную смесь перемешивали при указанной температуре в течение 9мин, а потом вылили в 65г льда при перемешивании. Желтые кристаллы отфильтровали, промыли 20мл 3М соляной кислоты и высушили. Выход 72% 1,3,5-тригидрокситринитробензола (1.6г).

1,3,5-тригидрокситринитробензол также можно получить следующим путем:

К раствору 8г гидроксида натрия и 27.6г нитрита натрия в 75мл воды добавили 16.2г флороглуцина. Полученный раствор медленно добавляли к смеси 108г льда и 21мл дымящей азотной кислоты, удерживая температуру ниже 5°C. Цвет при этом меняется с желтого на коричневый. После перемешивания в течение 20мин при температуре 15°C, реакционную массу медленно добавляли к 50мл 65% азотной кислоты при 50°C. Смесь перемешивали при этой температуре 45мин в течение которых цвет меняется с оранжевого до темно-желтого. Смесь охлаждают, кристаллы отфильтровывают, промывают 30мл 3М соляной кислоты и сушат. Выход 19.53г (70%).

Смесь 100мл диметилсульфата, 12.5г карбоната калия и 5г тринитрофлороглуцина нагревали при 125°C в течение 4ч. Полученный темный раствор выливают в 100мл воды, подщелоченной 30% гидроксидом натрия и нагревают почти до кипения. При охлаждении выпадает осадок, который отфильтровывают и сушат. 1,3,5-триметокситринитробензол экстрагируют с помощью 150мл ацетона. Выход 2г 34%. При использовании в качестве метилирующего агента триметилортоформиата выход достигает 99%.

Раствор 2г 1,3,5-триметокситринитробензола в 50мл метанола (или толуола) охлаждают до -10°C и через раствор при перемешивании в течение 1.5ч барботируют аммиак. Затем смесь перемешивают еще 1.5ч и удаляют избыток аммиака. Выход 98% ТАТБ.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 9 – Piccatty Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1980. T34-T55.
2. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p344
3. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 546
5. US4032377
6. US4997987
7. US5569783
8. US5633406
9. Anthony J. Bellamy, Simon J. Ward, Peter Golding. A new synthetic route to 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 27, 49-58 (2002)
10. RU2315749

### 3.10 Динитронафталин, ДНН, DNN

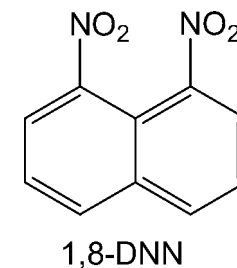
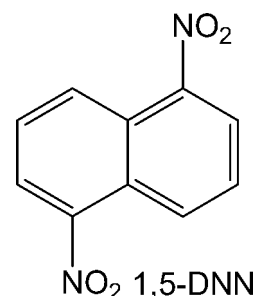
Существует в 2-х устойчивых формах:  $\alpha$ - форма 1,5-динитронафталин (**t** пл. 217.5°C) и  $\beta$ -форма 1,8-динитронафталин (**t** пл. 173.5°C), при нитровании образуется преимущественно их смесь. Желтое кристаллическое вещество нерастворимое в воде. Растворим в пиридине, ацетоне, бензоле. В других р-рителях растворяется плохо. 1,8-динитронафталин растворяется заметно лучше чем 1,5-динитронафталин (г/100г в ацетоне при 16°C, 50°C соответственно для  $\alpha$  и  $\beta$  0.465г, 1.556г и 7.008г и 19.163г. В пиридине при 16°C, 50°C соответственно для  $\alpha$  и  $\beta$  0.781г, 2.802г и 5.727г и 23.63г), на чем основано их разделение. В расплавленном виде горит очень медленно, как и тротил не воспламеняется от бикфордова шнура. Малочувствителен к механическим воздействиям. Плохо восприимчив к детонации. **t** пл. 150 - 169°C для технич. смеси изомеров, **t** всп. 300 - 310°C. Скорость детонации 1150 м/с при плотн. 1.0 г/см<sup>3</sup>. Бризантность по Гессу 3-4 мм (при 0.9 г/см<sup>3</sup>). Плотность ок. 1.5 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 3.05 МДж/кг (вода-жидкость). Легко прессуется. Фугасность ок. 100 мл. Объем продуктов взрыва 488л/кг. В качестве самостоятельного ВВ применения не имеет из-за низких взрывчатых характеристик.

Впервые получен в конце 60х годов 19 В. В виде смеси с 87.5% и 78% аммиачной селитры (Шнейдерит) широко применялся в 1 мир. войну в снарядах и минах.

Во 2 мир. войне применялся СССР в смесях с аммиачной селитрой и/или тротилом (Сплав ТД-80: тротил – 80%, динитронафталин – 20% использовался в авиабомбах, А сплавы ТД-50 и ТД-42 в снарядах и минах для минометов). Также применялся в сплавах с пикриновой кислотой: например Русский сплав: 48.5%ДНН, 51.5% пикриновой кислоты использовался для заливки снарядов.

После 2 мир. войны ДНН долгое время использовался в смеси с 88% аммиачной селитры для взрывных работ в шахтах не опасных по газу и пыли (Динафталит или состав Фавье).

Мононитронафталин в кол-ве около 0.5% к тротилу, предотвращает развитие трещин в литевых смесях на основе тротила. В виде сплава с 88-90% пикриновой кислоты (Тримонит, **t** пл. 90°C, скорость детонации 7020м/с при 1.6 г/см<sup>3</sup>) использовался англичанами во время 2 мир. войны для замены тротила.



Тринитронафталин, по мощности аналогичный динитробензолу, имел ограниченное применение во время 2-мир. войны в смесях для частичной замены тротила.

Δ-Тетранитронафталин (*t* пл. 340 - 345°C), по мощности аналогичен тротилу, рассматривался как термостойкое ВВ, однако нигде не производился из-за большого расхода кислот при нитровании и малого выхода.

Динитронафталин получают нитрованием нафталина нитрующей смесью.

**1) Получение ДНН в лаборатории в 1 стадии:** Осторожно при постоянном охлаждении смешивают 20 мл. концентрированной азотной кислоты и 20 мл. концентрированной серной кислоты, осторожно добавляют 10 г. хорошо измельченного нафталина\*. Смесью нагревают в водяной бане при постоянном помешивании (*t* ок 80°C); сначала образуется оранжевое масло (мононитронафталин), которое затем затвердевает. Через некоторое время смесь вливают в стакан с водой, динитронафталин промывают водой и перекристаллизовывают из спирта. (Выход≈90%).

**2) Получение в лаборатории в 2 стадии:**

К кислотной смеси состава 45% серной кислоты, 40% азотной и 15% воды в течение 40 мин присыпают 19г нафталина, постепенно повышая температуру с 20 до 50°C. Количество нитросмеси берут с расчетом что необходим 10-15% избыток азотной кислоты в пересчете на мононитронафталин (*t* пл. 51°C). По окончании добавления нафталина температуру поднимают до 60°C и выдерживают при перемешивании в течение часа. Горячую эмульсию выливают в делительную воронку с обогревом, отделяют мононитронафталин, промывают его горячей водой и сушат.

К кислотной смеси состава 65% серной кислоты, 15% азотной и 20% воды в течение часа приливают расплавленный мононитронафталин. Количество нитросмеси берут с расчетом что необходим 30% избыток азотной кислоты в пересчете на динитронафталин. К концу слива температуру смеси доводят до 60°C, затем подогревают до 70°C и выдерживают 30мин. После охлаждения до комнатной температуры отфильтровывают динитронафталин на стеклянном фильтре, промывают водой и сушат. (При плохом перемешивании на мешалку налипает вязкая масса и закончить нитрование не удается).

\* - Нафталин - бесцветные кристаллы с характерным запахом. *t* пл. 80.3°C, плотн. 1.52 г/см<sup>3</sup> при 15°C Летуч и легко возгоняется, нерастворим в воде, растворим в бензоле, эфире, горячем спирте.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 1 – Pergamon Press. Oxford. 1964- P. 422-443
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 8 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1978. N7-N16.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p104
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 649.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 219
6. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 129-132

### 3.11 Гексанитродифенил, гексанитробифенил

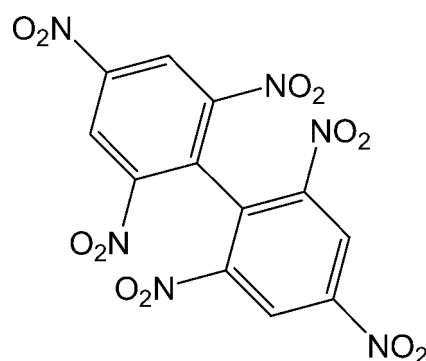
Светло-желтые кристаллы. Почти нерастворим в спирте и эфире. Плохо растворим в кипящей уксусной кислоте и кипящем толуоле, ацетоне и т.д. Термостойкое ВВ. *t* пл. 238-240°C. Термостойкость до 280°C (в жидком состоянии). *t* всп. ок 320°C. Энтальпия образования 16.3ккал/моль. Скорость детонации 7100 м/с при плотн. 1.6 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.61 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 344-360 мл. Менее ядовит чем большинство ароматических ВВ и не окрашивает кожу рук. Имеется информация, что является канцерогеном. Более чувствителен к удару чем ТНБ, но менее чувствителен чем тетрил.

Впервые получен в 1901г Ульманом (F. Ullmann) нагреванием пикрилхлорида с медным порошком в нитробензоле. Был предложен в качестве термостойкого ВВ и в смесях для снаряжения боеприпасов.

Не может быть получен простым нитрованием дифенила.

**Получение из пикрилхлорида в лаборатории:**

10г пикрилхлорида растворили в 200мл дихлорэтана, раствор нагрели до 70-75°C и при энергичном перемешивании добавили 4.4г порошка меди. Затем смесь нагревали до 84°C с обратным холодильником в течение 2ч. Смесью охладили и отфильтровали осадок. Гексанитробифенил экстрагировали с помощью 50мл горячего ацетона, и отфильтровали в горячем состоянии. Фильтрат охладили, сконцентрировали



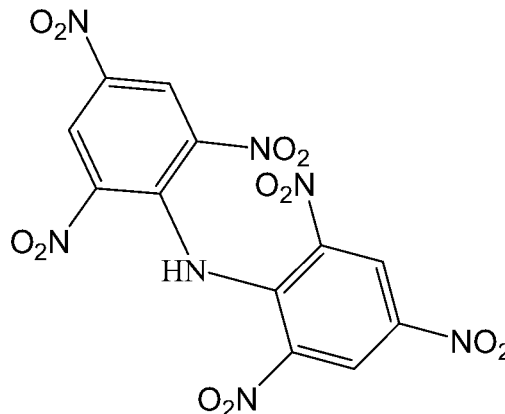
упариванием и выкристаллизовавшийся гексанитробифенил отфильтровали. Затем процедуру повторили. Выход 6г (70%).

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 1 – Pergamon Press. Oxford. 1964- P. 416
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 2 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1962. B123
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p171
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 674.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 128
6. US3402202

### 3.12 Гексанитродифениламин, гексил, гексит, дипикриламин.

Оранжево-желтое кристаллическое вещество, буреет на свету, почти нерастворим в воде, растворим в 93% азотной к-те, хуже - в ацетоне. Токсичен. Вызывает раздражения и окрашивание кожи. Имеется информация, что является канцерогеном. К детонации несколько более восприимчив чем тетрил, но на 25% менее чувствителен к удару. Термостойкость – 2% потеря массы за 6 часов при 206°C. *t* пл. 245°C с разложением. *t* всп. ок 250°C. Теплота образования +38.7ккал/кг, энтальпия образования+22.5ккал/кг. Теплота взрыва 4.51 МДж/кг (по другим данным 4.22 МДж/кг). Скорость детонации 7150 м/с при плотн. 1.6 г/см<sup>3</sup>. 7400 м/с при плотн. 1.64 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.78 г/см<sup>3</sup>. Объем продуктов взрыва 675 л/кг (по др. данным 791л/кг). Фугасность 325мл. Бризантность по Касту 4.0 мм (тротил 3.5мм). Песочная проба 117-120% от тротила. При обычных условиях с металлами не реагирует. При нагревании суспензии гексила с водными или спиртовыми щелочами может образовывать чувствительные взрывчатые соли (гексилаты), особенно чувствительна соль свинца. Соли аммония и алюминия менее чувствительны чем сам гексил. Соли могут использоваться в качестве термостойких ВВ и ракетных топлив.



Впервые был получен в 1874г. В 1910г. началось его промышленное производство в Германии. Использовался в 1 мир. войну в смесях с тротилом, во время 2 мир. войны Германией и Японией в смесях с тротилом и алюминием для снаряжения боеприпасов, противопехотных мин и т.п. Например смесь из тротила, гексила и алюминия 60:24:16 имеет теплоту взрыва 5.86 МДж/кг. Скорость детонации 6840 м/с. Плотность 1.73 г/см<sup>3</sup>. Объем продуктов взрыва 610 л/кг. Фугасность 408 мл. Бризантность по Касту 4.2 мм. Было предложено применение в детонаторах вместо тетрила.

Гексил получают взаимодействием динитрохлорбензола с анилином в водной или спиртовой среде (в присутствии карбоната натрия или кальция), и последующим нитрованием динитродифениламина\* нитрующей смесью. Нитрование 2,6-динитродифениламина или 2,4,6-тринитродифениламина возможно горячей 57% азотной кислотой до гексила. 2,4-динитродифениламин нитруется только нитрующей смесью.

В лабораторных условиях гексил может быть получен осторожным нитрованием дифениламина (или предпочтительнее его сернокислой соли в серной кислоте) избыточным количеством конц. азотной к-ты при пониженной температуре и интенсивном перемешивании. Сначала смесь становится сине-черной, через некоторое время начинает желтеть. Затем смесь нагревают. (Способ более опасен, т.к. при недостаточном отводе тепла на этой стадии начала выделения оранжевых нитропроизводных возможно резкое повышение температуры и выплескивание смеси или ускоряющееся окисление с осмолением дифениламина).

#### 1) Получение в лаборатории из анилина и *m*-динитрохлорбензола:

В колбу помещают 40 мл воды, 5.8г карбоната натрия, 10г анилина и нагревают полученную эмульсию до 60°C, при этой температуре добавляют 20 г динитрохлорбензола, реакционную массу нагревают до 90°C и дают выдержку в течение часа, раствор охлаждают до 50°C, отфильтровывают динитродифениламин, промывают его 10% серной кислотой, затем водой и сушат при 100°C.

Полученный продукт присыпают при 70°C к 4-х кратному по весу количеству кислотной смеси состава: 40% азотной кислоты, 45% серной и 15% воды. После окончания добавления, температуру повышают до 90°C и выдерживают до прекращения выделения окислов азота ~1.5часа. Содержимое нитратора охлаждают и отделяют 2,2',4,4'-тетранитродифениламин от кислоты.

Полученный продукт присыпают при к 4-х кратному по весу количеству кислотной смеси состава: 60% азотной кислоты и 40% серной кислоты. По окончании смешения, массу нагревают до 90°C, выдерживают

один час, охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. Полученные желтые кристаллы промывают 2 раза холодной водой, а затем барботируют пар в суспензию гексила в воде. Сушат при 100°C.

Нитрование динитродифениламина до тетранитродифениламина можно также проводить азотной кислотой плотностью 1.33г/см<sup>3</sup> (52.3%). Для этого 50г тонко измельченного динитродифениламина при перемешивании добавили небольшими порциями к 420г азотной кислоты. Температуру удерживали на уровне 50-60°C. После окончания добавления температуру подняли до 80-90°C и выдержали при перемешивании 2 часа. При этом происходит изменение цвета с красного на желтый. Смесь охладили, тетранитродифениламин отфильтровали и высушили.

### 2) Получение в лаборатории из пикрилхлорида и анилина:

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 150мл этилового спирта и 12.4г пикрилхлорида, реакционную смесь нагревают на водяной бане до 60°C и к ней приливают 7г анилина. По окончании слива, выдержав полчаса при 80°C, выливают полученную суспензию в 900мл 5% соляной кислоты. Отфильтровывают выпавший осадок (2,4,6-тринитродифениламин), промывают его до нейтральной реакции и сушат.

В колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, помещают 100мл 57% азотной кислоты и при 95°C в течение 25-30мин присыпают 10г тринитродифениламина. При этом выделяются окислы азота. Затем реакционную смесь в течение 10-15мин нагревают до 105°C и выдерживают полчаса при этой температуре. Смесь охлаждают, гексил отфильтровывают, промывают водой и сушат. При необходимости перекристаллизовывают из уксусной кислоты.

### 3) Получение в лаборатории из дифениламина:

50г дифениламина растворяют в 0.5 литрах концентрированной серной кислоты (плотн. 1.84). Этот раствор, при постоянном взбалтывании, по каплям прибавляется из капельной воронки к 500г дымящей азотной кислоты (плотность 1.5), помещенной в 5л колбу. Температуру с помощью водяного охлаждения удерживают ниже 30-40°C. После окончания прибавления, смесь осторожно нагревают на водяной бане. Как только начнется реакция, сопровождаемая саморазогреванием, колбу снимают с бани и при непрерывном взбалтывании следят за начинающимся выделением нитрозных газов и сильным образованием пены. При этом окраска постепенно меняется с синей на желтую. После того как "кипение" ослабеет и нитропродукт выделится на поверхности в виде объемистой массы, смесь охлаждают и выливают в 4-6 кратное количество холодной воды. Осадок отфильтровывают, промывают сначала горячей, потом холодной водой и сушат. Выход около 88г сырого продукта с *t* пл. 238°C. При кипячении с азотной кислотой плотностью 1.36-1.4 *t* пл. можно повысить до 249°C.

В некоторых рецептах используют 10 кратное весовое кол-во серной кислоты, однако при этом, после добавления к азотной кислоте масса легко затвердевает в кристаллическую кашу, из-за чего могут возникать местные перегревы, особенно во время последующего нагревания.

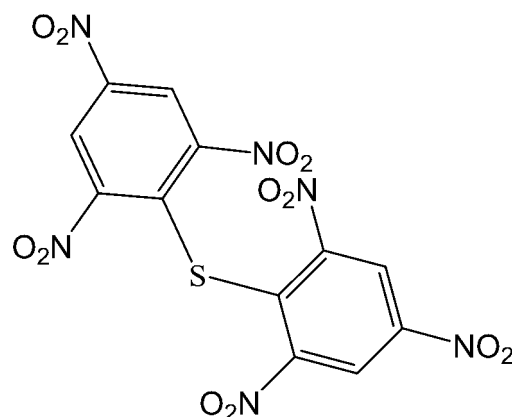
\*- Дифениламин - бесцветные кристаллы, темнеющие на свету. Растворим в спирте, ацетоне, хлороформе, в теплой воде. *t* пл. 54°C, *t* кип. 302°C. Токсичен. Служит реактивом на окислители. Получают напр. взаимодействием хлорида анилина с анилином в присутствии соляной кислоты в автоклаве.

Литература:

1. Т. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 1 – Pergamon Press. Oxford. 1964- P. 562-566.
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972. D1434-D1438.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p172
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 689.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 128
6. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 124-126
7. US3899536

### 3.13 Гексанитродифенилсульфид, гексид, пикрилсульфид, ГНДС

Золотисто-желтое кристаллическое вещество почти нерастворимое в воде, четыреххлористом углеводе и сероуглероде. Растворимость г/100г растворителя при 20°C в спирте 0.3, этилацетате 5.0, ацетоне 17.8, толуоле 0.8. Нетоксичен и не окрашивает кожу. *t* пл. 231-234°C, *t* разл. 302-320°C со вспшкой. Термостойкое ВВ для применения при температурах до 220°C. Теплота взрыва 4.0 - 4.41 МДж/кг. Чувствительность к



удару (груз 2 кг 6 ударов): нижний предел 36-39см (тетрил 49-51см) Бризантность в сферическом блоке диаметром 40мм заряд 50г 16.3мм (Тротил 14.8мм). Прессуется под давлением 2000 кг/см<sup>2</sup> до плотности 1.7 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 320-350 мл. Скорость детонации 7000 м/с при плотн. 1.61 г/см<sup>3</sup>.

Впервые был получен в 1912г. Использовался в смеси с тротилом (50:50) и аммиачной селитрой в I и II мир. войнах для снаряжения боеприпасов (бомб, торпед и т.д.). Применяется в качестве термостойкого ВВ для прострелки нефтяных скважин, в детонаторах. Получают взаимодействием пикрилхлорида с карбонатом магния и тиосульфатом натрия в спирте. Также может быть получен нагреванием пикрилхлорида с тиомочевинной в спирте в присутствии карбоната кальция или кипячением пикрилхлорида с сульфидом или полисульфидом натрия в разбавленном спирте.

#### **Получение из пикрилхлорида и тиосульфата в лаборатории:**

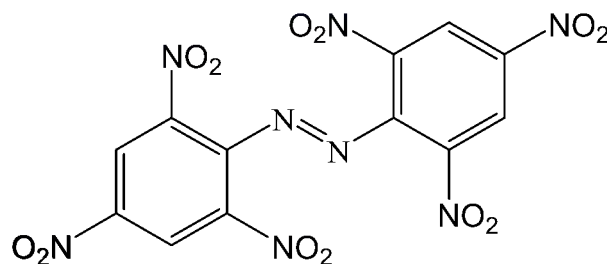
В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают 10г пикрилхлорида, 4.4г карбоната магния и 50мл спирта. Смесь нагревают до кипения и к кипящему раствору присыпают небольшими порциями 5г тонко измельченного тиосульфата натрия. Затем смесь охлаждают, кристаллы отфильтровывают и промывают на фильтре водой, 5% соляной кислотой и затем опять водой. Сушат при 100°C.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 1 – Pergamon Press. Oxford. 1964- P. 553
2. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p174
3. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 676.
4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 129
5. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 127

### **3.14 Гексанитроазобензол, бис-(2,4,6-тринитрофенил)-диазен, HNAВ, ГНАБ**

Красное кристаллическое вещество почти нерастворимое в воде, плохо растворим в эфире, спирте, бензоле. Образует 2 кристаллические формы. Может быть перекристаллизован из ацетона, нитробензола, лед. уксусной кислоты и конц. азотной кислоты. Хорошо растворим в ДМФА и ДМСО. Устойчив к действию кислот, разлагается щелочами. **t** пл. 215-216°C. По чувствительности к удару находится между тетрилом и пикриновой кислотой. Чувствительность к удару 12tool 2.5кг 50% 37см (гексоген 28см). Теплота образования +284.1кДж/моль. Фугасность 350 мл. Скорость детонации 7311 м/с при плотн. 1.60 г/см<sup>3</sup>, 7650 м/с при плотн. 1.77 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.79 и 1.75 г/см<sup>3</sup> для разных крист. форм. Более мощное ВВ чем гексил.



Впервые был получен в 1906г (Grandmougin & Lehmann). Находил применение в детонаторах во время 2 мир. войны. Может быть получен двумя способами: **1)** Нагревание в течение небольшого промежутка времени пикрилхлорида с гидразином в водяной бане, затем добавляют ацетат калия. Из выпавшей калиевой соли выделяют гексанитрогидразобензол подкислением соляной кислотой. Затем продукт нагревают на водяной бане с азотной кислотой плотностью 1.3г/см<sup>3</sup>. **2)** Взаимодействие динитрохлорбензола с гидразином в присутствии карбонатов, продукт отфильтровывают и донитровывают серно-азотной нитросмесью.

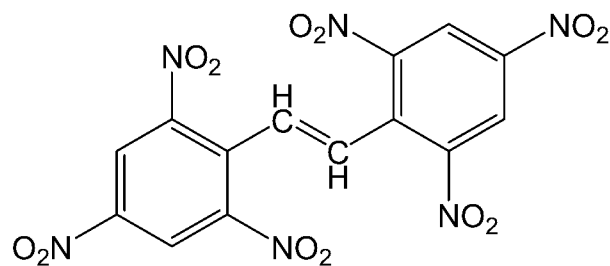
Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 1 – Pergamon Press. Oxford. 1964- P. 574
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960. A646-A650.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p171
4. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)

### **3.15 Гексанитростильбен, HNS, ГНС.**

Желтое кристаллическое вещество почти нерастворимое в воде, плохо растворим в метаноле и ацетоне, умеренно растворим в нитробензоле, ДМФА (1.5% при 25°C, 2.5% при 60°C, 9.1% при 98°C) и ДМСО. **t** пл. 318°C, **t** быстр. разл. 325°C. Термостойкое и радиационностойкое ВВ. Термическая стабильность – 0.5 см<sup>3</sup> газа с 1 г. ВВ в час при 260°C. Порог термостойкости 6ч при 200°C. Обладает очень маленьким Крит. диаметром 0.5мм (по другим данным 3.8мм), маловосприимчив к разрядам статического электричества.

Плотность 1.74 г/см<sup>3</sup>. По взрывчатым свойствам и чувствительности занимает промежуточное положение между тетрилом и тротилом (Чувств. к удару - 45см, тетрил в тех же условиях 32 см) 12 tool 2.5кг H50 = 54см. Теплота взрыва 4.12 МДж/кг. Теплота образования +18.7 ккал/моль, энтальпия образования +41.5ккал/кг Объем продуктов взрыва 700 л/кг. Фугасность 300 мл. Скорость детонации 7000 м/с при плотн. 1.7 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.77 г/см<sup>3</sup>. Бризантность по глубине выбоины (plate dent test) 120% от тротила. Метательная способность по октогену 76% (плотн. 1.641 г/см<sup>3</sup>). Впервые был получен в 1912г. В 1964г была разработана технология сделавшая это вещество доступным для промышленного производства. Используется в качестве термостойкого ВВ в разл. боеприпасах спец. назначения и в термостойких промежуточных детонаторах, в космической технике (наряду с диаминогексанитродифенилом применялся при взрывах на Луне и в системах разделения ракет). Часто используется в смесях с силиконовыми и фтористыми термостойкими полимерами, способными кроме флегматизации повышать термостойкость напр. LX-15: 95% HNS, 5% Kel-F 800 (фторопласт-3). А также как добавка (менее 2%), улучшающая плотность и структуру литого тротила. Может быть получен:



**1.** обработкой тротила избытком гипохлорита натрия в смеси метанола и тетрагидрофурана при 15°C. Затем продукт промывается ацетоном и перекристаллизовывают из нитробензола. Выход 40-50%.

**2.** Окислением тротила кислородом воздуха в присутствии катализаторов (выход до 55%).

**3.** В лабораторных условиях легко получают окислением тротила в ДМСО с помощью хлорида меди или  $\text{Co}[\text{NH}_3]_6\text{Cl}_3$  в присутствии формиата калия. Выход до 65%. Или действием спиртового раствора щелочи на тринитробензилбромид.

**4.** В лаборатории может быть получен нагреванием 2,4,6-тринитробензилхлорида с раствором едкого кали в метаноле.

**1) Получение в лаборатории окислением тротила гипохлоритом натрия:**

500г тринитротолуола растворили в 6.38л смеси тетрагидрофурана и метанола (2:1 по объему). Полученный раствор в течение 1.5мин при перемешивании приливали в 4.5л раствора гипохлорита натрия, содержащего 4.5% свободного хлора. Охлаждением температуру удерживают 10-16°C. Смесью подкисляют чтобы pH смеси было на уровне 10. Смесью выдержали 90 мин и подкислили серной кислотой. Суспензию отфильтровали, промыли ацетоном, а затем водой, высушили. Выход 48% от теории.

**2) Получение в лаборатории окислением тротила кислородом:** 0.5г тринитротолуола растворили в 30мл ДМСО и поместили в колбу, оборудованную мешалкой, в колбу пропускали сухой кислород в течение 10мин при включенной мешалке. К смеси добавили 0.75г формиата калия и выдержали при 25°C в течение 90мин в атмосфере, насыщенной кислородом. По окончании реакции красно-коричневую смесь вылили в 100мл воды и 1мл конц. соляной кислоты. Через полчаса осадок отфильтровали, промыли дистиллированной водой и высушили, затем промыли метанолом и ацетоном и еще раз высушили. Выход 62%.

**3) Получение в лаборатории окислением тротила хлоридом меди:** 1г тринитротолуола и 0.9г безводного хлорида меди II растворили в 30мл ДМСО при 25°C. При перемешивании добавили 2.1г бензоата натрия и оставили при включенной мешалке на полчаса. Затем смесь вылили в избыточное кол-во воды. Через 10мин осадок отфильтровали, промыли дистиллированной водой, метанолом и высушили. Выход 0.8г (80%) гексанитростильбена с Т пл. 308-316°C. При использовании 0.68г формиата натрия вместо бензоата и выдержки 20 мин вместо 30мин выход 70%.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 1 – Pergamon Press. Oxford. 1964- P. 415
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5,9 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972, 1980. D1454-1457, S215-S216.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p177
4. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
5. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 727.
6. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 130
7. US5023386
8. US4238420
9. US4085152
10. GB1570569

### 3.16 3,3'-диамино-2,2',4,4',6,6'-гексанитродифенил, дипикрамид, DIPAM

Светло-желтые кристаллы. Нерастворим в воде и многих орг. растворителях. Растворим в уксусном ангидриде. Чувствительность к удару (12 tool 2.5кг) H50 = 85см. Термостоек и устойчив к действию разрядов статического электричества (с энергией до 32кДж).  $t$  пл. ок 304°C. Скорость детонации 7400 м/с при плотн. 1.76 г/см<sup>3</sup>. Теплота образования -28.5кДж/моль. Плотность 1.79 г/см<sup>3</sup>.

Используется в системах разделения ракетных ступеней и как термостойкое ВВ для взрывных работ. Применялся в серии сейсмических экспериментов на Луне. Исходным продуктом для получения в пром-ти является тринитрохлорфенол.

#### 1) Получение из 3-броманизола:

Смешали 270мл 90% азотной кислоты и 500мл 30% олеума. 192 мл нитросмеси поместили в колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой. Добавили 200мл дихлорэтана. 47.6г 3-броманизола в 100мл дихлорэтана прибавили к полученной смеси в течение 20мин, удерживая температуру ниже 30°C. К смеси добавили еще 100мл дихлорэтана, подняли температуру до 50-60°C и выдержали при перемешивании 1час. Подождали пока слои разделятся. Верхний слой отделили и нейтрализовали с помощью 600мл 5% раствора карбоната натрия. Примеси были удалены при пропускании дихлорэтанового раствора через колонну с активированным алюминием. Выход 3-бромотринитроанизола 88.2%.

434мл полученного раствора в дихлорэтано поместили в колбу с обратным холодильником. Раствор нагрели до 70-75°C и при энергичном перемешивании добавили 33.2г порошка меди. Затем смесь нагревали с обратным холодильником в течение 2.5часа. Нагрев уменьшили и к смеси добавили 5г активированного угля. Смесь опять нагрели, выдержали 5 мин и отфильтровали в горячем состоянии. Отфильтрованное вещество промыли несколькими порциями горячего дихлорэтана и профильтровав объединили с фильтратом.

К фильтрату добавили 100мл метанола и пропускали сухой аммиак. После того как образование осадка окончилось, смесь нагрели до 50°C до удаления аммиака. Продукт отфильтровали, промыли метанолом и высушили. Выход 38.6г (77.3% от теории). Полученный продукт получается очень чистым и имеет высокую температуру плавления.

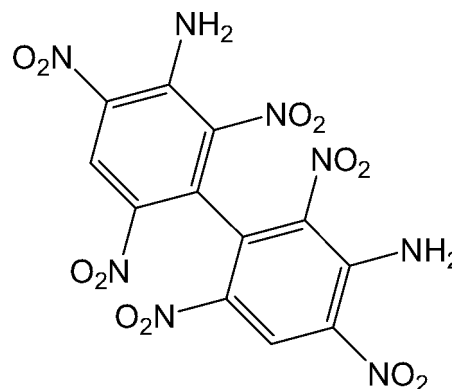
#### 2) Получение из о-дианизидина

К 800мл воды прилили 124 мл конц. соляной кислоты. Раствор нагрели до кипения и добавили 160г о-дианизидина. Смесь перемешивали несколько минут а потом при перемешивании охладили до 15°C. Добавили еще 140 мл конц. соляной кислоты и температуру понизили до 8-10°C. Затем к смеси через капельную воронку в течение получаса добавляли раствор 92г нитрита натрия в 200мл воды удерживая температуру ниже 10°C. Выдержали при температуре 5-10°C 20мин, затем быстро отфильтровали на стеклянном пористом фильтре. Холодный фильтрат красного цвета быстро влили в энергично перемешиваемый и охлаждаемый ледяной баней 50% р-р ортофосфорной кислоты. При этом температура поднимается и выделяется газообразный азот. Охлаждение и перемешивание поддерживалось несколько часов, затем смесь была убрана в холодильник на ночь.

К коричнево-зеленой реакционной массе было прибавлено 400мл хлороформа. Экстракт в хлороформе отделили. Затем смесь экстрагировали еще 2 мя порциями хлороформа по 100мл. Растворы в хлороформе объединили и промыли их с помощью 200мл воды. Влажный хлороформ сконцентрировали при 80°C, добавили 400мл гексана. В красный раствор добавили 200г активного алюминия, смесь перемешивали полтора часа и отфильтровали через фильтр с пористым стеклом. Остаток на фильтре промыли 200мл гексана. Гексановый раствор высушили в паровой бане. Выход 111г (79%) диметоксибифенила ( $T$  пл 41-42°C) в виде желто-оранжевых кристаллов.

К нитрующей смеси состава 375мл 90% азотной кислоты и 1200мл 30% олеума по каплям добавляли раствор 64.2г диметоксибифенила в 120мл хлороформа в течение 30-45мин. Температура удерживалась ниже 12°C с помощью ледяной бани. Ледяную баню убрали и дали смеси нагреться до комнатной температуры. Нитромассу перемешивали до образования значительного количества осадка (30-60мин).

Тщательно перемешиваемую смесь нагрели до 82-84°C в течение часа. При этом начинает испаряться хлороформ и имеет место вспенивание. Смесь перемешивали при указанной температуре 6 часов, а затем охладили до 10°C и отфильтровали на фильтре из пористого стекла. Продукт промыли 500мл 50% серной кислотой, а затем 4-6 литрами холодной воды. Высушили при 120°C. Выход сырого



диметоксигексанитробифенила 126.2г (86.9г). Для его очистки 120г полученного продукта растворили в 1400мл кипящего толуола, отфильтровали горячий раствор и сконцентрировали до объема 300мл. К этому горячему раствору добавили 1400мл метанола, смесь перемешивали полчаса, охладили и отфильтровали, продукт промыли несколькими сотнями мл метанола и высушили при 120°C. Выход 96г (80% выход при перекристаллизации).

96г растворили в 300мл ТГФ и 600мл абсолютного метанола. Раствор был насыщен сухим аммиаком, а по окончании реакции сконцентрирован. Смесь охладили до 10°C, профильтровали и промыли холодным метанолом. Высушили при 110°C. Выход ДИПАМа 91%. Т пл. 305°C. Продукт может быть очищен растворением в 775мл ТГФ, добавлением активного угля, смесь профильтровали, а затем к фильтрату добавили 600мл толуола. Смесь кипятили на паровой бане, до тех пор пока не выкристаллизуется основная масса вещества. Теплая смесь была отфильтрована, кристаллы промыли холодным толуолом и высушили при 110°C. Выход ДИПАМ-а в пересчете на о-дианизидин 48%.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972. D1133.
2. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
3. US3320320
4. US3402202

### 3.17 2,2'',4,4'',4'',6,6',6''-октанитро-мета-терфенил, октанитротерфенил, октанит, ОНТ

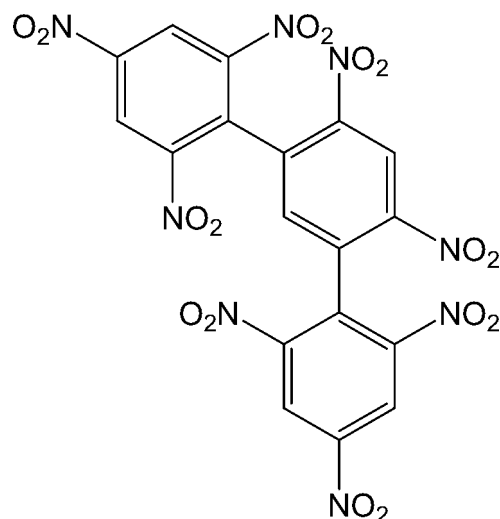
Светло-желтые кристаллы. Термостойкое ВВ. Нерастворим в воде. Растворим в ацетоне. Плохо раств. в других орг. растворителях. Нижний предел чувствительности – 7см для груза 10кг. По другим данным чувствительность к удару 63 см, тетрил и тротил в тех же условиях 32см и 160см соответственно. **t** пл. 362°C с разл. **t** всп. 414°C. Порог термостойкости 225°C за 6ч. Возможно применение в ракетной технике и в высокотемпературных детонаторах. Критический диаметр детонации 3мм. Теплота взрыва 4.15 МДж/кг. Скорость детонации 6700 м/с при 1.67 г/см<sup>3</sup>, 7200 м/с при 1.72 г/см<sup>3</sup>. Плотность кристаллического - 1.82 г/см<sup>3</sup>. Впервые описан в 1963г (Dacons). Применяется для прострела нефтяных скважин при температурах до 290°C. Может быть получен нагреванием эквивалентных количеств 1,5-дибромо-2,4-динитробензола и пикрилхлорида в высококипящем растворителе в присутствии порошка меди. Либо нитрованием 2,2'',4,4',6,6'-гексанитрометатерфенила смесью олеума и нитрата калия при нагревании (выход 30%). Похожими свойствами обладают

**нонанитротерфенил (NONA)** и **додеканитрооктатерфенил (Dodeca)**. Однако они более чувствительны к удару и менее термостойки.

**Получение из м-дибромбензола и пикрилхлорида:**

К охлажденной с помощью ледяной бани нитросмеси, состоящей из 200мл конц. серной кислоты и 200мл 90% азотной кислоты при перемешивании добавляли 200г м-дибромбензола. Вещество добавлялось с таким расчетом, чтобы не вызвать повышения температуры над 50°C. По окончании добавления, подождали пока температура не понизится до 35°C и убрали ледяную баню. Смесь перемешивали 2 часа, а затем вылили в большое количество льда, профильтровали через фильтр с пористым стеклом, промыли холодной водой до нейтральной реакции и высушили в теплом месте. Получили 275г неочищенного продукта. Вещество растворили в 1л кипящего метанола, а затем охладили в ледяной бане. Светло желтый осадок отфильтровали, промыли 200мл 65% метанола и высушили. Фильтрат и метанол, оставшийся от промывки объединили, сконцентрировали до 950мл, охладили в ледяной бане, отфильтровали и отфильтрованный продукт промыли 50мл 65% метанола и высушили. Снова фильтрат и метанол, оставшийся от промывки объединили, сконцентрировали до 800мл, охладили в ледяной бане и отфильтровали. Третью порцию перекристаллизовали из 200мл метанола. Все три порции объединили и получили 206.1г (74.4% выход). Затем полученный продукт растворили в 425мл горячего тетрагидрофурана, охладили в холодильнике и отфильтровали. Выход 194г чистого 1,5-дибромо-2,4-динитробензола.

44г порошка меди в 150мл сухого нитробензола нагрели в масляной бане до 165°C. 25мл раствора 65% пикрилхлорида и 32.6г 1,5-дибромо-2,4-динитробензола в 150мл нитробензола добавили к смеси при энергичном перемешивании. Через 5 мин смесь потемнела, температуру бани повысили до 175°C. Затем нагревание слегка уменьшили чтобы температура упала ниже 170°C и остающийся раствор вливали очень



тонкой струей в течение 10мин (температуру удерживали на уровне 165-170°C). Смесь оставили при этой температуре еще на 10мин, а затем охладили до 120°C, к смеси добавили 300мл толуола, охладили до комнатной температуры, а затем с помощью ледяной бани и профильтровали. Остаток промыли толуолом до практически бесцветного состояния, а затем метанолом. После чего остаток нагревали с 600мл 20% соляной кислоты при перемешивании в течение 10мин. Затем смесь опять профильтровали, вещество промыли разбавленной соляной кислотой, метанолом а потом растворили в 400мл ДМСО, добавили 20г активированного угля и отфильтровали. К фильтрату прибавили 600мл метанола при перемешивании и оставили раствор на ночь в холодильнике. ОНТ отфильтровали, промыли метанолом и высушили. Выход 45г (76%).

Литература:

1. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 333
2. US3592860
3. RU2281931
4. RU2263654

### 3.18 2,2',2'',4,4',4'',6,6',6''-нонанитротрифениламин, трипикриламин.

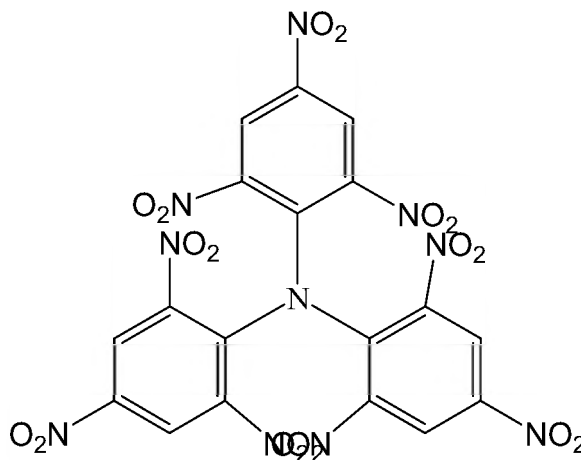
Термостойкое ВВ. Нерастворим в воде. Плохо раств. в орг. растворителях, Растворим в конц.  $\text{HNO}_3$  t пл. ок. 346°C. Критический диаметр детонации 1.5-2мм. (тротил в этих условиях 8-10мм) Термостойкость – 20ч. при 289°C. Скорость детонации 7200 м/с при 1.62 г/см<sup>3</sup>. Применяется для прострела нефтяных скважин. Получают нитрованием трифениламина. Аналогичными св-вами обладает

#### 2,4,6,2,4,2,4-гептанитротрифениламин (НТФА)

t пл. 343-345°C. Термостойкость – 2% потеря массы за 6ч. при 260-270°C. t исп. 400-420°C. Чувствительность к удару по стандартной пробе 60%. Теплота взрыва 4.23 МДж/кг. Скорость детонации 7200 м/с при 1.62 г/см<sup>3</sup> (1.64 г/см<sup>3</sup>). Плотность кристаллического - 1.77 г/см<sup>3</sup>. Крит диаметр детонации 1.5-2мм. Теплота образования -201 КДж/кг, по другим данным -48 ккал/моль. Имеет то же применение. Получают конденсацией динитрохлорбензола с анилином в ДМФА в присутствии карбоната калия и фторида калия. Затем продукт нитруют до НТФА.

Литература:

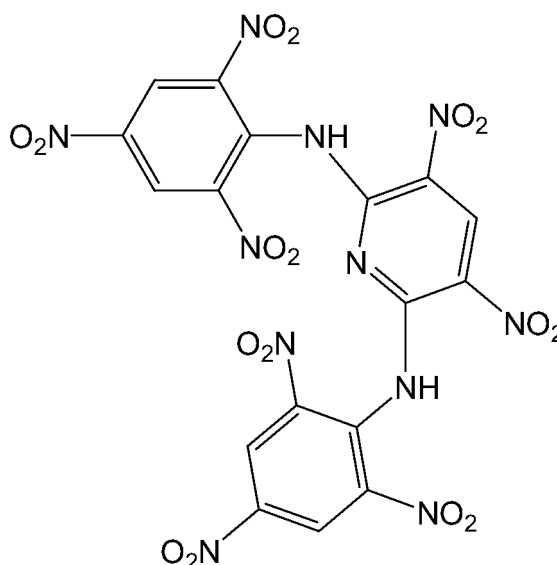
Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 134



### 3.19 2,6-бис(пикриламино)-3,5-динитропиридин, РУХ, пирин.

Желтое кристаллическое вещество. Образует несколько крист. форм с разл. чувствительностью. Нерастворим в воде, плохо раств. в большинстве орг.растворителей. Растворим в ДМСО. Химически довольно инертен. Малочувствителен к механич. и тепловым воздействиям. Чувств к удару по стандартной пробе 60%. Чувств. к удару 63 см для 2.5 кг. (игольч. крист.), гексоген 23 см(50% взрывов). Разлагается при 350°C. t пл. ок. 360°C. При 300°C 1% потери веса за 24 часа. Применяется при температурах до 290°C. Теплота взрыва 4.44 МДж/кг. Плотность кристаллического - 1.77 г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации и давление на фронте детонационной волны 7450 м/с при 1.65 г/см<sup>3</sup> и 24.2 ГПа соответственно. Применяется в качестве более дешевого термостойкого ВВ вместо гексанитростильбена для прострела нефтяных и газовых скважин и для изготовления термостойких порохов.

**Получение в лаборатории:** 11 г. 2,6-диаминопиридина смешали с 54 г пикрилхлорида и 20 г фторида натрия в 200 мл. безводного ДМФА. Смесь нагрели и выдержали 5 часов при 115°C. Затем вылили в 2 л воды.



Кристаллы отфильтровали, поместили на полчаса в 2л кипящего метанола, промыли метанолом и высушили. Выход 2,6-бис(пикриламино)-пиридина ок 90% (46-48г). Затем 50 г. полученного в-ва, при помешивании, добавили в 500 г 90%  $\text{HNO}_3$ , охлажденной до  $-20^\circ\text{C}$ . Когда смесь нагрелась до  $25^\circ\text{C}$ , интенсивно перемешивали в теч. 1 ч, затем нагревали под обратным холодильником в теч. 5 часов. Охладили, разбавили 1л 70% азотной кислоты. Смесь охладили до  $0^\circ\text{C}$  кристаллы отфильтровали, промывали водой и метанолом. Выход ок. 70% (39-41г). Для получения наименее чувствительной "игольчатой" формы РУХ, кристаллы перекристаллизовали из ДМСО.

Литература:

1. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants – LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
2. US4948897
3. US4564405
4. US3678061

### 3.20 2,4,6-трис(пикриламино)-1,3,5-триазин, $\text{N}^2, \text{N}^4, \text{N}^6$ -трипикрилмеламин, ТРМ, ТПАМТ.

Бесцв. кристаллическое вещество. Нерастворим в воде и спирте. Растворим в ацетоне и ацетонитриле. Химически довольно инертен. Малочувствителен к механ. и тепловым воздействиям. Чувств. к удару 320 см для 2.5 кг. Начинает заметно разлагаться выше  $300^\circ\text{C}$ .  $t$  пл.  $304-316^\circ\text{C}$ .  $t$  начала интенсивного разложения ок.  $325^\circ\text{C}$ . Плотность кристаллического -  $1.75 \text{ г/см}^3$ . Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны 7420 м/с и 24.0 ГПа соответственно. По мощности аналогичен тротилу.

Впервые описан в 1966г (Coburn). Применяется в качестве довольно дешевого термостойкого ВВ и для изготовления термостойких порохов.

Получают нитрованием  $\text{N}^2, \text{N}^4, \text{N}^6$ -трифенилмеламин нитрующей смесью при  $100^\circ\text{C}$ . Нитрованием  $\text{N}^2, \text{N}^4, \text{N}^6$ -трифенилмеламин смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида при температуре ниже  $50^\circ\text{C}$  может быть получен 2,4,6-трис(пикрилнитрамино)-1,3,5-триазин ( $t$  пл.  $100^\circ\text{C}$  с разл. Плотность  $1.75 \text{ г/см}^3$ )

#### Получение $\text{N}^2, \text{N}^4, \text{N}^6$ -трипикрилмеламин в лаборатории:

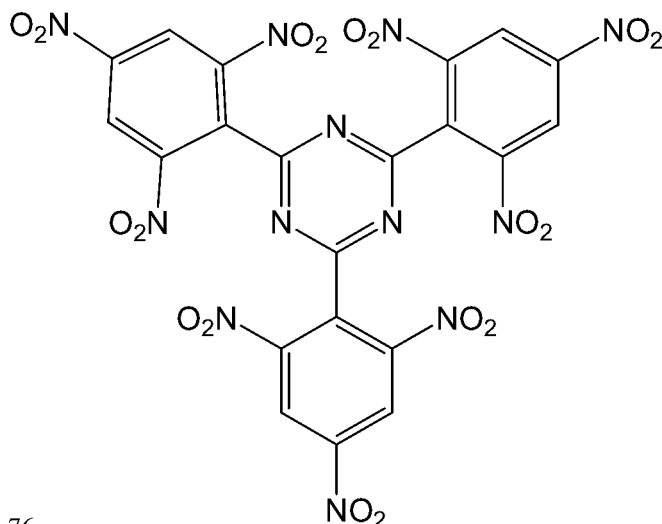
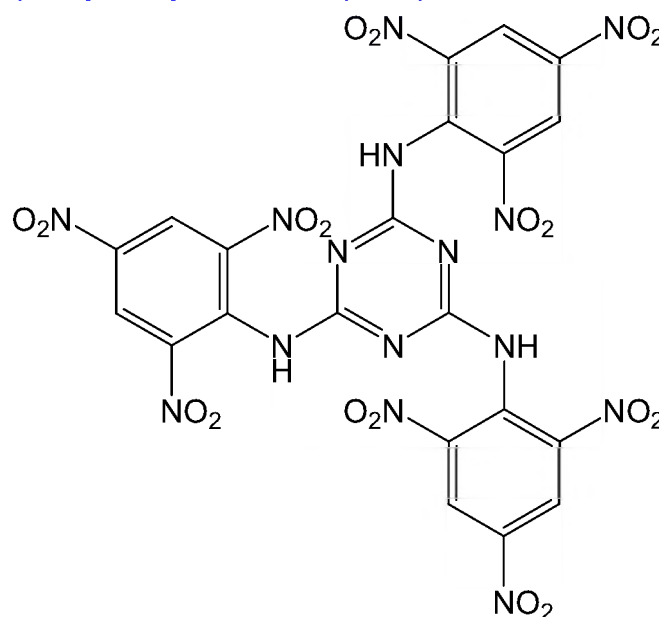
К смеси 15мл 70% азотной кислоты и 15мл конц. серной кислоты при перемешивании добавили 2г трифенилмеламин (количество каждой кислоты в нитросмеси может варьироваться от 5 до 15мл на 1г трифенилмеламин). При добавлении температуру удерживали ниже  $70^\circ\text{C}$ . По окончании добавления смесь нагрели до  $100^\circ\text{C}$  и выдержали 3 часа. Охладили до  $25^\circ\text{C}$  и вылили в ледяную воду. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой, добавили в кипящую воду и кипятили 1 час, затем отфильтровали и сушили при  $135^\circ\text{C}$ .

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 9 – Piccatty Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1980. T358.
2. US3414570

### 3.21 2,4,6-трипикрил-1,3,5-триазин, ТПТ, трилен

Светло-желтые кристаллы, растворимые в кипящем м-дихлорбензоле, смеси ацетон-метанол и др. орг. растворителях.  $t$  пл.  $352-353^\circ\text{C}$ . Теплота взрыва 4.18 МДж/кг. Плотность  $1.724 \text{ г/см}^3$  (из м-дихлорбензола). По др. данным  $1.87 \text{ г/см}^3$ . Скорость детонации 7000 м/с при  $1.6 \text{ г/см}^3$ . Термостойкость  $0.4 \text{ см}^3/\text{г/ч}$  через 2 часа при  $300^\circ\text{C}$  (Эта же величина термостойкости для октанита при  $280^\circ\text{C}$ ) Чувствительность к удару 93см (октанит, тетрил и тротил в тех же условиях 63см, 32см и 160см соответственно). По стандартной пробе 28%. Впервые описан в 1968г (Dacons). Был



предложен как термостойкое ВВ для космической техники.

#### **Получение ТПТ в лаборатории:**

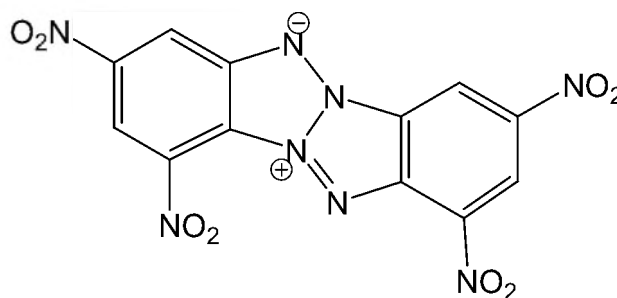
К раствору 18.5г циануртрихлорида в 100мл сухого нитробензола добавили 89г порошка меди. Смесь при помешивании нагрели в масляной бане до 140°C. К полученной массе быстро прилили 20 мл раствора, полученного из 118г пикрилбромид в 150мл сухого нитробензола. Температура сначала снижается, а затем повышается до 146°C, при этом нагрев уменьшают. Оставшийся раствор пикрилбромида добавляют из капельной воронки в течение приблизительно 40мин, температура при этом поддерживается в районе 140-145°C. Смесь выдерживают еще 20мин при 140°C, дают остыть до комнатной температуры и выливают в 700мл метанола, охлажденного до 5°C. После фильтрования твердый остаток тщательно промывают холодным метанолом, сушат в теплом месте и добавляют к нему 1л 20% соляной кислоты, перемешивают около 20мин и фильтруют через стеклоткань. Остаток промывают сначала разбавленной соляной кислотой, водой, а затем метанолом, пока метанол после промывки не будет практически бесцветным. После сушки остаток растворяют при нагревании в 3л ацетона с добавлением 25г активированного угля, фильтруют. Фильтрат концентрируют дистилляцией до объема приблизительно 400мл. К фильтрату постепенно небольшими порциями добавляют метанол, пока температура дистиллята не достигнет 62°C. Смесь охлаждают до 5°C, сырой ТПТ отделяют фильтрованием, промывают метанолом и сушат в теплом месте. Выход 60.7г ТПТ с Т. пл 350-351°C после сушки при 140°C (сушка при этой температуре является необходимостью, т.к. ТПТ образует аддукт с ацетоном). После второй перекристаллизации из ацетона можно получить очень чистый ТПТ с Т. пл 352-353°C.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 9 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1980. T357.
2. US3755321

### **3.22 Тетранитродибензо-1,3а-4,4а-тетраазапентален, тетранитродибензо-1,2,5,6-тетраазациклооктатетраен, тетранитродибензо-[d]-6-триазиолио-[2,1-а]-11-триазолат, ТАСОТ, ТАКОТ.**

Красно-оранжевое кристаллическое вещество. Продукт представляет собой смесь трудно разделяемых изомеров с различным расположением нитрогрупп, обладающих похожими св-вами. Нерастворим в воде, ацетоне. Раств. в конц. азотной кислоте и в ДМФА. Малочувствителен к механич. и тепловым воздействиям (на уровне динитробензола). Чувствительность к удару 50% 2.5кг (тип 12) 102см. Устойчив к разрядам статического электричества. Чувств. к удару более 320 см для 2.5 кг, однако легко детонирует от детонатора, содержащего всего 0.02-0.03г азида свинца. Сохраняет работоспособность при 350°C -10мин, при 305°C 10ч. Теплота образования +128ккал/моль. **t** пл. ок 378°C. **t** всп. 494°C – наиболее высокая среди всех известных на данный момент ВВ. Плотность кристаллического - 1.85 г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации 7250 м/с при 1.64 г/см<sup>3</sup>. По мощности аналогичен тротилу. Бризантность по песочной пробе 88% ТЭНа. Эффективность в кумулятивных зарядах 85% гексогена. Теплота взрыва 4.103МДж/кг (вода - жидкость)



Впервые описан в 1961г как термостойкое ВВ. Производится фирмой DuPont. Применяется в качестве термостойкого ВВ для изготовления гибких кумулятивных зарядов, разл. термостойких взрывчатых смесей, как в самостоятельном виде, так и с полимерами. А также в качестве ВВ для высокотемпературных детонаторов. Компонент термостойких порохов и пиротехнических смесей.

Получают нитрованием дибензо-1,2,5,6-тетраазациклооктатетраена смесью дымящей азотной и серной кислот при 60°C. Дибензо-1,2,5,6-тетраазациклооктатетраен, в свою очередь, может быть получен из 1,2-диаминобензола.

#### **Получение в лаборатории из о,о'-диаминоазобензола:**

К смеси 4.3г о,о'-диаминоазобензола в 40мл конц. соляной кислоте и 40мл воды при перемешивании и 5°C постепенно добавляли 4г нитрита натрия в 20мл воды. Нерастворимая соль постепенно растворяется с образованием соли диазония. Смесь перемешивали при 5°C в течение часа. Затем добавили небольшое количество мочевины для разложения избытка азотистой кислоты. К смеси постепенно при перемешивании приливали раствор 3.8г азида натрия в 20мл воды (при 5°C). При этом выделяется окрашенный осадок о,о'-диазидаазобензола. Смесь перемешивали 30мин при 5°C, и еще 2 часа при комнатной температуре. Выход о,о'-диазидаазобензола 79%.

о,о'-диазидазобензол смешали с декалином и нагревали в течение 2 ч при 170°C. При этом цвет изменился с оранжево-красного на светло-желтый. Раствор сконцентрировали и выделили дибензо-1,3а-4,4а-тетраазапентален.

дибензо-1,3а-4,4а-тетраазапентален также можно получить следующим способом: 5 г о,о'-диазидазобензола в 200мл бензола поместили в стакан из пирекса с герметичной крышкой. Стакан облучали солнечным светом в течение 13 дней периодически открывая крышку для удаления накапливающегося азота. Кристаллы дибензо-1,3а-4,4а-тетраазапенталена выделяются в виде кристаллического осадка.

Смесь 1ч дибензо-1,3а-4,4а-тетраазапенталена в серной кислоте при охлаждении смешали с 30ч красной дымящей азотной кислотой при охлаждении. Смесь выдержали 15 мин, осторожно нагрели до 60°C и выдержали при этой температуре еще 15мин. После чего реакционную массу вылили в 5ти кратное по объему кол-во ледяной воды. Осадок отфильтровали, промыли водой и высушили.

Литература:

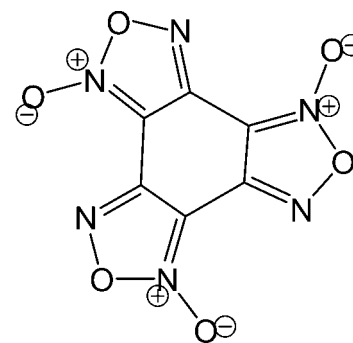
1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5,9 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972, 1980. D1184-1185, T1-T2.
2. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p307
3. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
4. US2904544
5. US3140212

### 3.23 Бензотрифуроксан (т.н. гексанитрозобензол), бензо-трис-(1,2,5-оксадиазол-2-оксид), БТФ, ВТФ.

Бесцветное или желтоватое кристаллическое вещество, при хранении на свету становится оранжево-коричневым. Негигроскопичен. В воде не растворим. Хорошо растворим в ацетоне, ДМФА, ДМСО, бензоле, спирте, эфире и т.п. С некоторыми ароматическими и кислородосодержащими в-вами образует молекулярные комплексы, напр. с бензолом. По чувствительности находится между тетрилом и гексогеном (76-84% для груза 10 кг и высоты падения 25 см. Нижний предел чувствительности – 5 см) Для груза 2.5кг (12 tool) H50= 21см. **t** пл. 197-200°C. Довольно устойчив к нагреванию: Т начала разложения 190°C. Термостойкость за 22часа при 120°C (0.05г газа для чистого продукта, навеска 0.25г). Экзотермически разлагается только при температуре выше **t** пл. При поджигании бурно горит голубым некоптящим пламенем. Энтальпия образования +580-606кДж/моль. Теплота взрыва 5.86МДж/кг (1160ккал/кг при 0.95г/см<sup>3</sup>, 1290ккал/кг при 1.76г/см<sup>3</sup>). Для плотн. 1.859 г/см<sup>3</sup> скорость детонации 8490 м/с, давление на фронте детонационной волны 36 ГПа критический диаметр детонации ок 0.1мм. Плотность 1.901 г/см<sup>3</sup>. Критический диаметр 1.55 мм для 0.7 г/см<sup>3</sup>. Обладает очень высокой температурой при детонации: около 4700К. Объем продуктов взрыва 655л/кг. Состав продуктов взрыва 1 моля БТФ: 2.93моля N<sub>2</sub>, 1.56моля CO<sub>2</sub>, 2.87моля CO и 1.57моля сажи. Фугасность: расширение в свинцовом блоке 178% от пикриновой кислоты, по другим данным 156% от тротила (около 450мл). Метательная способность по октогену 99.7% (плотн. 1.875 г/см<sup>3</sup>).

Импульс в баллистической мортире 147% от тротила (гексоген 150%). Мощное ВВ. Впервые был получен в 1931г (Turek). Применяется в детонаторах некоторых типов, в смесях с другими ВВ (например с октогеном и ТАТВ) и с пластификаторами, а также в некоторых ТРТ. Получают осторожным нагреванием **триазидотринитробензола\*** в инертных растворителях, например при кипячении в ксилоле. Выход практически количественный. При нагревании до 135°C с обратным холодильником в пропионовой кислоте в течение 30мин с выходом 86% - 10г триаминотринитробензола на 45мл пропионовой кислоты, затем разбавляют водой. Неочищенный продукт обладает высокой чувствительностью к мех. воздействиям из-за наличия примеси триазидотринитробензола. Для очистки БТФ подвергают перекристаллизации из бензола.

\* - Желто-зеленые кристаллы, темнеющие на свету. Нераств. в воде, хор. раств. в ацетоне (23.11% при 17°C), несколько хуже в бензоле (5.69% при 17°C). Чувствительность к удару меньше чем у циануртриазида, но выше чем у гремучей ртути, по другим данным менее чувствителен чем гремучая ртуть. Предлагался в качестве ИВВ (мин. инициирующий заряд для тротила 0.02г). При обычной температуре очень медленно разлагается до БТФ, начинает заметно разлагаться при 50°C. **t** пл. ок. 131°C с быстрым разл. до БТФ (при 100°C в сухом состоянии количественно переходит в БТФ за 14 часов). Фугасность 500мл. Скорость детонации 7500 м/с при плотн. 1.54 г/см<sup>3</sup>, плотность 1.805 г/см<sup>3</sup>. Может быть получен взаимодействием тринитрохлорбензола с азидом натрия в ацетоне или в спирте с выходом в 70% (Наилучший выход дает постепенное добавление тонко измельченного тринитрохлорбензола в водно-спиртовой раствор азида натрия) Продукт может быть очищен перекристаллизацией из хлороформа. Вместо



тринитрохлорбензола можно использовать гексанитробензол, при этом образуется продукт лучшей чистоты и с лучшим выходом.

Литература:

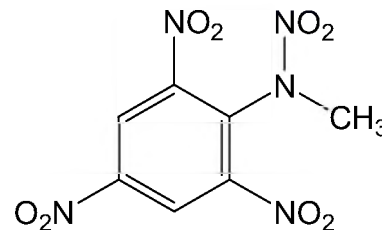
1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 1 – Pergamon Press. Oxford. 1964- P. 603
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 2 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1962. B45.
3. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 306.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 61
6. US4788913
7. W.T. Quinlin and D.V.Hayes. Synthesis of benzotrifuroxane (BTF) LLNL, Livermore, CA MHSNIP-71-886 1971

#### 4.0 Нитрамины

Органические соединения, содержащие нитраминные группы **N-NO<sub>2</sub>**. Как правило мощные но и довольно чувствительные к механическим воздействиям ВВ, некоторые термостойки (Гексоген, октоген). Наиболее известные ВВ среди нитраминов – циклотриметилентринитрамин (гексоген, RDX) – массово выпускаемое ВВ повышенной мощности для военных нужд (по важности занимает второе место после тротила) и циклотетраметилентетранитрамин (Октоген, HMX) – самое мощное среди массово выпускаемых ВВ, к тому же обладающее высокой термостойкостью.

#### 4.1 2,4,6-Тринитрофенил-N-метилнитрамин, тетрил, нитрамин.

Бесцветное кристаллическое вещество. Технический продукт имеет светло-желтый цвет. Растворимость при 20°C и 50°C г/100г: в воде (0.008г и 0.019г), ацетоне (36.7г и 88.6г), бензоле (10.2г и 20.3г), хуже растворим в спирте и дихлорэтано, растворим в конц. азотной кислоте. Более мощное и чувствительное ВВ чем тротил. Чувствительность к удару для груза 2.5кг (12tool 50%) 37см (Гексоген -28см, тротил-148см). Восприимчивость к детонации: 0.29г для гремучей ртути и 0.03г для азида свинца. Разлагается щелочами (до пикратов) и конц. **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** (до метилпикамида). Реагирует с анилином в бензоле, образуя метилнитрамин и 2,4,6-тринитродифениламин. Токсичен, при систематич. контакте вызывает аллергию или экзему на коже. Чистый продукт стоек по отношению к слабым кислотам и не взаимодействует с аммиачной селитрой. Техн. продукт из-за примеси пикриновой кислоты корродирует обычную сталь и несовместим с аммиачной селитрой. При сплавлении с тротилом образует аддукт с **t** пл. 68°C. Теплота взрыва 4.6 МДж/кг (960ккал/кг при 0.98г/см<sup>3</sup>, 1160ккал/кг при 1.69г/см<sup>3</sup>), Теплота образования 7.6 ккал/моль. Энтальпия образования +16.7ккал/кг. **t** пл. 129.5°C разложением. **t** всп. ок. 190°C. Скорость детонации 7500 м/с при плотн. 1.63 г/см<sup>3</sup>. Легко прессуется до высокой плотности (1.71 г/см<sup>3</sup> при 2000 кгс/см<sup>2</sup>). Плотность кристаллического - 1.73 г/см<sup>3</sup>. (при 1.70 г/см<sup>3</sup> давление на фронте детонационной волны 25ГПа, Скорость детонации 7620 м/с. Температура взрыва 2950К). Объем продуктов взрыва 765 л/кг. Фугасность по разным источникам 340-390 мл. Бризантность 113-123% от тротила (песочная проба). Впервые был получен в 1877г (Mertens). Начал использоваться в качестве вторичного заряда в капсулях-детонаторах и прочих средств подрыва с 1906г. Во время 2 мир. войны кроме средств подрыва использовался также в смесевых ВВ для снаряжения боеприпасов, напр. в малокалиберных снарядах в смеси с флегматизатором и в сплавах с тротилом (т.н. тетритолы, которые использовались в индивидуальном виде и в виде плавкой основы для литьевых смесей с гексогеном). В настоящее время тетрил имеет второстепенное значение и в большинстве стран снят с промышленного производства (напр. в США), вместо него используют более мощные ТЭН и особенно гексоген.



Тетрил обычно получают нитрованием диметиланилина (бесцв. жидкость **t** кип. 193.5°C. Применяется в фотографии). При приливании диметиланилина к конц. азотной кислоте происходит самовоспламенение. В промышленности тетрил получают растворением диметиланилина в избытке 92-96% серной кислоты (обычно 1ч диметиланилина на 8-14ч 96% серной кислоты) и нитрованием полученного раствора сульфата диметиланилина конц. азотной кислотой или меланжем. Реакция сопровождается окислением одной метиловой группы и большим тепловыделением. На протяжении всего процесса следует тщательно контролировать ход реакции и температуру, иначе возможно осмоление диметиланилина или даже вспышка. В Германии во время 2 мир. Войны тетрил производили из динитрохлорбензола, обработкой его водным раствором метиламина и нитрованием полученного динитрометиланилина нитрующей смесью до

тетрила. Этот способ был более безопасен и позволяет использовать динитрохлорбензол – широко доступное сырье.

Очень чистый тетрил может быть получен нитрованием диметиланилина большим избытком азотной кислоты плотностью 1.4 (65%). Для этого 1ч. Диметиланилина растворяют в 40ч азотной кислоты при температуре до 7°C. Затем температуру осторожно повышают до 60°C, а по завершении относительно бурной реакции окисления нагревают до 90°C. По охлаждении выделяется тетрил с 78% выходом.

Также тетрил можно получить двустадийным нитрованием монометиланилина азотной кислотой. На первой стадии монометиланилин нитруется 50-60% азотной кислотой до динитрометиланилина, а на второй до тетрила.

### **1) Получение тетрила в лаборатории (нитрование сульфата диметиланилина):**

В нитрационную колбу наливают 10ч 92-95% серной кислоты и нагревают до 38-40°C, затем медленно, при помешивании в течение получаса приливают 1ч диметиланилина, поднимая температуру к концу слива до 50°C. По окончании слива дают выдержку полчаса при этой температуре. Продукт реакции проверяют на полноту нейтрализации: пипеткой набирают неск. мл. смеси и выливают ее в пробирку с 10-ти кратным кол-вом воды. Если всплывают капли диметиланилина, то выдержку продолжают еще 20-30мин. Затем смесь переносят в капельную воронку.

В другую колбу наливают меланж или 90% азотную кислоту (5.5ч в пересчете на 100% азотную кислоту), нагревают в водяной бане до 48°C и при постоянном перемешивании по каплям (со скоростью 1-1.5 капли в секунду) приливают серноокислый раствор диметиланилина, так, чтобы температура в нитраторе к концу слива поднялась до 57°C. Приливание проводят в течение 1-1.5 часа, при этом контролируя, чтобы температура водяной бане была несколько выше 40°C, иначе возможно накопление солянокислой соли диметиланилина с последующим внезапным повышением температуры и вспышкой. По окончании слива делают выдержку при 57°C в течение 10мин. Далее содержимое нитратора охлаждают до комнатной температуры и выливают в пятикратное кол-во холодной воды. Тетрил отфильтровывают. Для очистки кристаллы тетрила переносят в колбу с 2-3 кратным по весу кол-вом воды и барботируют в течение 10 мин острым паром. Таких промывок делают 5, при температурах 40°C, 70°C и три промывки по 100°C. При последней промывке определяют кислотность на лакмус. Если реакция нейтральная, то влажные кристаллы тетрила обезвоживают спиртом, потом растворяют в кипящем ацетоне (прибл. 1ч ацетона на 1ч тетрила). Раствор фильтруют и охлаждают, фильтрат разбавляют водой, кристаллы объединяют, промывают спиртом и сушат при 60°C. Выход 60-90%. Также тетрил можно очистить растворив его в 2-х кратном кол-ве дихлорэтана при 55-60°C, приливают горячую воду, взбалтывают, дают отстояться, нижний водный слой сливают, таких промывок делают 4-5. Дихлорэтан отгоняют и медленно охлаждают. Кристаллы фильтруют и сушат.

### **2) Получение тетрила в промышленности из динитрохлорбензола (Германский метод):**

На первой стадии готовят раствор, состоящий из 300л воды, 1140л 35% водного р-ра гидроксида натрия и 1225кг 25% водного раствора метиламина. Полученную смесь добавляют в течение 12 часов к тщательно перемешиваемой суспензии 2000кг динитрохлорбензола в 1350л воды, нагретой до 95-100°C.

Смесь перемешивают еще час, а затем охлаждают не прекращая перемешивания.

Полученный динитрометиланилин растворяют в кол-ве конц. серной кислоты, достаточном для полного растворения, и в такой концентрации, чтобы при нитровании поддерживалось постоянное кол-во воды в нитросмеси (ок. 16%). Серноокислый раствор приливают к нитросмеси состава 78% азотной кислоты, 6% серной кислоты и 16% воды (кол-во азотной кислоты берется на 20% больше от теории). Приливание продолжается 1ч, при этом удерживается температура 30°C. Затем температуре позволяют подняться до 50-55°C и удерживают ее 40мин. Об окончании нитрования судят по светло-желтому цвету смеси.

В Германии для получения серноокислого раствора динитрометиланилина использовали отработанную кислоту, содержащую 1% HNO<sub>3</sub>, 0.5% NO<sub>2</sub>, 82.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 16% H<sub>2</sub>O, которую доводили до нужной концентрации прибавлением 95% серной кислоты и 20% олеума.

Тетрил отфильтровывали, промывали водой, нагретой до 50°C, смесь перемешивали 10-12 мин, фильтровали и промывали холодной водой до нейтральной реакции, затем сушили при 70°C. Выход тетрила с Т пл. 128.4°C составлял 95.3% по динитрометиланилину.

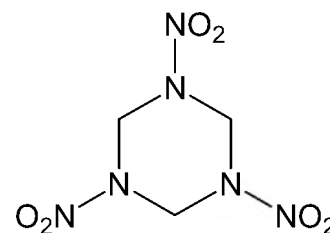
Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 40
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 9 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1980. T148-T164.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p314
4. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
5. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 522.
6. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 540

7. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 136

#### 4.2 Циклотриметилентринитрамин, гексоген, 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан, cyclonite, Hexonite, RDX, Hx, C<sub>6</sub>, T<sub>4</sub>

Бесцветное кристаллическое вещество плохо растворимое в воде (при 0°C – 0.01 г/100 г воды, 20°C – 0.07 г, при 100°C – 0.15 г), растворимость в ацетоне (6.81 г /100 г, 12.8 г при 50°C), диметилформамиде (25.5 г /100 г при 20°C), конц. азотной кислоте (93% - 12.5 г /100 г, в 50% почти нерастворим), ацетонитриле (12 г /100 г при 30°C, 33 г при 80°C) хуже в уксусном ангидриде. При растворении в конц. **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** медленно растворяется с разложением. Разлагается щелочами и разбавленными кислотами (при нагревании), особенно **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** и т.п. Раньше считался неядовитым. При попадании в организм действует как кровяной яд. Не проникает через неповрежденную кожу. Отрицательно влияет на печень, сердце, мозг. ЛД<sub>50</sub> 60-100 мг/кг. В настоящее время за рубежом также рассматривается как потенциальный канцероген (конечные продукты распада) однако увеличения случаев онкологических заболеваний рабочих на заводах производящих гексоген, не зафиксировано. Возможны острые отравления при вдыхании пыли. Детонирует при сильном ударе. При поджигании горит энергично ярким пламенем. Чувствителен к искре и электризуется. (Чувствительность к удару при h=25 см и грузе 10 кг 72-80%, тротил – 4-8%). Для груза 2.5кг 22-24см (50%), по другим данным 28см (12tool. Тротил- 148см, ТЭН -13-16см). Чувствительность к трению 11.5кгс (ТЭН- 4.5кгс, тротил – 29.5кгс, октоген – 10кгс) В последние годы в некоторых странах осваивается выпуск т.н. «малочувствительного» гексогена (IRDX). В результате особого режима перекристаллизации получают кристаллы сферообразной формы, чувствительность к удару а также восприимчивость к ударно-волновому инициированию у такого продукта значительно ниже чем у перекристаллизованного обычным способом. Теплота взрыва 5.45 МДж/кг (1190ккал/кг при 1.1г/см<sup>3</sup>, 1290ккал/кг при 1.7г/см<sup>3</sup>), Теплота образования 14.7 ккал/моль, устойчив к нагреванию до 160°C, выше 100°C становится заметно летучим, t пл. 204.5-205°C с разложением. t всп. ок. 230°C, скорость детонации 5900м/с при плотн. 0.9 г/см<sup>3</sup>, 8360м/с, при плотн. 1.7 г/см<sup>3</sup>. Плотность монокристалла 1.816 г/см<sup>3</sup>. Плохо прессуется. Объем продуктов взрыва 908 л/кг. Бризантность 140% от тротила (песочная проба). Фугасность 450-520мл. Бризантность по обжатию медных крешеров 4.8мм (октоген – 5.4мм, тротил – 2.8мм). Давление на фронте дет. волны – 33.8ГПа при 1.767 г/см<sup>3</sup>. (при 1.80 г/см<sup>3</sup> давление на фронте детонационной волны 34.7ГПа, Скорость детонации 8750 м/с. Температура взрыва 3700К). Метательная способность по октогену 97% (1.76 г/см<sup>3</sup>).



Впервые был получен в 1899г Геннигом (Henning) и запатентован в качестве медицинского препарата. В 1920г был предложен Герцем (Herz) для использования в качестве ВВ. С начала 30х годов 20в началось промышленное производство, достигнувшее к началу 2 мир. войны больших масштабов. Во-время 2 мир. войны по объему промышленного производства ВВ в Германии уступал только тротилу, на настоящий момент эта тенденция, по-видимому, сохраняется. В итоге гексоген почти полностью заменил собой тетрил и частично ТЭН. Более того, в связи с изменением рыночной конъюнктуры в 21 веке в России гексоген оказался в несколько раз дешевле тротила, что послужило причиной замены тротила смесями на основе гексогена в некоторых областях применения.

Широко применяется в настоящее время как бризантное ВВ повышенной мощности для снаряжения капсулей-детонаторов (вторичный заряд), промежуточных детонаторов, детонирующих шнуров и в боеприпасах в смесях с тротилом, флегматизаторами, алюминием, в пластичных ВВ, сенсibilизатор аммиачноселитренных ВВ и т.п.

**1.** Наиболее старый способ получения гексогена – **прямое нитрование уротропина\*** конц. азотной кислотой (окислительный метод). Этот метод и до сих пор не утратил промышленного значения. На 8-15 частей азотной кислоты концентрацией 99-92% соответственно, берут 1 ч уротропина. В целях безопасности температура нитрования не должна превышать 20°C. Азотная кислота должна быть свободной от окислов азота (иметь белый или слегка желтоватый цвет), иначе происходит преждевременное окисление уротропина и выход заметно падает. По окончании добавления уротропина дают выдержку обычно не более часа. Нитросмесь разбавляют водой, до концентрации кислоты около 50%, в которой гексоген практически нерастворим.

Следует отметить, что отработанная кислота содержит довольно большое кол-во органических веществ (термически нестабильна) и в лабораторных условиях ее следует разбавлять большим кол-вом ледяной воды с добавкой мочевины, во избежание скачка температуры и выброса окислов азота. В этом случае после фильтрования гексоген следует очистить нагреванием в 50-60% азотной кислоте и перекристаллизовать из ацетона. Полученный по такому методу гексоген достаточно чист и содержит не более 1% примеси октогена.

При промышленном производстве гексогена во время разбавления начинается окисление большинства примесей в гексогене, что сопровождается выделением бурых окислов азота. Вследствие возможности внезапного ускорения процесса, температуру при разбавлении тщательно контролируют. В пром-ти обычно добавляют воду к нитросмеси, т.к. выливание смеси в воду приводит к выделению гексогена в виде мелкого, плохо фильтрующегося порошка. Для более полного окисления примесей разбавленную кислоту осторожно нагревают, выдерживают при 60-65°C до прекращения выделения бурых паров, охлаждают, а продукт отфильтровывают. После чего гексоген перекристаллизовывают из ацетона или циклогексанола (раств. 12.7 г /100 г при 25°C, 27 г /100 г при 97°C).

При реакции нитролиза с одного моля уротропина выходит 0.7-0.75 моля гексогена (1.1-1.2 масс.ч гексогена с 1ч уротропина), остальная часть уротропина частично окисляется до **CO<sub>2</sub>**, **H<sub>2</sub>O**, **N<sub>2</sub>** и т.д. (промежуточно образуется формальдегид).

Вместо уротропина в лаборатории эффективно использовать динитрат уротропина\*\* (1ч. динитрата на 6-7ч. конц. кислоты). Нитрование проводят в течении часа при 15°C в начале и при 30°C к окончанию реакции. В связи с меньшим тепловым эффектом реакции этот метод более безопасен и обычно дает лучший выход по кислоте. Весьма чистый гексоген можно получить с высоким выходом в лаборатории нитрованием уротропина раствором азотного ангидрида N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в дихлорэтане. Если используется азотная кислота с повышенным содержанием окислов азота, в нее предварительно можно добавить небольшое кол-во (1 ч на 3-4ч уротропина) нитрата аммония и поставить этот раствор в холод до обесцвечивания.

**2.** При использовании р-ра нитрата аммония в конц. **HNO<sub>3</sub>** (известный как метод «К») удается использовать часть выделяющегося при нитролизе формальдегида для получения доп. кол-ва гексогена и улучшения выхода по уротропину. Процесс ведут в 2 стадии: Смесь выдерживают некоторое время при 15°C до завершения образования первой части гексогена. Затем медленно нагревают до 70-80°C, в этих условиях начинается реакция **3NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + 3CH<sub>2</sub>O = (CH<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O**. В присутствии нитрата аммония формальдегид в нитросмеси достаточно устойчив и при повышенных температурах не окисляется а конденсируется в уротропин с последующим образованием гексогена. Однако в силу опр. трудностей, связанных с рециклом отработанной кислоты, содержащей значительные кол-ва нитрата аммония о практическом применении этого способа в настоящее время неизвестно.

**3.** Во время 2 мир. войны был разработан и внедрен способ получения гексогена конденсацией формальдегида (в виде параформа) с нитратом аммония в среде уксусного ангидрида в присутствии катализатора – трехфтористого бора BF<sub>3</sub> (метод «Е»). Реакция идет и без катализатора, но при этом увеличивается доля примесей в гексогене и процесс менее управляем. В лабораторных условиях выход по формальдегиду может достигать 80%. Однако конечный продукт сильно загрязнен и требует дополнительной очистки кипячением с водой в автоклаве и перекристаллизации. После очистки продукт нитролиза обычно состоит из 93.4% гексогена, 6% октогена и 0.6% 1-ацетил-3,5,7-тринитроазациклооктана. После 2 мир. войны этот метод не использовался из-за необходимости тщательной очистки гексогена и низкого качества продукта.

**4.** Комбинируя методы 1 и 3 т.е. проводя нитролиз р-ра уротропина в ледяной уксусной кислоте в присутствии уксусного ангидрида смесью азотной кислоты и нитрата аммония, также удается увеличить выход гексогена по уротропину. Этот способ требует меньшего кол-ва реагентов и очень удобен для организации непрерывного процесса. Поэтому на данный момент он является основным при пр-ве гексогена в пром-ти (метод Бахмана-Росса). Реакция формально идет по схеме: **(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>•3CH<sub>3</sub>COOH + 4HNO<sub>3</sub> + 2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + 6(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O = (CH<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> + 15CH<sub>3</sub>COOH**.

При пром пр-ве в США обычно используют весовое соотношение **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** -13.6%, **HNO<sub>3</sub>** (98%)–17.2%, **(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>** –9.2%, ледяная уксусная кислота – 15%, уксусный ангидрид - 45%. Сначала отдельно смешивают уксусную к-ту с уротропином и готовят смесь **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** с **HNO<sub>3</sub>** при 40°C, а затем добавляют компоненты в подогретый уксусный ангидрид, при этом поддерживается оптимальная температура 68°C, после чего, смесь разбавляют водой и проводят очистку продукта. Неочищенный продукт-сырец может содержать, например 79% гексогена, 6% октогена и 15% малостабильных примесей. После очистки выход гексогена по приведенной реакции составляет 80-85% с содержанием ок. 10% октогена. Из-за примеси октогена продукт имеет немного большую чувствительность к механ. воздействиям чем продукт, полученный по методу 1), однако во избежание удорожания пр-ва операцию отделения гексогена от октогена не проводят.

**5.** Гексоген возможно получить нитрованием 3,7-производных 1,3,5,7-тетрааза[3,3,1]бициклононанов (Напр. ДАПТ\*\*\* и ДПТ) смесью нитрата аммония, азотной кислоты и уксусного ангидрида, причем в зависимости от условий реакции и соотношения компонентов можно получить как довольно чистый гексоген, так и октоген. Преимущества этого метода – повышенная безопасность по сравнению с методом **4.** из-за менее выраженной экзотермичности процесса и возможность получать гексоген с большим выходом (до 98%) и с меньшим содержанием октогена. Однако на данный момент нитрование 3,7-производных 1,3,5,7-тетрааза[3,3,1]бициклононанов применяется, в основном, при получении октогена, а не гексогена.

**6.** Нитрование соединений со сформированным сим-триазиновым кольцом: Некоторые производные сим-триазина типа  $(\text{CH}_2\text{NR})_3$  где **R**- алкил, ацетил, остаток к-ты и т.п. хорошо нитруются азотной кислотой или нитрующей смесью с образованием гексогена, способ интересен тем, что продукт сразу получается высокой чистоты и часто с хорошим выходом, к тому же не требуется специальная очистка от октогена и пр. примесей. До, и во время 2 мир. войны в Германии по этому способу («W» метод) промышленно производился гексоген (в относительно небольших количествах). В качестве сырья использовался пергидротриазинтрисульфат калия (белая соль  $(\text{CH}_2\text{NSO}_3\text{K})_3$ ), который получали конденсацией эквимольных количеств сульфамата калия с водным формальдегидом при pH=5 и 30°C. Соль засыпали в смесь азотной кислоты с  $\text{SO}_3$  в течение 30 мин и выдерживали при охлаждении еще 30мин. Выход по формальдегиду в пром. условиях достигал 80-90% в пересчете на формальдегид, используемый при получении белой соли. Полученный гексоген практически не содержал примесей, однако метод был малорентабельным и после войны, промышленно больше нигде не был осуществлен. Вместо калиевой соли можно использовать аммониевую соль, а вместо  $\text{SO}_3$  более безопасный фосфорный ангидрид  $\text{P}_2\text{O}_5$ . При нитровании безводной азотной кислотой или серно-азотной смесью выход несколько снижается из-за разложения белой соли. Использование нитрующих агентов, содержащих воду приводит к разложению выделяющегося гексогена.

При заместительном нитровании циклотриметилентринитрозоамина\*\*\*\* большим избытком конц. азотной кислоты (или смесью конц.  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) при низких температурах (-40°C) может быть получен гексоген. Более высокие температуры могут вызвать воспламенение или преждевременное разложение ЦТМНА. Процесс проходит в 2 стадии с выделением аналога гексогена с одной нитрогруппой. Гексоген тоже получается высокой чистоты с Тпл. ок 205°C. Этот метод представляет только теоретический интерес. Также ЦТМНА можно нитровать при низкой температуре смесью конц. серной кислоты и нитрата аммония с выходом в 98%.

Следует отметить, что не перекристаллизованный гексоген содержит некоторое количество внутрикристаллической кислоты, которая постепенно выделяется при хранении. Хотя на стабильность самого гексогена в обычных условиях хранения эти следы кислоты практически не оказывают влияния, но под их действием могут разрушаться упаковочные материалы и некоторые компоненты смесевых ВВ (если например гексоген флегматизирован полимерами). Поэтому его следует перекристаллизовывать из ацетона.

### **1) Получение в лаборатории нитрованием уротропина.**

К 100-120г азотной кислоты (конц.>96%) не содержащей окислов азота, при 5-10°C при интенсивном перемешивании малыми порциями прибавляют 10г уротропина. Во время добавления температуру поддерживают на указанном уровне. По окончании смешения выдерживают 20мин при температуре 15-20°C. Для проведения окислительной кристаллизации в колбу наливают 50-70мл 50-55% азотной кислоты, добавляют 0.1-0.2г нитрита натрия и нагревают до 70-75°C. В полученную смесь из двух капельных воронок одновременно добавляют нитромассу и воду с таким расчетом, чтобы концентрация кислоты в колбе удерживалась на уровне 50-55%. При нормальном протекании процесса наблюдается равномерное выделение окислов азота. Если окислы не выделяются, в смесь добавляют неск. кристаллов нитрита натрия. Полученные кристаллы отфильтровывают, промывают теплой водой, переносят в стакан с водой и обрабатывают в течение часа острым паром. Затем отфильтровывают, промывают еще раз водой и сушат при температуре не выше 100°C.

### **2) Получение в лаборатории нитрованием динитрата уротропина.**

175г динитрата уротропина небольшими порциями при перемешивании добавляют к 450мл дымящей азотной кислоты (уд. вес 1.51) охлаждаемой льдом. Каждую последующую порцию прибавляют после растворения предыдущей, при этом температуру удерживают не более 10°C. Продукт реакции при перемешивании приливают к 1л холодной воды, отфильтровывают, промывают содовым раствором и 2ч. кипятят с дистиллированной водой. Выход 88г продукта с Тпл 200-201°C.

### **3) Получение в промышленности нитрованием уротропина смесью азотной кислоты и нитрата аммония («К» метод) Использовался во время 2 мир. войны.**

На первой стадии к раствору нитрата аммония в 99% азотной кислоте добавляли уротропин, реакцию проводили при 15°C аналогично методу **1)** Затем смесь постепенно нагревали до 80°C и выдерживали при этой температуре 30мин, после чего смесь охлаждалась до 20°C. Выпавший гексоген (примерно 90% от всего количества) отфильтровывали на барабанном фильтре, промывали водой и 5% р-ром карбоната аммония. Отработанную кислоту охлаждали до -12°C, на центрифуге отделяли выкристаллизовавшийся «аммония тринитрат»  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ , который использовали заново. Кислоту подвергали насыщению аммиаком для превращения в нитрат аммония, при этом выпадали оставшиеся 10% гексогена. Для получения 1ч гексогена брали 0.48-0.5 ч уротропина, 4.8ч нитрата аммония и 8.6ч

99% азотной кислоты. Ввиду необходимости переработки большого кол-ва реагентов, этот метод был малорентабельным и после войны в промышленности не использовался.

#### **4) Получение в промышленности конденсацией формальдегида с нитратом аммония («Е» метод).**

К уксусному ангидриду, предварительно подогретому до 60-65°C и содержащего 0.4% трифторида бора (катализатор реакции, также повышающий чистоту гексогена), в течение 6ч одновременно добавляли нитрат аммония и параформальдегид (удерживая указанную температуру), после чего смесь охлаждали до 20°C и отделяли гексоген на вакуум-фильтре. Гексоген стабилизировали кипячением в автоклаве при 140°C. С одного реактора получали 160кг гексогена. Для получения 1ч гексогена требовалось 0.63-0.635 ч параформальдегида, 1.8ч нитрата аммония, 5-5.1ч уксусного ангидрида, содержащего 0.019ч фторида бора. Т.е. выход составлял 63-65%, в лабораторных условиях он может быть доведен до 80%. Следует отметить, что простое смешение реагентов и нагрев их до 60°C сопровождаются очень бурной реакцией со значительным тепловыделением, что весьма опасно.

#### **5) Получение в лаборатории по метод Бахмана-Росса (нитрование в среде уксусного ангидрида):**

К подогретым до 60°C 1.7 молям уксусного ангидрида из капельных воронок при перемешивании одновременно добавляли подогретые до 40°C раствор 0.48моль нитрата аммония в 1.11 моль 98% азотной кислоты и раствор 0.24 моля уротропина в 160мл ледяной уксусной кислоты. Во время добавления температуру удерживали около 65°C, после чего смесь выдерживали 20мин при этой температуре и равномерном перемешивании. Смесь разбавили 640мл теплой воды и оставили охлаждаться до 2°C. Затем при этой температуре смесь выдержали не менее 4 часов, гексоген отфильтровали, промыли водой. Для очистки гексоген загрузили в 50-70% азотную кислоту и кипятили 5-10мин. Смесь разбавили водой, отфильтровали гексоген, промыли водой неск. раз и высушили. Т пл. конечного продукта около 200°C.

#### **6) Получение гексогена нитрованием диацетилпентаметилентетрамина.**

11.3г ДАПТ растворили в 6.8г ледяной уксусной кислоты, к полученному раствору попеременно добавляли раствор 10.5г нитрата аммония в 13.1г азотной кислоты и 30г уксусного ангидрида. Каждая порция раствора нитрата аммония равнялась 1г, за порцией нитрата аммония через неск. сек. следовала порция соответствующего кол-ва уксусного ангидрида. Температура реакции удерживалась на уровне 68°C. По окончании добавления всего количества реагентов к смеси добавили еще 2.8г ДАПТ (в сухом виде или в виде раствора в уксусной кислоте), попеременно аналогичным образом добавляя соотв. кол-во раствора нитрата аммония в азотной кислоте и уксусный ангидрид (сохраняя первоначальное отношение реагентов), процедуру повторили 3 раза с кол-вом ДАПТ в 2.8г и последний раз с кол-вом ДАПТ 12.5г (Всего в реакции участвовало 35г ДАПТ). После небольшой выдержки смесь разбавили водой, отфильтровали и высушили. Выход гексогена ок. 98%.

#### **7) Получение в лаборатории нитрованием пергидротриазинтрисульфонов (2 варианта).**

1. К 34.4мл 100% азотной кислоты при 0°C и постоянном помешивании в течение 2 мин добавили 28.4г фосфорного ангидрида. К смеси в течение 5мин добавляли калия пергидротриазинтрисульфонат в количестве 29.4г, смесь охлаждали так, чтобы температура держалась в пределах 25-30°C. После 115мин выдержки смесь вылили в лед (простое разбавление водой уменьшает выход из-за разложения), отфильтровали, промыли содовым раствором и отфильтровали. Продукт загрузили в горячие неск. десятков мл 60% азотной кислоты, выдержали 2 мин и разбавили холодной водой, после фильтрования и сушки получили 11.8г гексогена с Тпл. 204.3-204.7°C.
2. К 100ч хорошо перемешиваемой 100% азотной кислоты при температуре 5-10°C в течение нескольких минут добавляли 50ч пергидротриазинтрисульфоната аммония. Смесь перемешивали 30мин при комнатной температуре а затем вылили в лед. Выход 75%. Т пл. неочищенного продукта 201°C.

#### **\* - Уротропин, гексаметилентетрамин, гексамин**

Бесцветное кристаллическое вещество хорошо растворимое в воде (при 20°C – 81.3 г /100 г воды, при повышении температуры растворимость уменьшается), растворимое в спирте (2.9 г /100 г) Возгоняется при 230°C. С разбавленными кислотами образует малоустойчивые соли, концентрированными разлагается на формальдегид и аммиак. С азотной кислотой концентрацией менее 80% образует динитрат, нитруется более концентрированной. Устойчив к растворам щелочей. Получают взаимодействием растворов аммиака и формалина. Применяется как сухое горючее (сухой спирт), как отвердитель эпоксидных смол, в медицине. Может быть использован в качестве сшивающего агента для гуаргама в водонаполненных ВВ и т.д.

## **\*\* - Динитрат уротропина (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>•2HNO<sub>3</sub>**

Бесцветные пластинчатые кристаллы сильнокислого вкуса. **t** пл. 165°C с разложением. Влажный или на воздухе постепенно разлагается с выделением формальдегида. Однако в сухом месте может храниться неск. недель без видимого разложения. **t** исп. ок. 190°C. Фугасность 190-220 мл. Теплота взрыва 2434кДж/кг. Объем продуктов взрыва 1081л/кг. Чувствительность к удару несколько ниже чем у тротила, однако интереса для использования в качестве ВВ не представляет из-за малой мощности и плохой стойкости. Хорошо растворим в воде. Гигроскопичен – впитывает воду до 20%, поэтому сушат промыванием абсолютным спиртом. Может быть получен приливанием 50-60% HNO<sub>3</sub> к насыщенному водному раствору уротропина при температуре ниже 15°C, выделяются пластинчатые кристаллы, их отфильтровывают и промывают спиртом. Отработанная кислота должна содержать 20% HNO<sub>3</sub>, в которой динитрат наименее растворим. Выход 90-95%.

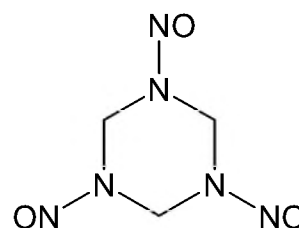
## **\*\*\* - ДАПТ (диацетилпентаметилентетрамин)**

Бесцв. кристаллы.

Получение ДАПТ в лаборатории с выходом 65-100%: К 980 г. уротропина добавили 980 мл. воды, тщательно размешали, охладили до 0°C, добавили 490 г льда, а затем в течение 30сек при тщательном перемешивании прилили 560 г. уксусн. ангидрида. Реакция образования ДАПТ заканчивается примерно через минуту. От побочных продуктов продукт очищают пропусканием острого пара через реакционную массу. Для очистки от полимеров формальдегида и уксусн. к-ты, смесь нагревали в теч. 20-30 мин до 120-140°C, затем охладили, продукт отфильтровали, промыли и высушили. Следует учитывать, что ДАПТ склонен к разложению в кислом р-ре при тем-ре выше 20°C.

## **\*\*\*\*- Циклотриметилентринитрозамин, ЦТМТНА, ТТТ.**

Представляет собой светло - желтые кристаллы плохо растворимые в воде (0.2% при 20°C), хор. растворимые в ацетоне (68.5 г на 100 г при 20°C, 180.8 при 50°C), метаноле. **t** пл. 107°C. Разлагается выше 150°C. Взрывчат, Чувствительность к удару как у тротила. Бризантность по Касту 4.7мм (гексоген - 5.9мм, тротил - 4.2мм). Бризантность 102-118% от тротила (песочная проба). Фугасность 369 мл. Теплота образования 68.3 ккал/моль. Теплота взрыва 3.78 МДж/кг (980ккал/кг при 0.72г/см<sup>3</sup>, 1200ккал/кг при 1.51г/см<sup>3</sup>). Объем продуктов взрыва 853 л/кг. Скорость детонации 7800 м/с при плотн. 1.53 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.586 г/см<sup>3</sup> Химически нестойк; разлагается кислотами, щелочами и на свету, в расплавленном состоянии реагирует с некоторыми металлами. Разлагается водой при кипячении, очень медленно – в присутствии влаги при обычной температуре. Однако хорошо очищенный от примесей весьма устойчив. Примеси кислотного характера сильно ухудшают стойкость ЦТМТНА. При -20°C растворяется в конц. серной к-те, при более высоких температурах реагирует со взрывом. Менее токсичен чем гексоген, но обладает более выраженной потенциальной канцерогенностью. В кол-ве 42 или 58% образует с тротилом легкоплавкие эвтектики, **t** пл. 55°C, **t** разл. 85°C. Во время 2-ой Мир Войны имел ограниченное практ. применение в литьевых смесях с тротилом и прессованный до 1.5 г/см<sup>3</sup> с добавкой 2.5% фенантрена и 1% дифениламина в качестве стабилизаторов.



Получают при сливании р-ров нитрита натрия, уротропина (5:1 моль) и слабой минеральной к-ты (соляная, серная, азотная) при температуре около 0°C и интенсивном охлаждении смесью льда с солью. Во избежание перегрева вследствие бурной реакции, слив компонентов можно осуществлять и постепенно, при этом необходимо соблюдать условие чтобы рН среды нитрозирования был не более 1-1.5, иначе в смеси начнется образование динитрозопентаметилентетрамина (ДНПТ). ЦТМТНА выделяется в виде плотной пены, которую отделяют, отжимают, промывают ледяной водой и перекристаллизуют из ацетона. Перекристаллизованный довольно стабилен при хранении в темноте. Выход продукта около 50%, есть сообщения, что выход может составить 85% при использовании разбавленной азотной кислоты.

### **Получение в лаборатории:**

1. К раствору 7г уротропина в 200мл смеси воды и льда одновременно при активном перемешивании добавляли раствор 15г нитрита натрия в 50мл воды и 6N соляную кислоту в соотношении необходимом для удержания рН=1. Смесью выдержали 30мин при 0°C и отфильтровали. Выход 4.4г (50%) Тпл. 104.5-106°C.
2. 7г уротропина растворили в 50мл воды, полученный раствор прилили к смеси 26мл конц. соляной кислоты и 400г льда. Затем при активном перемешивании сразу же прилили раствор 10.4г нитрита натрия в 50мл воды. После часовой выдержки продукт отфильтровали. Выход 3.6г Тпл. 106-107°C.

Следует отметить, что по более поздним исследованиям реакция нитрозирования полностью заканчивается через 20мин после смешения компонентов, поэтому более продолжительная выдержка приводит к уменьшению выхода из-за разложения конечного продукта под действием кислоты.

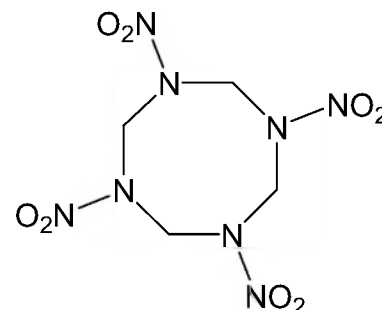
3. 0.2 моля уротропина растворили в воде и быстро смешали с водным раствором 0.55 моль серной кислоты, температуру на всем протяжении синтеза поддерживали +6°C. После чего в течение 5 минут добавляли насыщенный водный раствор 1 моль нитрита натрия. Объем воды используемый для приготовления всех 3 х растворов – 800мл. Смесь выдержали 20 мин при энергичном перемешивании. Выход 22.6г. Температура реакционной смеси не должна подниматься выше 20°C, во избежании значительных потерь продукта.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 77,121
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 3,9 – Piccating Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1966,1980. C611-C624,C630-C632, R120-R146.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p69,71
4. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
5. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 197,208.
6. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 131
7. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 193
8. US3937703
9. US5250687
10. H447
11. US2434879
12. US2395773
13. US2355770
14. GB899695
15. Svatopluk Zeman, and Róbert Varga – STUDY OF THERMAL AND DETONATION REACTIVITIES OF THE MIXTURES CONTAINING 1,3,5-TRINITROSO-1,3,5-TRIAZINANE (TMTA) – Proc. of 8th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2005
16. Duncan Watt, Frédéric Peugeot, Ruth Doherty, Michael Sharp, Darko Topler, David Tucker. REDUCED SENSITIVITY RDX, WHERE ARE WE? Proc. of 35<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2004.
17. C. SPYCKERELLE, A. FRECHE, G. ECK and C. BOUTRY. Ageing of I-RDX® and of compositions based on I-RDX® Proc. of 35<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2004.
18. W.P. Binnie. H.L.Cohen and George F. Wright. Tripotassium 1,3,5-Triazacyclohexane-1,3,5-Trisulfonate. JACS Vol 72 1950 p 4457-4459.
19. W.E.Bachmann and N.C.Deno, The nitrosation of hexamethylenetetramine and related compounds, JACS 73, 2777 (1951)
20. P.Aubertein, Sur la trimethylene trinitrosamine, Mem poudres 33, 227 (1951)
21. RU2248958

#### 4.3 Циклотетраметилентетранитрамин, 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктан, октоген, HMX, homocyclonite

Наиболее мощное из массово выпускающихся ВВ. Существует в 4 формах:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . Наиболее устойчивая и стабильная при обычной температуре -  $\beta$ .  $\alpha$  (1.87 г/см<sup>3</sup>) и  $\gamma$  имеют чувствительность к удару близкую к ИВВ,  $\delta$ -форма малостабильна при обычной температуре. Бесцветное кристаллическое вещество практически нерастворимое в воде (0.005 г на 100 г при 25°C, 0.02 г при 100°C), спирте, эфире, растворимое в ацетоне (2.1 г /100 г при 22°C, 4.0 г /100 г при 50°C), циклогексаноне, ДМФА и ДМСО (насыщенный раствор гексогена и октогена при 30°C, содержит 25.1г и 44.0г гексогена и октогена соответственно на 100г ДМСО). Разлагается концентрированными кислотами и р-рами щелочей в ацетоне и т.п. (однако хим. устойчивость значительно выше чем у гексогена). Светостойчив. Из-за меньшей растворимости во много раз менее токсичен чем гексоген. Несколько более энергоемкое (из-за большей плотности) и чувствительное ВВ чем гексоген. Чувствительность к удару при h=25 см и грузе 10 кг 72-80%, (тротил 4-8%) Для 12tool и груза 2.5кг H50=32см (тротил – 148см, гексоген – 28см). Чувствительность к трению 10кгс (ТЭН- 4.5кгс, тротил – 29.5кгс, гексоген– 11.5кгс) Бризантность 122-155% от тротила (песочная проба). Бризантность по обжатию медных крешеров 5.4мм при 1.83 г/см<sup>3</sup> (гексоген 4.8мм при 1.75 г/см<sup>3</sup>, тротил 2.8мм при 1.6г/см<sup>3</sup>). Фугасность ок 450 мл. t пл. 279 - 280°C с разложением. Термостойкость 0.07мл газа за 48ч при 120C



(Навеска 1г). Термостойкость до 220°C.  $t$  всп. ок. 330°C, Теплота взрыва 5.73 МДж/кг ( $\beta$  форма) (1210ккал/кг при 1.3г/см<sup>3</sup>, 1300ккал/кг при 1.8г/см<sup>3</sup>). Теплота образования 17.9 ккал/моль. Энтальпия образования +60.5ккал/кг. скорость детонации 9110 м/с при плотн. 1.89 г/см<sup>3</sup>. (при 1.90 г/см<sup>3</sup> давление на фронте детонационной волны 39.3ГПа, Скорость детонации 9100 м/с.) Плотность 1.92 г/см<sup>3</sup> ( $\beta$  форма). Объем продуктов взрыва 782 л/кг (по другим данным 755 л/кг).

Впервые был выделен из продуктов нитролиза уротропина в середине 2 мир. войны (1942г). Довольно продолжительное время октоген рассматривался прежде всего как вредная примесь к гексогену, повышающая чувствительность и, на первый взгляд, снижающая его мощность, из за более низкого фугасного действия относительно гексогена. Однако из-за большей плотности и, соответственно, давления детонации, смеси на основе октогена вместо гексогена на 10-15% более эффективны например в кумулятивных боеприпасах, к тому же октоген обладает гораздо лучшей термостойкостью.

Применяется в качестве мощного ВВ в разл. боеприпасах в смесях с флегматизаторами, полимерами, тротилом, алюминием и т.п., а также в детонирующих шнурах, высокотемпературных средствах подрыва и для взрывных работ в высокотемпературной среде. Компонент многих смесевых твердых ракетных топлив (в кол-ве до 25%). На настоящий момент октоген является наиболее мощным из массово выпускаемых индивидуальных ВВ.

Хорошо очищенная  $\alpha$ -форма при размере кристаллов 1-5 микрона имеет очень низкую чувствительность к удару (150 см против 35 см. у  $\beta$ -октогена и 40 см. у гексогена, замеренных в одинак. условиях). В связи с меньшей твердостью кристаллов, октоген прессуется несколько лучше гексогена. Получение октогена обычно связано с производством гексогена, т.к. в октогене-сырце обычно всегда присутствует значительное кол-во гексогена и необходимо их разделение. По состоянию на 1981г в США стоимость октогена была приблизительно в 5 раз больше стоимости гексогена, хотя оба вещества получали из одних и тех же компонентов.

Условно методы получения октогена можно разделить на 3 группы:

**1.** Нитрование уротропина по модифицированной схеме Бахмана аналогично гексогену, исходят из тех же реагентов, но используют другую последовательность при их внесении, несколько меньшую температуру реакции и иной состав для нитрующей смеси. Большему выходу октогена способствует большее содержание  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и нитрата аммония, меньшая кислотность смеси, а также меньшие температуры. Например в США при промышленном пр-ве использовали следующий состав реакционной смеси:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 11%,  $\text{HNO}_3$  (98%) – 11%,  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  –17%, ледяная у.к. – 18%, уксусный ангидрид - 54%. Обычно выход октогена не превышает 45% (считая что получается 1.5моля октогена из 1 моля уротропина).

Установлено, что при синтезе октогена происходит постепенное образование динитропентаметилентетрамина ДПТ\*, из которого собственно при последующем нитролизе и образуется октоген, поэтому в дальнейшем были разработаны двухстадийные методики, где процесс ведут таким образом, чтобы на первой стадии ДПТ успел накопиться, а на второй стадии происходил нитролиз до октогена.

Добавление параформальдегида или дополнительного кол-ва уротропина на определенном этапе также увеличивает выход октогена. В одной из лабораторных вариаций уксусноангидридного метода получают октоген с 95% выходом и 90% чистоты. Двухстадийный метод является основным при пр-ве октогена в пром-ти.

От примесей гексогена очищают например переводом его в комплексы ДМФА, которые после фильтрования разрушают водой. Также распространено нагревание октогена в тройном кол-ве ацетона, в результате чего основная часть более растворимого гексогена переходит в раствор. Обычно после нитрования октоген получается в виде  $\alpha$ -формы. Для получения  $\beta$  формы необходимо неск. часов выдержки ацетонового раствора  $\alpha$ -формы. При медленном охлаждении насыщенного раствора октогена в ацетоне или нитрометане кристаллизуется  $\beta$  форма, при быстром -  $\alpha$ . Примеси гексогена в октогене также можно разрушить слабым водным р-ром щелочей или карбоната натрия, однако это приводит к бессмысленной трате гексогена.

**2.** Использование заранее приготовленного ДПТ также позволяет увеличить выход октогена. Лабораторные методы нитрования ДПТ с помощью нитрата аммония и азотной кислоты в уксусном ангидриде дают выход октогена до 75-80% со сравнительно невысоким содержанием гексогена. Нитрование ДПТ также можно проводить 10% р-ром нитрата аммония в конц. азотной кислоте с выходом порядка 48% (в отсутствие нитрата аммония выход приблизительно в 2 раза меньше). Реакцию нитролиза ведут при 10-12°C. Несмотря на меньшие выходы, чем при использовании уксусного ангидрида, данный т.н. «безацетатный» метод проще и удобнее для осуществления в промышленности, т.к. не требуется установок для регенерации кислоты. Процесс связан с получением самого ДПТ, а отработанная разбавленная азотная кислота идет на получение технического нитрата аммония, предназначенного для изготовления промышленных ВВ в результате чего достигается безотходность пр-ва. Данным способом изготавливается значительная часть октогена, производимого в России.

Октоген может быть получен при нитровании не только ДПТ, но и других 3,7-производных-1,3,5,7-тетрааза[3,3,1]бициклононанов, в первую очередь диацетилпентаметилентетрамина ДАПТ (Получение см ст. гексоген). смесью конц.  $H_2SO_4$  и азотной кислоты (также можно использовать нитрат калия или натрия) до динитродиацетилтетраазациклооктана, который затем нитруют конц. азотной к-той с добавлением  $P_2O_5$  полифосфорной кислоты или азотного ангидрида. В этом случае получается октоген достаточно высокой чистоты, не содержащий гексогена. Соответственно этот метод не требует затрат на процесс разделения гексогена и октогена. Кроме ДАПТ в препаративных целях возможно использование динитрозопентаметилентетрамина (ДНПТ\*\* Нитрование этого вещества должно проводиться при низких температурах во избежание самовоспламенения), дисульфопентаметилентетрамина (ДСПТ) и т.д.

**3.** Также октоген можно получить нитрованием некоторых N-производных циклического сим-тетраазаоктана смесью азотной кислоты с  $P_2O_5$  или азотным ангидридом. Чаще всего для этих целей используется тетраацетилтетраазациклооктан (ТАТ).

#### **1) Лабораторное получение октогена нитролизом уротропина в одну стадию:**

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и двумя капельными воронками помещают смесь 30г уксусного ангидрида, 75г ледяной уксусной кислоты и добавляют 10г уротропина. В отдельном стакане смешивают 32.5г 98-99% азотной кислоты и 13.5 г сухого нитрата аммония. Содержимое колбы нагревают до 40-45°C и затем в течение 20минут одновременно сливают полученный раствор нитрата аммония в азотной кислоте и 28г уксусного ангидрида. Температура во время слива не должна превышать 50°C. По окончании слива дают выдержку при температуре 45-50°C в течение часа, а затем горячую смесь фильтруют через пористый стеклянный фильтр. Продукт промывают сначала горячей, а затем холодной водой. Промытый октоген переносят в колбу, заливают 60мл 10% азотной кислоты и при перемешивании нагревают в течение часа на кипящей водяной бане для разложения побочных продуктов. Суспензию охлаждают до 20°C, отфильтровывают продукт на бумажном фильтре и промывают теплой (50-55°C) водой до исчезновения кислой реакции. Выход 40-45%. Т пл. продукта 265°C. Полученный октоген содержит довольно значительное кол-во гексогена. При необходимости их можно разделить при помощи ацетона.

#### **2) Получение октогена нитролизом уротропина в присутствии параформальдегида:**

В 10 или 6 литровую колбу, снабженную мешалкой, термометром и тремя капельными воронками поместили 785г ледяной уксусной кислоты, 13г уксусного ангидрида и 17г параформальдегида. Смесью нагрели до 44±1°C и перемешивали при этой температуре 15мин. Поддерживая указанную температуру одновременно приливали соблюдая пропорциональность раствор 101г уротропина в 165г уксусной кислоты, 320г уксусного ангидрида и 180г раствора полученного растворением 840г нитрата аммония в 900г 99-100% азотной кислоты. После добавления смесь перемешивали 15 мин. Затем соблюдая пропорциональность одновременно добавили 320г уксусного ангидрида и 271г раствора нитрата аммония в азотной кислоте. После чего влили 160г уксусного ангидрида. Смесью перемешивали 60мин, влили 350г горячей воды и кипятили с обратным холодильником 30мин. Добавляя лед охладили смесь до 20°C, отфильтровали нерастворимый осадок, который потом промыли 3-мя порциями холодной воды. Выход составил 95% (200г) октогена с чистотой более 90%. После перекристаллизации из кипящего ацетона получили продукт с Т пл. 278-279°C.

#### **3) Получение октогена нитролизом ДПТ смесью азотной кислоты, нитрата аммония и уксусного ангидрида:**

В 47мл 98% азотной кислоты растворяют 44г нитрата аммония. Раствор ставят в прохладное место до обесцвечивания. В двухлитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром помещают 460мл уксусного ангидрида и 100г ДПТ. Смесью нагревают до 60°C, через 10 минут начинают добавление раствора нитрата аммония в азотной кислоте при температуре 60-65°C. В связи с бурной реакцией в течение первых 5 минут температуру водяной бани следует держать в районе 20-30°C, за последующие 5 мин добавления температуру бани повышают до 40°C. Смесью выдерживают при перемешивании и температуре 60-65°C один час. Первые кристаллы октогена начинают выпадать через несколько минут после окончания добавления. Колбу снимают с водяной бани и ставят охлаждаться до 50°C и по достижении этой температуры при перемешивании быстро вливают 450мл холодной воды. Смесью нагревали 12 часов с обратным холодильником. После фильтрования получили 102г продукта с Т пл. 272-276°C После перекристаллизации из ацетона получили 80г октогена с Т пл 278-280°C.

#### **4) Получение октогена через ДАПТ без промежуточного выделения ДАПТ:**

14г уротропина и 6.2г ацетата аммония добавили к охлажденным до 5-10°C 7мл воды. При этой температуре в течение часа по каплям добавляли 30.6г уксусного ангидрида. Полученный прозрачный раствор ДАПТ перемешивали полчаса, а затем добавляли по каплям в течение 80мин при температуре 15-20°C к смеси 63г 99% азотной кислоты и 221г 96% серной кислоты при перемешивании. По окончании добавления массу перемешивали 20мин и влили в 1кг колотого льда. Затем добавили 1.5л воды и собрали осадок 1,5-диацетилоктагидро-3,7-динитро-1,3,5,7-тетразина (DADN) Т пл. 265°C. Выход 27.7г (95%) с чистотой порядка 100%\*\*.

Полученный DADN смешивают с 98% азотной кислотой и 88% полифосфорной кислотой в кол-ве 7.5 и 16.5г на 1 г DADN соответственно. Смесь выдерживают час при 60-70°C. Таким образом получают октоген с 99% выходом и 100% чистотой. При использовании смеси 25г 97%азотной кислоты и 8.4г пентоксида фосфора на грамм DADN, выдерживая смесь при 50°C в течение 50мин также получают выход 99% с чистотой 100%. Использование одной азотной кислоты или серно-азотных смесей не позволяет получить выход более 45%.

### 5) Получение октогена нитрованием тетраацетилтетраазациклооктана (ТАТ)

Получение ТАТ из уротропина через ААНТ:

Сначала получают т.н. гексагидрат уротропина, смешиванием уротропина, и соотв. кол-ва воды, смесь охлаждают до -30°C : затем при помешивании добавляют чуть больше 2 молей уксусного ангидрида на моль уротропина, уксусный ангидрид перед смешиванием также охладили до -30°C, температура повышается до 40-50°C. Для очистки ААНТ, реакционную массу нагревают до 130-140°C в потоке воздуха в течение 20-30мин для испарения примесей. К полученному "воскообразному" ацетилпроизводному диэфиру добавляют 3 моля уксусного ангидрида на моль продукта, смесь при помешивании нагревают до 110-120°C, через 2часа охлаждают до комнатной температуры, добавляют немного катализатора в виде медной и железой стружки (можно использовать порошкообразные оксиды этих металлов), держат в течении 1.5 часа, при этом испаряется формальдегид, приливают 2 моля воды, ТАТ отфильтровывают и очищают нагреванием до 130-150°C в токе воздуха в течение 20-45мин. Выход ТАТ обычно составляет 90-100%.

Получение ТАТ из ДАПТ:

К 1482г охлажденного ДАПТ добавили 1570г уксусного ангидрида при энергичном перемешивании, смесь необходимо охлаждать таким образом, чтобы температура не превысила 130°C. После первичного разогревания температуру смеси держат в пределах 120-130°C в течение 2часов. К полупродукту (циклический моноэфир содержащий 3 ацетильные группы) добавляют 126г воды и около 5 молярных процентов оксида меди и (или) железа. Через 1.5часа добавляют еще немного воды (1 моль на моль исходного ДАПТ), температуру повышают до 130-140°C в струе воздуха на 20-30мин для удаления примесей. Затем температуру быстро поднимают до 140-150°C и убирают источник тепла. Добавляют небольшое кол-во ацетона и охлаждают. Охлажденный продукт промывают ацетоном и сушат при 100°C. Хранят в плотно закупоренной емкости во избежание поглощения влаги из воздуха.

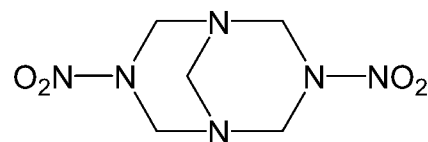
Нитрование ТАТ смесью азотной кислоты и фосфорного ангидрида:

562.5г пентоксида фосфора растворяют в 1125мл азотной кислоты концентрацией не менее 98%. 500г ТАТ добавляют порциями по 125г в полученную нитросмесь с интервалом 30мин. При этом поддерживается температура в пределах 30-45°C, предпочтительно 37°C. Смесь перемешивают 5 часов после внесения ТАТ, а затем оставляют на 12-24ч при комнатной температуре. Продукт разбавляют водой, фильтруют, многократно промывают теплой водой и сушат. Выход 1-ацетил-3,5,7-тринитроазациклооктана (SOLEX, SEX, QDX. t пл. 225°C, также находит применение как ВВ, имеет чувствительность в 2 раза меньшую, чем гексоген) составляет 96%.

Для приготовления 100г октогена, 100мл конц. Азотной кислоты помещают в реактор при температуре 15°C. К кислоте осторожно добавляют при охлаждении 80г пентоксида фосфора, не позволяя температуре подниматься выше 20°C. По окончании добавления к нитросмеси осторожно присыпают 100г полученного на предыдущем этапе SOLEX-а, вязкую смесь непрерывно перемешивают и охлаждают, а когда она перестанет греться, переносят в герметичный контейнер с мешалкой, где перемешивание продолжается 24-48ч при комнатной температуре. Затем разбавляют водой, фильтруют, многократно промывают горячей водой и сушат. Выход альфа-октогена количественный. (применяя несколько большее кол-во нитросмеси, постепенно добавляя пентоксид фосфора и поддерживая температуру 37°C удаётся завершить реакцию через 5 часов).

### \*- ДПТ- динитропентаметилентетрамин.

Бесцв. кристаллический порошок, умеренно растворим в ацетоне и др. орг. растворителях. Нерастворим в холодной воде, но гидролизует горячий. t пл. ок. 215°C. В пром-ти получают взаимодействием 85-95% азотной кислоты с динитратом уротропина. Реакцию ведут при 50°C в течение 1мин, модуль около 3.5 после чего раствор нейтрализуют водным аммиаком. Выход 60-65%, при замкнутом цикле суммарно выход ДПТ достигает 70-75%, и его используют для получения октогена без использования уксусного ангидрида. Может также быть получен взаимодействием уротропина, азотной кислоты и нитрата аммония в уксусном ангидриде, динитрата уротропина и серной кислоты с выходом 31%. В препаративных целях – реакцией между нитрамидом (возможно использовать нитромочевину или динитромочевину), формальдегидом и аммиаком.



### Получение ДПТ из нитромочевины:

10.5г нитромочевины смешали с 60мл 37% р-ра формалина, смесь подогрели до 45°C и перемешивали до растворения нитромочевины, смесь охладили до 25-30°C и добавлением 5% р-ра гидроксида натрия довели

pH до 2-3. Смесь энергично перемешивали до прекращения выделения углекислого газа, раствор нагрели до 65°C и перемешивали еще час, затем охладили до комнатной температуры, добавили 43%р-р аммиака до достижения pH = 6-7. При этом наблюдается осаждение ДПТ в виде кристаллов, добавление аммиака продолжали до тех пор, пока выпадение ДПТ не прекратилось. Выход 5.8г (52%).

#### **Получение ДПТ из динитромочевины и уротропина:**

5г мочевины присыпают при перемешивании и температуре -5-0°C к смеси 10мл конц. азотной кислоты (98%) и 10мл технического олеума (20%). После выдержки в течение 30мин при температуре 0°C реакционную массу выливают в смесь 30г льда с водой при температуре не более 20°C и добавляют 9.7г уротропина. Затем раствор нагревают до 50°C и после выдержки в течение часа нейтрализуют реакционную массу 25% р-ром аммиака при температуре 20-25°C до pH = 6. Делают выдержку 45мин при температуре 20°C и образовавшийся продукт отфильтровывают. Осадок промывают водой и сушат при комнатной температуре. Выход 62.5% (11.3г). Олеум можно заменить конц. серной кислотой, при этом выход несколько падает.

\*\*.- При использовании молярного соотношения азотная кислота:уротропин 6.6 и 3.3 получается выход DADN 93 и 91% соответственно с чистотой продукта 100% и 96% соответственно. При использовании 70% азотной кислоты и указанных выше молярных соотношений получается выход DADN 92 и 88% соответственно с чистотой продукта 97% и 93% соответственно.

Для получения DADN также используют заранее полученный ДАПТ (получение см. ст. «гексоген»). Нитрование проводят в смеси нитрата калия и конц. серной кислоты или в нитросмеси полученной смешением 70% азотной кислоты и 96% серной (в этом случае выход и чистота продукта несколько повышаются). Например: 4.1г нитрата калия смешали с 10мл серной кислоты пл. 1.84 г/см<sup>3</sup>. При температуре 25°C в течение 12мин при активном перемешивании добавляли 2.12г ДАПТ. Смесь перемешивали еще час и вылили в 250мл ледяной воды. К раствору добавили карбонат калия до pH = 8 при этом выпал осадок DADN, его отфильтровали, промыли водой и высушили в вакууме. Выход 2.0г и Тпл 261°C.

#### **ДНПТ – динитрозопентаметилентетрамин.**

Светло-желтый кристаллический порошок Тпл 215°C с разл.

Не растворим в воде, раств. в горячем спирте. Горячей водой быстро гидролизуетсся с выделением газа (азот). При обычной температуре реагирует с кислотами с самовоспламенением. Применяется как порофор при производстве вспененной резины и в качестве газообразующей добавки к водонаполненным и эмульсионным АСВВ.

Получают нитрозированием уротропина при температуре до 5°C и pH>3.

#### **Получение ДНПТ нитрозированием уротропина в среде соляной кислоты:**

Раствор 7г уротропина в 50мл воды добавили к 13мл конц соляной кислоты и 400г льда, после чего быстро прилили раствор 20.8г нитрита натрия в 50мл воды. Через час продукт отфильтровали, промыли водой и высушили. Выход 7.1г. Тпл 207-209°C.

#### **Получение ДНПТ нитрозированием уротропина в среде уксусной кислоты:**

В среде уксусной кислоты получается исключительно ДНПТ, т.к. pH уксусной кислоты любой концентрации превышает 3.

К охлажденному до 0°C раствору 7г уротропина в 450мл воды добавили охлажденный раствор 20.8г нитрита натрия в 50мл воды. Уксусная кислота в кол-ве 19.4мл добавлялась в течение дня небольшими порциями с таким расчетом чтобы pH смеси был между 6 и 7. Выход 6.6г. Тпл 215°C.

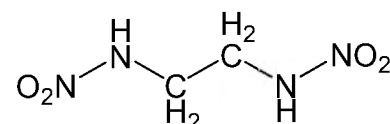
#### **Литература:**

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 117
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 3,7,9 – Piccatingny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1966,1975,1980. C605-C610, H162, T83-T99.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p239
4. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
5. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 268.
6. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 334
7. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 199
8. Орлова Е.Ю. и др. Октоген – термостойкое взрывчатое вещество. М. Недра. 1975.
9. US6194571
10. US4338442
11. US3978046
12. US3978046
13. US6201117

14. US6214988
15. US4086228
16. US3979379
17. US3987034
18. US3297681
19. US3926953
20. US4785094
21. US4925936
22. US2678927
23. RU2198886
24. V.I.Siele and others, Alternative procedures for preparing HMX. Prop. and Explos. 6, 67-73 (1981)
25. US4767854

#### 4.4 Этилендинитрамин, N,N'-динитроэтилендиамин, ЭДНА, halexite.

Бесцветное кристаллическое вещество плохо растворимое в холодной воде (0.3 г /100 г при 25°C, 4.95 г /100 г при 75°C, 16.4 г /100 г при 95°C), спирте (1.25 г /100 г при 25°C, 10.1 г /100 г при 75°C), хорошо растворим в ацетоне, диоксане и нитробензоле, нерастворим в эфире.



Негигроскопичен. Медленно разлагается в нейтральной и кислой среде до

этиленгликоля, ацетальдегида и  $N_2O$  (наиболее быстро разлагается разбавленной  $H_2SO_4$ ), в щелочной среде – стойкое соединение. Во влажном виде разлагается при  $t$  выше 50°C, примеси и продукты разложения катализируют распад. С некоторыми металлами и щелочами образует чувствительные соли (соли серебра и олова имеют такую же чувствительность как гремучая ртуть, но не обладают иницирующей способностью). Во влажном виде сильно корродирует многие металлы, но не действует на алюминий и нержавеющую сталь. Чувствительность к удару по стандартной пробе (h=25 см и грузе 10 кг) 75-80% и 34см для груза 2.5кг (50%). Мин. иницирующий заряд 0.21г гремучей ртути или 0.13г азид свинца. Теплота образования -137.7ккал/кг. Энтальпия образования -165.3ккал/кг. Теплота взрыва 5.36 МДж/кг, в сухом виде устойчив до 120°C,  $t$  пл. 175 - 178°C с разл. Термостойкость – 0.2% потеря массы при 100°C за 48 часов.  $t$  исп. 185°C. Скорость детонации 7750м/с при плотн. 1.55 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.75 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 420-447мл Бризантность 119% от тротила или 52.3г (песочная проба). По другим методам определения бризантности (plate cutting test) также бризантен как и ТЭН. Мощность в баллистической mortar – 139% от тротила. Объем продуктов взрыва 908 л/кг. ЭДНА сочетает высокую способность взрываться посредством теплового иницирования со сравнительно низкой чувствительностью к механическим воздействиям, по этому параметру не имеет аналогов среди других ВВ. Однако более широкому применению препятствует кислотная природа ЭДНА

Впервые был получен в 1888г нитрованием этиленмочевины (Franchimont). С 2 мир. войны применяется американцами в детонаторах (вторичный заряд) и в боеприпасах в литевых смесях с тротилом. Сплав с тротилом использовался в США под названием Ednatol (55:45 скорость детонации 7300м/с при плотн. 1.62 г/см<sup>3</sup>). Для замены тетрила в капсюлях-детонаторах (Пр-во ЭДНА обходится заметно дешевле, чем пр-во тетрила). Компонент некоторых бездымных порохов (в кол-ве до 70%). Эвтектическая литевая смесь из нитрата аммония и аммониевой соли ЭДНА использовалась для заливки боеприпасов. Соль триаминогуанидина и этилендинитрамина в смеси с нитроцеллюлозой и стабилизатором предложена как эффективный низкотемпературный бездымный порох для скорострельного оружия. В настоящее время, по видимому, не производится, будучи вытесненной более стойким и удобным в применении гексогеном, однако может иметь определенное значение в военное время.

Токсичен, поражает ЦНС и нарушает кровообращение.

ЭДНА в промышленности получают

1. Основное кол-во ЭДНА в пром-ти нарабатывается нитрованием этиленмочевины\*\* 98% азотной кислотой. При этом образуется динитроэтиленмочевина\*\*\*, которая легко разлагается кипящей водой до ЭДНА. Общий выход исходя из сырья для этилендиамин - формальдегида и синильной кислоты составляет 70%. Раньше для нитрования также использовали смесь  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$ . Для этого одну часть этиленмочевины небольшими порциями засыпают в 10ч нитросмеси состава 15.4%  $HNO_3$ , 74.0%  $H_2SO_4$ , 10.6% воды. Температуру удерживают ниже 10°C. По окончании добавления смесь выливают в смесь воды и льда. Осторожно промывают продукт ледяной водой, отжимают и загружают в кипящую воду. Кипятят до прекращения выделения углекислого газа, охлаждают, кристаллы отфильтровывают и сушат при 50°C.

2. Нитрованием ацетильных, формильных, оксамидных и нек. др. производных этилендиамин\*, напр.  $(CH_2NH_2)_2 + (CH_3CO)_2O = (CH_2NHCOCH_3)_2$ ,

$(CH_2NHCOCH_3)_2 + 2HNO_3 = (CH_2NNO_2COCH_3)_2$ , затем продукт обрабатывают водным  $NH_3$ . Нитрование этих продуктов проводят смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом. Использование конц. азотной кислоты или серно-азотных нитросмесей не приводят к образованию нужных продуктов, дающих ЭДНА.

### **1) Получение нитрованием этиленмочевины азотной кислотой:**

К 300 частям 98% азотной кислоты небольшими порциями и при температуре ниже 10°C добавляют 60ч этиленмочевины. По окончании добавления дают небольшую выдержку, отфильтровывают и промывают ледяной водой на нутч-фильтре. Отжатый продукт (кислотность 1% по азотной кислоте) загружают в емкость с 600ч воды и 1-3ч ацетата натрия для нейтрализации избытка кислоты. Температура воды удерживается на уровне 85±3°C, а динитроэтиленмочевина добавляется небольшими порциями в течение 30-50мин в зависимости от вспенивания. По окончании добавления этиленмочевины, раствор нагревают до 96°C и выдерживают 15-25мин до прекращения выделения пены. Раствор охлаждают до 20°C в течение 30-60мин. Кристаллы отфильтровывают на нутч-фильтре, промывают ледяной водой и сушат. Выход 86-88% в пересчете на этиленмочевину **t** пл. 175-177°C.

### **2) Получение нитрованием этилен-бис-ацетамида смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида:**

В трехгорлой колбе ёмкостью 250мл с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой к 14г 64% водного раствора этилендиамин прибавляют по каплям 40мл уксусного ангидрида, поддерживая температуру 40-50°C. Затем мешалку и обратный холодильник заменяют насадкой Вюрца с прямым холодильником и прозрачный раствор концентрируют до тех пор, пока температура жидкости в колбе не достигнет 140-145°C. Реакционную жидкость охлаждают до 50°C, приливают равный объем ацетона и охлаждают до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы этилен-бис-ацетамида отфильтровывают и сушат при температуре не выше 100°C. Выход 20-25г. **T** пл. 172-175°C.

В том же приборе к 60мл уксусного ангидрида присыпают при перемешивании весь полученный этилен-бис-ацетамид и при охлаждении баней из смеси льда с солью медленно прибавляют 60мл 98% азотной кислоты, поддерживая температуру 5-10°C.

По окончании слива массу выдерживают 1час при этой температуре, в течение 30мин нагревают до 15-20°C и выливают в 300г льда. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают до нейтральной реакции промывных вод. Выход 25-30г. **T** пл. 132-133°C.

Полученное динитропроизводное при энергичном помешивании присыпают к нагретому раствору 17г гидроксида натрия в 50мл воды. Затем к прозрачному раствору прибавляют 50мл конц. соляной к-ты. В случае необходимости перед добавлением соляной кислоты раствор фильтруют. При охлаждении раствора выпадают кристаллы ЭДНА. Осадок отфильтровывают, промывают 3 раза по 50мл воды и сушат при температуре не выше 50°C. Выход 12-14г (80-95%) **T** пл. 179-180°C.

\* - этилендиамин – бесцв. жидкость, с аминным запахом. **t** пл. 10.9°C. **t** кип. 117°C. Смешивается с водой, образует азеотропную смесь (81.9% Э, **t** кип. 119°C) С кислотами образует два ряда солей (динитрат этилендиамина – также ВВ см). Напрямую не может быть пронитрован ввиду высокой основности. Обычно получают продолжительным действием водного или жидкого аммиака на дихлорэтан при 100°C Катализатор- соли меди. (при отклонении от технологии возможна примесь ядовитого и канцерогенного этиленмина – разрушается тиосульфатами). Либо взаимодействием формальдегида, аммиака и синильной кислоты под высоким давлением в присутствии катализатора.

\*\* - этиленмочевина: **t** пл. 125 - 126°C, раств. в воде, спиртах, хлороформе. С водой может образовывать гемигидрат  $(\text{CH}_2\text{NH})_2\text{CO}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  **t** пл. 58°C. В пром-ти получают конденсацией двуокиси углерода с этилендиамин при высоких давлениях. В лаборатории может быть получен напр. нагреванием моноэтаноламина или этилендиамина с мочевиной. Возможен синтез из этиленгликоля и мочевины.

### **Получение этиленмочевины в лабораторных условиях из этиленгликоля и мочевины:**

Этиленгликоль и мочевины нагревают до образования полимера, который затем гидролизуют в автоклаве.

388г мочевины присыпают к 100г этиленгликоля, предварительно нагретого до 140-150°C. Температуру поднимают до 180°C и выдерживают 3-3.5часа. В последующие 3часа температуру плавно поднимают с 180°C до 240°C и выдерживают при 240°C один час. Во время реакции выделяется углекислый газ и аммиак. В результате получили 185г полимера.

Полимер измельчают, добавляют 120-125мл воды помещают в автоклав при 250°C (58-60атм) и выдерживают 2 часа. Воду отгоняют и получают этиленмочевину с выходом приблизительно 50-55% по этиленгликолю (90-95г). Вместо автоклава можно обработать полимер перегретым до 260-270°C паром, однако выход тогда составит не более 40%.

### **Получение этиленмочевины в лабораторных условиях из этилендиамина и мочевины:**

65-75% водный раствор этилендиамина (в пересчете на 85г безводного этилендиамина) смешали с 71г мочевины, нагрели до 110-120°C, затем в течение 3часов температуру повышали до 160-180°C, вязкость смеси повышается и ее необходимо хорошо перемешивать. Затем ставят обратный холодильник, температуру поднимают до 240-250°C и выдерживают 1 час для разрушения полимера. По охлаждению получают 100г этиленмочевины (выход 99%). Следует отметить, что при использовании безводного

этилендиамина выход падает, т.к. полимер получается с большей молекулярной массой и его необходимо нагревать до более высокой температуры для деполимеризации.

### \*\*\* - Динитроэтиленмочевина

Может также применяться как самостоятельное ВВ, по мощности сопоставимое с тетрилом. Нерастворима в воде, но легко разлагается в присутствии влаги (особенно при кипячении) до ЭДНА.  $t$  пл. 212°C. Может быть получена в чистом виде нитрованием этиленмочевины смесью конц.  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$  (лучше  $P_2O_5$ ) или нитрованием с помощью  $N_2O_5$  в инертном растворителе (напр. хлороформе).

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 18
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5,6 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972,1974. D1137-E1138, E238-E243.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p126
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 120.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 597
6. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 188
7. US3950196
8. US2684384
9. US2400288

### 4.5 Нитрогуанидин, пикрит, NQ ( $NH_2C(=NH)NHNO_2$ ( $\alpha$ - форма), $(NH_2)_2C=NNO_2$ ( $\beta$ - форма))

Бесцветное кристаллическое вещество плохо растворимое в хол. воде (0,44 г/100г при 20°C, 8,25 г/100г при 100°C), бензоле, хлороформе, эфире,  $H_2SO_4$  средней и высокой концентрации, плохо раств. в спиртах, ацетоне, хорошо – в конц.  $HNO_3$ . При кипячении с водой и щелочами медленно разлагается. При перекристаллизации  $\alpha$ -нитрогуанидина из горячей воды могут образовываться длинные очень тонкие кристаллы, напоминающие “вату” с очень низкой кажущейся плотностью.  $\beta$ -нитрогуанидин выкристаллизовывается из горячей воды в виде скоплений тонких пластинок.  $\beta$  - форма при опр. условиях может переходить в  $\alpha$ .  $\alpha$ - форма имеет наибольшее практическое применение в пром-ти ВВ, чем  $\beta$ . В интервале температур 25-100°C  $\beta$  - форма растворима в воде лучше чем  $\alpha$  на чем и основано их разделение. В горячей воде нитрогуанидин частично гидролизует. Постепенно разлагается щелочами.

С водным гидразином, при нагревании образует нитроаминогуанидин ( $t$  пл. 182°C. Применяется как ВВ, С азотистой кислотой при 0°C образует нитрогуанилазид, при 70°C, нитроаминотетразол, обладающие св-вами ИВВ). С сильными кислотами дает соли (напр. перхлорат  $(NH_2)(NO_2)HN C=NH \cdot HClO_4$  -  $t$  разл. 110-120°C. Плотность 1.932 г/см<sup>3</sup>). Может образовывать довольно чувствительные соли серебра и ртути. Образует эвтектические литьевые смеси с АС и гуанидиннитратом используемые в качестве ВВ. Малочувствителен к удару (высота падения груза >177см для груза 2 кг. Тротил – 80-120 см) и трению, менее восприимчив к детонации чем тротил. Трудно загорается. В обычных условиях не детонирует от детонатора №8. Малочувствителен к искре. Может самовоспламеняться выше 185°C,  $t$  пл. 246.7°C (с быстрым разл.) Теплота взрыва 3.01 МДж/кг (730ккал/кг при 1.08г/см<sup>3</sup>, 820ккал/кг при 1.58г/см<sup>3</sup>). Энтальпия образования –92.5кДж/моль. Теплота образования -184.9.0ккал/кг. Фугасность 290-300 мл., бризантность 16.5 мм. Бризантность 36г песка (тротил-48г). Объем продуктов взрыва 1077 л/кг. Скорость детонации в трубе 27/34мм - 6775м/с при плотн. 1.2 г/см<sup>3</sup>, при повышении плотности – уменьшение скорости детонации. В зарядах большего диаметра от мощного инициатора - 8160м/с при плотн. 1.72 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.775 г/см<sup>3</sup>.

Впервые был получен в 1877г (Jousellin). Во время 1 мир. войны применялся немцами в смесевых ВВ с аммиачной селитрой и парафином. Рассматривался как дешевый заменитель бездымного пороха. Во время 2 мир. войны применялся гл. обр. в порохах и в смесевых ВВ, например с тротилом. После войны нашел применение в низкотемпературных твердых ракетных топливах, в нитроцеллюлозных порохах с динитродиаэтиленгликолем. Такие пороха имеют пониженную температуру горения, низкое разгарно-эрозийное действие на ствол оружия и при этом практически отсутствует вспышка при выстреле, однако при выстреле выделяется довольно большое кол-во серого дыма, во взрывных заклепках. Получают взаимодействием олеума или конц. серной к-ты с нитратом гуанидина ( $\alpha$  - форма) или нитрованием смеси сульфата\* и аммоний-сульфата гуанидина ( $\beta$  - форма) нитрующей смесью, при выливании сернокислого раствора  $\beta$  - нитрогуанидина в воду – кристаллизуется  $\alpha$  - форма. Вместо серной кислоты можно использовать ортофосфорную.

Для практического применения (напр. при пр-ве бездымного пороха) нитрогуанидин перекристаллизованный обычным способом непригоден, т.к. при кристаллизации образует длинные тонкие кристаллы с низкой кажущейся плотностью. Поэтому используют разл. методы получения высокоплотных

микрорекристаллов нитрогуанидина округлой или эллиптической формы – напр. быстрым охлаждением горячего водного р-ра нитрогуанидина с 1-2% добавкой метилцеллюлозы и поливинилового спирта при активном перемешивании или распылением горячего водного р-ра на охлажденную металлическую пов-ть. Более простой способ получения округлых кристаллов – перекристаллизация из раствора сульфата аммония.

**Получение альфа-нитрогуанидина:** К 100 мл. 98%  $H_2SO_4$  добавляют 80 г хорошо измельченного нитрата гуанидина (см соотв.), регулируя скорость добавления и охлаждение, температуру поддерживают ниже 10°C, при этом тщательно перемешивают. Смесь становится молочно-белой и выпадает аморфный осадок. Когда выделение тепла прекратится кристаллы нитрата гуанидина полностью растворятся, добавляют 0.6 кг холодной воды, со льдом, и оставляют при температуре около 0°C для кристаллизации. Осадок отфильтровывают и отжимают. Растворяют в 0.8л кипящей воды и оставляют на ночь. Выход ок 90% (60-62г).

**Получение бета-нитрогуанидина:**

25мл 61% серной кислоты прилили в колбу с 20г дициандиамида. К колбе присоединен обратный холодильник. Смесь осторожно подогрели. После того как проходит первая бурная реакция, смесь ставят на 2 часа в масляную баню с температурой 140°C. После чего смесь охлаждают до 0°C, приливают нитросмесь, состоящую из 20мл конц азотной кислоты и 10мл конц серной кислоты. По окончании выделения бурных паров, смесь нагревают 1час в водяной бане, охлаждают и выливают в 300мл смеси льда с водой, фильтруют, промывают водой и рекристаллизуют из воды. Выход около 6г (ок. 25%).

При нитровании нитрогуанидина смесью азотной кислоты и олеума или раствором азотного ангидрида в азотной кислоте может быть получен

**1,2-динитрогуанидин,**

Который в последние годы был предложен для изготовления фугасных составов. Вещество представляет собой бесцветное вещество, умеренно растворимое в воде (53г/л при 25°C, 125г/л при 45°C) и хорошо в некоторых орг. растворителях ацетон, этилацетат (86г/л при 25°C, 166г/л при 45°C), плохо растворим в ароматических и хлорированных углеводородах. Со щелочами образует соли. Разлагается при выдержке в кислотах, более устойчив в серно-азотных нитросмесях.  $t$  пл. 169°C. Энтальпия образования 0кДж/моль. Критический диаметр детонации в 2 раза больше чем у гексогена. Скорость детонации 9000м/с при плотн. 1.81 г/см<sup>3</sup>, для смеси с 2.5% графита 9200м/с при плотн. 1.82 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.885 г/см<sup>3</sup>. При горячем прессовании (3000кг/см<sup>2</sup>) с ацетоном получают полупрозрачные шашки плотностью 1.86-1.88 г/см<sup>3</sup>.

**Получение 1,2-динитрогуанидина нитрованием смесью азотной кислоты и азотного ангидрида:** 5г нитрогуанидина при интенсивном перемешивании и температуре -20°C присыпали к 35мл 2% р-ра азотного ангидрида в азотной кислоте, выдерживали при этой температуре 6ч. Выливали в 200г льда. Непрореагировавший осадок нитрогуанидина отфильтровывали а динитрогуанидин экстрагировали из фильтрата 5ью порциями этилацетата по 20мл. Раствор промывали 2-мя порциями ледяной воды по 10мл и сушили безводным сульфатом магния. После сушки в вакууме получили 4.2г кристаллов (59%), которые потом перекристаллизовали из уксусной кислоты.

**Получение 1,2-динитрогуанидина нитрованием смесью азотной кислоты и 60% олеума:**

К смеси 20мл 98% азотной кислоты и 36мл 60% олеума при температуре 0-10°C прибавляли по каплям раствор 14г нитрогуанидина в 20мл 98% азотной кислоты. Затем добавляли 15мл 60% олеума, 2мл 98% азотной кислоты, выдерживая при этой температуре 1ч, а затем добавляли 80-90г льда. Выпавший осадок (12г) отфильтровали и промыли трифторуксусной кислотой, фильтрат обрабатывали этилацетатом (5 порций по 20мл), экстракт промывали водой, сушили сульфатом натрия, растворитель отгоняли, остаток промывали гексаном. Обе порции объединяли и перекристаллизовали из уксусной кислоты или ацетонитрила. Выход 16г (80%)  $T$  пл. 169°C.

\*-Сульфат гуанидина может быть получен обработкой дициандиамида 75% серной кислотой при комнатной температуре или сплавлением мочевины с сульфатом аммония (300г мочевины на 1148г сульфата при 225-245°C в течение получаса).

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 22
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 6 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1974. G154-G158.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p230
4. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
5. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 48.
6. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 303
7. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 186

- Vitaliy I. Pepekin, Larisa M. Kostikova, German T. Afanas'ev. EXPLOSIVE PROPERTIES of 1,2-DINITROGUANIDINE Proc. of 35<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2004.
- A.A. Астрат'ев, Д.В. Дашко, Л.Л. Кузнецов. Синтез и некоторые свойства 1,2-динитрогуанидина. Журнал органической химии. 2003. Т. 39. Вып. 4 с. 537.

#### 4.6 Нитромочевина, нитрокарбамид, $\text{NH}_2\text{CONHNO}_2$

Бесцветное кристаллическое вещество почти не растворимое в хол. воде, раств. в спирте, эфире. **t** пл. 158 - 159°C (с разл.) Выше 60°C с водой или в присутствии влаги легко разлагается с выделением  $\text{N}_2\text{O}$ . Раствор нитромочевины в воде или серной к-те представляет собой систему  $\text{NH}_2\text{CONHNO}_2 = \text{NH}_2\text{NO}_2 + \text{HNCO}$ . Для стабилизации вводят кислые добавки (сульфоокислоты, щавелевую кислоту, бисульфаты и др.) Разлагается аммиаком и веществами щелочного характера. Чувствительность к удару чуть меньше чем у тротила. Восприимчивость к детонации аналогична тротилу. По мощности взрыва превосходит тротил и нитрогуанидин. Плотность 1.68г/см<sup>3</sup>. Фугасность 310 мл. Теплота образования -55.9ккал/моль. Энтальпия образования -642.5ккал/кг. Теплота взрыва 3.86 МДж/кг. Скорость детонации 4700 м/с при плотн. 1.0 г/см<sup>3</sup>. Объем продуктов взрыва 853л/кг. С металлами обр. взрывчатые соли, но обладающие меньшей или такой же чувствительностью как и сама нитромочевина.

В 1915г была предложена для применения в смесевых промышленных ВВ. Как ВВ не используется из-за низкой хим. стойкости, является исходным продуктом для получения некоторых других ВВ и продуктов хим. синтеза. Наряду с нитрогуанидином дает при взрыве относительно «холодное пламя». Получают взаимодействием олеума или конц. серной к-ты с сухим нитратом мочевины (см. 8.3):

##### Получение в лаборатории:

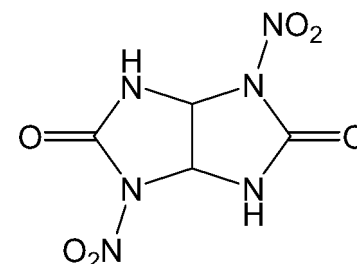
В 300 мл. конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , охлажденной ниже 0°C, небольшими порциями, при активном помешивании засыпают 200 гр. нитрата мочевины. Затем без выдержки выливают молочно-белую массу в 1л смеси льда с водой. Тонкий порошок фильтруют, тщательно отжимают, и еще влажным засыпают в кипящий этиловый спирт. Спирт охлаждают, кристаллы отфильтровывают и промывают холодным этанолом **T**пл. 146-153°C. Хранят в емкости из темного стекла, не содержащего следов щелочи.

Литература:

- T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 33
- Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 10 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1983. U108.
- Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p237
- Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 42.
- Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 310
- Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 184

#### 4.7 Динитроглиоксальуреид, динитрогликолурил, DINGU

Бесцветное кристаллическое вещество плохо растворимое в воде, и многих других растворителях, раств. в ацетоне, ДМСО и в конц.  $\text{HNO}_3$ . Образует 3 изомера, 1,3-динитроглиоксальуреид хим. малостабилен и быстро разлагается при кипячении с водой. Другие изомеры гидролизуются лишь при продолжительном кипячении. DINGU легко гидролизуеться щелочами. Устойчив в воде и кислых растворах. Чувствительность к удару 88-125 см для груза 2кг (тротил 80-120см). Термически довольно стабилен – стабильность в вакууме 2.5мл/г газа при 130°C за 100ч. При воспламенении – легко загорается, и сгорает оставляя небольшое кол-во золы. **t** нач. разлож. ок 130°C, **t** всп. 225-250°C. Скорость детонации 7580м/с при плотн. 1.76 г/см<sup>3</sup>, заряд диаметром 4мм. (Расчетная для макс. плотности - 8790 м/с) плотность 1.94 г/см<sup>3</sup>. По данным рентгеноструктурного анализа 1.992 г/см<sup>3</sup>. Энтальпия образования -42.3 ккал/моль. Бризантность по песочной пробе – 42.1г песка (тротил – 48г). Следует отметить, что величина бризантности занижена в связи с малой восприимчивостью вещества к детонации.



Впервые был получен в 1888г (Franchimont & Klobbie), некоторое время считалось, что DINGU непригоден для применения в военных целях из –за низкой термической стабильности и чувствительности к удару продукта – сырца. В 1952г был получен стабилизированный продукт. В 80-х годах 20В ДИНГУ был предложен как малочувствительное ВВ. Промышленное пр-во разработано и освоено во Франции. В целом является более дорогим аналогом НТО. Применяется как малочувствительное ВВ в литьевых смесях с тротилом, для частичной замены гексогена в смесях типа ТГ (Добавка ДИНГУ уменьшает чувствительность, увеличивает дробящий эффект и улучшает перерабатываемость), а также в смеси со связующим в боеприпасах. Литьевая смесь тротил/DINGU 60/40 имеет скорость детонации 7330 м/с при 1.73 г/см<sup>3</sup>.

Получают нитрованием глиоксальуреида\* конц. азотной кислотой в количестве обычно 1:5 (соотношение может быть использовано и 1:3.5, однако такая смесь плохо промешивается) или смесью конц. азотной кислоты и уксусного ангидрида при 5°C. От нестабильных изомеров очищают кипячением с водой.

#### **Получение в лаборатории:**

К 100мл абсолютной азотной кислоты при комнатной температуре и перемешивании добавляли 10г глиоксальуреида. Смесь осторожно нагрели в водяной бане до 55°C и перемешивали 1час, а затем медленно вылили в 200мл кипящей воды. По окончании выделения газа смесь охладили до 0°C, отфильтровали осадок, промыли ледяной водой, этанолом и высушили.

#### **Получение непрерывным способом в лаборатории в каскаде из 3х нитраторов емкостью 170, 500 и 330мл, снабженных мешалками и регуляторами температуры:**

Азотная кислота 98% и глиоксальуреид вводились потоками 1200г/ч и 200г/ч соответственно. В первом реакторе смесь выдерживалась 10мин при температуре 30-40°C, затем попадала во второй реактор где перемешивалась при 70°C в течение 30мин, после чего попадала в третий реактор где реакция завершалась при 25°C в течение 20мин. Выход сырого ДИНГУ составлял 90%. Продукт отфильтровывали, промывали холодной водой до pH =5, метанолом и сушили при 65°C. Чистота продукта составляла 95.5%. Стабильность в вакууме 1.4 мл газа с грамма вещества за 100ч при 130°C. При кипячении с водой продукт терял 4% массы.

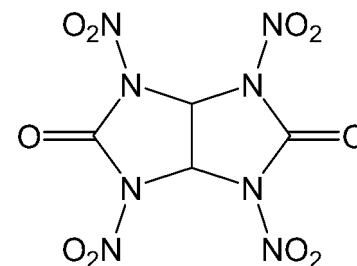
\*-глиоксальуреид –  $\text{OC}(\text{HN})_2\text{C}_2\text{H}_2(\text{NH})_2\text{CO}$  бесцв. кристаллы практ. не растворимые в хол. воде. **t** пл. 218-226°C. Может быть получен нагреванием до 80-90°C в теч. часа водного р-ра 40% глиоксаля и мочевины при pH~1.

#### Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1,6 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960, 1974. A65,G117-G118.
2. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p100
3. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 88
4. US4211874
5. US4148674

#### **4.8 Тетранитроглиоксальуреид, Тетранитрогликолурил, SORGUYL, TENGU**

Бесцветное кристаллическое вещество не растворимое в воде, но за 4 часа полностью гидролизуеться холодной водой до тетранитраминоэтана. Разлагается горячим этанолом. Растворим в нитрометане. Чувствительность к удару и трению несколько выше чем у ТЭНа. **t** нач. разлож. ок 100°C. **t** всп. ок. 200°C. Скорость детонации 9150м/с при плотн. 1.95 г/см<sup>3</sup>. плотность 2.02 г/см<sup>3</sup>(перекристаллизованного из нитрометана), техн. продукта –1.98 г/см<sup>3</sup>. Легко прессуется. Бризантность по песочной пробе – 61.9г песка (тротил – 48г, ТЭН - 62.7г). Мощное ВВ, однако широкому применению препятствует недостаточная гидролитическая стойкость. Частично разлагается при сплавлении с тротилом. Для производства в промышленности представляет малый интерес из-за указанных недостатков. Возможно использование с термопластичными полимерами и флегматизаторами. Впервые получен в США в 1952г (Minsky). В пром-ти получают с хорошим выходом избыточным нитрованием динитроглиоксальуреида, реже глиоксальуреида 100%  $\text{HNO}_3$  с обязательной добавкой фосфорного ангидрида или  $\text{N}_2\text{O}_5$  (5-50%) при комнатной температуре, выпавший осадок промывают безводным метилхлоридом.



#### **Получение в лаборатории нитрованием глиоксальуреида азотной кислотой в присутствии уксусного ангидрида:**

К 9мл.  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , при интенсивном перемешивании, прилили 3 мл 98%  $\text{HNO}_3$ , выдержали 15 мин при 20°C (время необходимое для накопления  $\text{N}_2\text{O}_5$ ), прибавили 0.6 г глиоксальуреида, перемешивали полчаса при 20°C, и 2 часа при 30°C. Выпавший осадок отфильтровали и промыли сухим дихлорэтаном. Выход 72%.

#### **Получение в лаборатории нитрованием глиоксальуреида азотной кислотой в присутствии фосфорного ангидрида:**

К смеси 100мл абсолютной азотной к-ты и 14г фосфорного ангидрида быстро при перемешивании добавили 10г динитроглиоксальуреида, колбу нагревали до 50°C под обратным холодильником 1час. Смесь охладили до 0°C и медленно влили в 250г льда. Продукт промыли ледяной водой, затем этанолом и безводным эфиром. Высушили.

#### Литература:

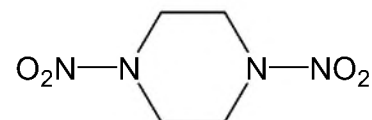
1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 6 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1974. G117-G118.
2. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p100

3. US4487938

4. А.Л. Коваленко, Ю.В. Серов, И.В. Целинский. Новая гетероциклическая система – 1,5-ди-трет-бутил-1,5-диаза-3,7-диоксабицикло[3.3.0]октан. Журнал общей химии 1991. Т61, Вып. 13 с 2778.

#### 4.9 1,4-Динитропиперазин, Дазин.

**t** пл. 215°C с медленным разл. Хорошо раств. в горячем ксилоле, умеренно – в ацетоне, плохо – в воде. Фугасность 114% от тротила Теплота образования 13.3ккал/моль. Мощность в баллистической мортире 107%. Получают нитрованием пиперазина смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида в присутствии хлорида аммония. Применяется как компонент баллистических ракетных топлив для понижения скорости горения, увеличения прозрачности продуктов сгорания, а также как агент, повышающих эффективность действия баллистических модификаторов.



Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5 – Piccating Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972. D1231.
2. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 220

#### 4.10 Диэтанолнитраминдинитрат, Ди-(2-нитроксиэтил)-нитрамин, β,β'-динитрооксидиэтилнитрамин, ДИНА, O<sub>2</sub>NN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Бесцветное кристаллическое вещество плохо растворимое в воде, раств. в ацетоне, горячем спирте, уксусной к-те. Легко разлагается конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и щелочами, особенно энергично при нагревании. Медленно разлагается кипящей водой. Слаболетуч. Чувствительность к удару свежеприготовленного ДИНА – 44% для груза 10кг и высоты 25см. После хранения – ок 80%. **t** пл. 52.5°C. **t** разлож. 165°C. Теплота взрыва 5.23 МДж/кг (1070ккал/кг при 0.8г/см<sup>3</sup>, 1200ккал/кг при 1.55г/см<sup>3</sup>). Теплота образования -78.1 ккал/моль. Энтальпия образования -274.4ккал/кг. Скорость детонации 7350 при 1.47 г/см<sup>3</sup> и 7730м/с при плотн. 1.6 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.67 г/см<sup>3</sup>. Плотность литого – 1.658 г/см<sup>3</sup>. Бризантность по песочной пробе -55.3г (тротил – 48, тетрил – 54.7) Менее восприимчив к иницирующему импульсу чем тетрил, но более чувствителен к удару. Фугасность 480мл. Объем продуктов взрыва 924л/кг.

Впервые был получен в 1942г (Wright), а в 1944г началось опытное производство. Применялся в детонаторах и в бездымных порохах как пластификатор целлюлозы (хорошо пластифицирует нитроцеллюлозу и может заменять в порохах нитроглицерин). В настоящее время практически не используется гл. обр. из-за пониженной стойкости. Применяется как исходный компонент для синтеза перспективного пластификатора – 1,5-диазидо-3-нитразапентана. Получают нитрованием диэтанолamina смесью белой конц. HNO<sub>3</sub> и (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O в присутствии соляной кислоты или ее солей (иначе выход резко снижается) при 5 - 40°C в течении 10мин. Выход ок. 90%. На 1 моль диэтанолamina берется 3.4 моль (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и 3.2 моля HNO<sub>3</sub>. Смесью разбавляют водой, кристаллы отфильтровывают, промывают водой и слабым р-ром щелочи. Отжимают, обрабатывают кипящей водой и перекристаллизовывают из ацетона.

##### Получение в лаборатории:

1) В колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром и двумя капельными воронками, заливают 204г уксусного ангидрида. Отдельно в стаканчике 0.5г нитруемого диэтанолamina насыщают сухим хлористым водородом до нейтральной реакции и полученный раствор выливают в уксусный ангидрид. При работающей мешалке и температуре 30-35°C в колбу приливают из двух капельных воронок одновременно 10г диэтанолamina и 105г 95-98% азотной кислоты. Скорость слива регулируют таким образом, чтобы в колбу поступало пропорциональное кол-во реагентов. Слив продолжают около 20мин. Реакционную смесь выдерживают 60мин при той же температуре и содержимое колбы выливают при перемешивании в холодную воду, взятую в таком кол-ве, чтобы получить отработанную кислоту в кол-ве 30% по массе. Кристаллы отфильтровывают и на фильтре промывают водой, содержащей 0.5% аммиака. Промытые кристаллы переносят в стакан, заливают горячей водой и обрабатывают острым паром в течение 15мин. Воду сливают, и к расплавленному ДИНА приливают ацетон до полного растворения (примерно равное весовое кол-во). К теплomu раствору приливают 2 объема воды, содержащей 0.5% аммиака и при перемешивании медленно охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат.

2) Процесс с меньшим кол-вом уксусного ангидрида: В колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром и двумя капельными воронками, заливают 3.4моля уксусного ангидрида с добавкой 0.05моля солянокислого диэтанолamina. Затем одновременно из 2х капельных воронок добавляют 1 моль диэтанолamina и 3.2 моля 98% азотной кислоты в течение 45 мин при 5-15°C, с такой скоростью, чтобы предотвратить накопление в реакционной смеси свободного диэтанолamina. По окончании добавления реагентов реакционную смесь нагревали до 40°C в течение 40мин. Затем продукты реакции выливали в холодную воду. Осадок отфильтровывали и промывали разбавленным раствором аммиака. Выход сырого

ДИНА 90%.  $t$  пл. 49.5-51.5°C. Для очистки от ди-(2-нитроксиэтил)-нитрозамина суспензию сырца обрабатывают паром и продукт перекристаллизовывают из ацетона.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 36
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972. D1240-D1242.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p109
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 265.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 216
6. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 190
7. А.В. Топчиев. Нитрование углеводов и других органических соединений. Изд. второе. М. 1956 стр. 326.

## 5.0 Нитроэфир

Органические соединения, содержащие нитроэфирные группы **-ONO<sub>2</sub>**. Мощные ВВ с повышенной чувствительностью к механическим воздействиям, например нитроглицерин по чувствительности и опасности в обращении приближается к иницирующим ВВ, обладают низкой термостойкостью, тем не менее имеют ключевое значение при производстве бездымных порохов (нитроцеллюлоза, нитроглицерин) и для изготовления взрывчатых веществ с малым критическим диаметром детонации (ТЭН).

## 5.1 Тетранитропентаэритрит, пентаэритриттетранитрат, ТЭН, пентрит, PETN $C(CH_2ONO_2)_4$

Бесцветное кристаллическое вещество не растворимое в воде (0.01 г /100 г при 20°C), хор. растворимое в ацетоне (24.8 г /100 г при 20°C и 58.8 г /100 г при 50°C. Нейтральный ацетоновый раствор имеет желтый цвет) и диметилформамиде (70 г /100 г при 100°C). Разлагается при продолжительном кипячении с водой, а также со слабыми кислотами и щелочами с образованием динитропентаэритрита. В свою очередь, в щелочной среде может быть использован как мягкий нитрующий агент, по эффективности эквивалентный тетранитрометану. Мощное и чувствительное ВВ. Детонирует безотказно при грузе 2 кг и высоте падения 17 см. Нижний порог - 10см. (100% для груза 10кг, высоте 25см). Для груза 2.5кг (12tool) при 50% вероятности 13-16см (Тротил -148см, гексоген -28см, октоген -32см). Чувствительность к трению 4.5кгс (тротил – 29.5кгс, гексоген– 11.5кгс, октоген – 10кгс). Восприимчивость к детонации – 0.17г для гремучей ртути и 0.03г для азида свинца. Детонирует от детонатора №8 даже при 40% содержании воды. Воспламеняется с трудом, в малых кол-вах горит спокойно, при горении плавится.  $t$  пл. 141°C с разложением.  $t$  исп. ок. 200°C. при нагревании разлагается с сильным самоускорением, часто со взрывом. Детонирует при ударе, чувствителен к электрической искре, способен наэлектролизываться, поэтому его рекомендовано покрывать антистатиками. Максимальная электростатическая энергия, при которой ТЭН еще не детонирует – 0.2Дж. Теплота взрыва 5.76 МДж/кг (1300ккал/кг при 0.9г/см<sup>3</sup>, 1350ккал/кг при 1.7г/см<sup>3</sup>), Теплота образования -125.0 ккал/моль. Энтальпия образования -407.4ккал/кг Скорость детонации 6110м/с при плотн. 1.17 г/см<sup>3</sup>, 7520м/с при плотн. 1.51 г/см<sup>3</sup>, 8350м/с при плотн. 1.72 г/см<sup>3</sup>, 8590м/с при плотн. 1.77 г/см<sup>3</sup>. По другим данным при 1.77 г/см<sup>3</sup> давление на фронте детонационной волны 33.5ГПа, Скорость детонации 8290 м/с. Температура взрыва 4200К. Плотность 1.77 г/см<sup>3</sup>. Плохо прессуется. Фугасность 500мл(песок), 560 мл(вода). Бризантность 129-141% от тротила (песочная проба).Объем продуктов взрыва 768л/кг, по другим данным 790 л/кг. Метательная способность по октогену 93.7% (плотн. 1.738 г/см<sup>3</sup>, торцевое метание), для гексогена 97% (1.76 г/см<sup>3</sup>).

Впервые был получен в Германии в 1894г. Крупномасштабное пром. производство началось незадолго до 2 мир. войны, когда ацетальдегид и формальдегид стали доступными и дешевыми.

Применялся для снаряжения капсулей-детонаторов (вторичный заряд), промежуточных детонаторов, детонирующих шнуров, в боеприпасах в смесях и сплавах с флегматизаторами, пластификаторами, тротилом (пентолит), алюминием и т.п, а также в медицине. В настоящее время наблюдается вытеснение ТЭНа более стойким и менее чувствительным гексогеном из смесей, предназначенных для снаряжения боеприпасов. Однако ТЭН не потерял важности в тех случаях, когда необходимо обеспечить малый критический диаметр (промышленные детонаторы, детонирующие шнуры, пром. пластичные ВВ и др.). Компонент взрывчатых пенопластов, использующихся для взрывной сварки и штамповки.

Получают нитрованием пентаэритрита пятикратным количеством 93-99% азотной кислоты, свободной от окислов азота. В лабораторной практике часто используют азотную кислоту с добавлением мочевины, способствующей обесцвечиванию кислоты. Нитрование проходит энергично, поэтому необходимо следить, чтобы температура не превысила 20°C иначе образуется смесь малостабильных и чувствительных нитроэфиров, к тому же возможно развитие опасных самоускоряющихся процессов окисления. ТЭН находится частично в растворенном состоянии, смесь выливают в воду со льдом, кристаллы

отфильтровывают, промывают водой, затем теплым 1% раствором бикарбоната натрия и перекристаллизовывают из ацетона с добавкой бикарбоната натрия или карбоната аммония. Выход обычно 90-96%. Следует отметить, что ТЭН, как и все другие нитроэферы необходимо тщательнейшим образом очищать от кислот. Любые примеси кислоты приводят к медленному самопроизвольному разложению продукта в процессе хранения, которое может носить самоускоряющийся характер. При хранении в значительных количествах это может привести к вспышке или взрыву. При этом обычной содовой промывки недостаточно, т.к. следы кислоты находятся внутри кристаллов и необходима перекристаллизация из ацетона с добавкой соды или карбоната аммония. Однако некоторые сорта ТЭНа, предназначенного для изготовления детонационных шнуров вместо перекристаллизации измельчают в присутствии воды и добавляют мел. Это позволяет удалить большую часть внутрикристаллической кислоты и обеспечить более низкую стоимость продукта. Производство ТЭНа в пром-ти опасно, некристаллизованный продукт термически неустойчив, т.к. содержит некоторое кол-во кислоты, не подверженной нейтрализации при содовой промывке.

Раньше ТЭН также получали по двухстадийному методу: На первой стадии к 90-95% серной к-те (большая конц. вызывает обугливание) добавляют пентаэритрит. На второй стадии добавляют конц. Азотную кислоту и нитруют при 60°C образовавшиеся сульфаты пентаэритрита. Этот способ в целом более безопасен чем нитрование одной азотной кислотой. Однако требует вдвое большего расхода кислот и специальной очистки ТЭНа от смешанных сульфозэфиров (кипячение в автоклаве в течение часа), поэтому по экономическим соображениям в настоящее время не используется.

ТЭН можно получать нитрованием серно-азотными нитросмесями в одну стадию при 10°C. При этом образуются примеси сульфозэфиров и необходимо продолжительное кипячение в 1% содовом растворе. Этот метод также не нашел широкого применения.

### **1) Получение в лаборатории нитрованием азотной кислотой:**

К 100г 97-99% азотной кислоты, свободной от окислов азота медленно при интенсивном перемешивании небольшими порциями добавляется 20 г пентаэритрита\*. Колба помещена в ледяную баню, скорость добавления определяется теплоотводом – температура поддерживается не выше 20°C, при превышении 25°C производят аварийный слив нитросмеси в 1.5л воды. После присыпания всего пентаэритрита дается выдержка 5мин и смесь выливают в 500мл ледяной воды. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и тщательно отжимают. Полученный «сырой» ТЭН переносят в колбу с обратным холодильником, растворяют в минимальном количестве кипящего ацетона (60-80мл) и к раствору прибавляют 2г карбоната аммония. Горячий раствор фильтруют через воронку с обогревом, фильтрат медленно охлаждают, отделяют кристаллы ТЭНа и промывают их 20 мл спирта. Маточную жидкость разбавляют двумя объемами воды, отфильтровывают выпавшие кристаллы и промывают их 10мл спирта. Обе порции кристаллов сушат при температуре не выше 60°C, определяют суммарный выход (около 90%) и Т пл. фракций.

### **2) Получение в лаборатории двухстадийным способом:**

К 130г 96% серной кислоты при температуре не выше 30°C и перемешивании добавляют 20г пентаэритрита. После растворения всего пентаэритрита смесь медленно и осторожно при активном перемешивании приливают к 120г 90% азотной кислоты, удерживая температуру не выше 60°C. По окончании добавления смесь перемешивают и выдерживают при температуре 50-60°C в течение часа. В случае появления окислов азота производят аварийный слив смеси. Затем выливают в 1000мл ледяной воды. Кристаллы отфильтровывают, промывают несколько раз водой до нейтральной реакции, заливают 1000мл 1% раствора бикарбоната натрия и кипятят до исчезновения пены. Сырой ТЭН фильтруют, тщательно отжимают и перекристаллизовывают из ацетона как в первом случае. Кипятить в ацетоне следует до появления светло-желтой окраски ацетонового раствора, указывающего на полную нейтрализацию кислот и разрушение сульфозэфиров.

### **3) Получение в лаборатории нитрованием нитросмесью:**

К смеси 34мл 65% азотной кислоты и 24.8мл 96% серной кислоты (или 32.7мл 70%АК и 18.9мл 96% СК или 34.8мл 58%АК и 36.3мл 96%СК ) при 10°C небольшими порциями при охлаждении ледяной баней и постоянном перемешивании добавляют 10г пентаэритрита. Температуру удерживают на уровне не выше 15°C. После окончания добавления пентаэритрита дается выдержка 5мин. Если на протяжении всего процесса не наблюдается выделение оранжевых окислов азота, то смесь медленно нагревают до 50°C и при перемешивании выдерживают при этой температуре 20минут, затем охлаждают до комнатной и выливают в ледяную воду. Если выделение окислов азота наблюдается, то смесь выливают в ледяную воду сразу не проводя операцию донитровывания сульфозэфиров. Очистка аналогично двухстадийному способу.

\*- Пентаэритрит - Бесцветные пластинчатые кристаллы растворимые в воде (при 15°C – 5.6 г /100 г воды, при 100°C – 76.6 г /100 г воды), малорастворимое в орг. раств. t пл. 141°C. Получают слабым нагреванием водного раствора формалина с уксусным альдегидом в присутствии гашеной извести или щелочи:  $4\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4 + \text{HCOOH}$ . Выход обычно составляет 50-90%.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 2 – Pergamon Press. Oxford. 1965- P. 175.
2. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 4 – Pergamon Press. Oxford. 1984- P. 315.
3. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 8 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1978. P86-P121.
4. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p253
5. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
6. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 291.
7. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 536
8. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 216
9. US1660651

## 5.2 Маннитолгексанитрат, нитроманнит, $\text{CH}_2\text{ONO}_2(\text{CHONO}_2)_4\text{CH}_2\text{ONO}_2$

Бесцветное кристаллическое вещество не растворимое в воде, хор. растворим в эфире, ацетоне и теплом спирте. Денитруется при обработке щелочами или кипящей водой. Мощное и чувствительное ВВ, очень чувствителен к удару, хорошо очищенный имеет чувствительность почти как у ТЭНа. Для повышения хим. стойкости содержит добавки-стабилизаторы – централиты и соли аммония. С ароматическими нитросоединениями образует легкоплавкие эвтектические смеси. Начинает разлагаться и становится склонным к взрыву выше 75°C. Потеря массы при 75°C за 48ч 0.4%. Очищенный продукт обладает заметно лучшей термической стойкостью. *t* пл. 112°C с разложением. *t* всп. ок. 165°C, по др. данным 205°C. При поджигании – загорается с трудом, иногда со взрывом. Теплота образования -336.2ккал/кг. Энтальпия образования -357.2ккал/кг. Теплота взрыва 6.09 МДж/кг. Фугасность 490 мл и 560 мл (под водой). Объем продуктов взрыва 723л/кг (по др. данным 694л/кг). Бризантность 137-143% от тротила (песочная проба). Скорость детонации 5600м/с при плотн. 0.9 г/см<sup>3</sup>, 8260м/с при плотн. 1.73 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.80 г/см<sup>3</sup>.

Впервые был получен А. Собrero в 1847г. Раньше ограниченно применялся в капсюлях-детонаторах в смеси с гремучей ртутью или тетраэном, в настоящее время применения не находит из-за повышенной чувствительности и недостаточной стабильности. Получают растворением маннита\* в конц.  $\text{HNO}_3$  и осторожным добавлением конц. серной к-ты при 0°C в массовом соотношении 1:5:10. Продукт, содержащий примесь пентанитрата отделяют на вакуум-фильтре, промывают водой, слабым р-ром соды, затем опять водой, перекристаллизовывают из спирта с добавкой дифениламина (стабилизатор).

### Получение в лаборатории нитрованием нитросмесью:

К смеси 110мл 99% азотной кислоты и 100мл 98% серной кислоты при 0°C небольшими порциями при охлаждении ледяной баней и постоянном перемешивании добавляют 22г безводного D-маннита. Температуру удерживают на уровне не выше 5°C. После окончания добавления маннита дается выдержка 1 час при 0°C. Затем дают смеси нагреться до комнатной температуры, после чего осторожно продолжают нагрев до 50°C, выдерживают при этой температуре еще час, охлаждают до комнатной, выливают в 0.5л ледяной воды и выдерживают смесь в течение 12часов. Отфильтровывают нерастворимый продукт, промывают несколько раз водой, 5% раствором бикарбоната натрия и еще раз водой. Отжимают и сушат под вакуумом.

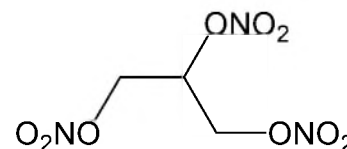
\*- Маннит – бесцв. кристаллы сладкого вкуса, растворимые в воде, применяется в пищевой и парфюмерной пром-ти, в медицине, как диуретик. Может быть получен восстановлением фруктозы или маннозы, а также электролитическим восстановлением глюкозы в растворе щелочи.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 2 – Pergamon Press. Oxford. 1965- P. 168
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 8 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1978. M13-M15.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p209,328
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 450.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 260
6. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 75

### 5.3 Глицеринтринитрат, нитроглицерин, тринитрин, НГЦ

Прозрачная вязкая нелетучая жидкость, склонная к переохлаждению. Смешивается с орг. раств., почти нераств. в воде (0.13% при 20°C, 0.2% при 50°C, 0.35% при 80°C) по др. данным 1.8% при 20°C и 2.5% при 50°C. При нагревании с водой до 80°C гидролизует. Быстро разлагается щелочами. Токсичен, всасывается через кожу, вызывает головную боль. Летучесть при 60°C 0.11 мг/см<sup>2</sup>/ч. Очень чувствителен к удару, трению, огню, резкому нагреванию и т.п. Чувствительность к удару для груза 2кг – 4 см (гремучая ртуть – 2см, азид свинца – 3см). Высокой чувствительности к удару способствует наличие микропузырьков в нитроглицерине, НГЦ, не содержащий пузырьков, обладает меньшей чувствительностью. Весьма опасен в обращении. При добавлении спирта чувствительность резко падает. Твердый нитроглицерин менее чувствителен к удару, но более к трению, поэтому очень опасен. Смесь твердого и жидкого нитроглицерина характеризуется наибольшей чувствительностью. Трудно поджигается, в малых количествах неустойчиво горит синим пламенем. **t** затв. 13.5°C (стаб. модификация, лабильная затвердевает при 2.8°C). При нагревании до 50°C начинает медленно разлагаться и становится еще более взрывоопасным. **t** вспышки ок 200°C. Теплота образования -368.0 ккал/кг. Энтальпия образования -390.2 ккал/кг. Теплота взрыва 6.3 МДж/кг, по др. данным 6.16 МДж/кг. Несмотря на высокую чувствительность, восприимчивость к детонации довольно низка – для полного взрыва необходим капсуль-детонатор №8. Скорость детонации 8000-8200 м/с – в стальной трубе диаметром 35 мм, инициирован с помощью детонатора №8. При 1.60 г/см<sup>3</sup> давление на фронте детонационной волны 25.3 ГПа. Скорость детонации 7650 м/с. Температура взрыва 4100 К. В обычных условиях жидкий НГЦ часто детонирует в низкоскоростном режиме 1100-2000 м/с. Плотность 1.595 г/см<sup>3</sup>, в твердом виде – 1.735 г/см<sup>3</sup>. Объем продуктов взрыва 713 л/кг. Фугасность и бризантность сильно зависят от способа инициирования, при использовании слабого детонатора мощность сравнительно невелика. Фугасность в песке – 390 мл, в воде – 590 мл (кристаллич. несколько выше). Бризантность 120% от тротила (песочная проба), по Гессу – 115% от тротила.



Впервые был получен А. Собrero в 1846г. Вскоре А. Нобель разработал динамит, пропитывая различные материалы нитроглицерином, что дало удобство применения этому жидкому ВВ. И уже в 1858г началось строительство заводов по производству нитроглицерина. В 1888г был разработан баллистический порох на основе нитроглицерина. До начала 20в динамит оставался основным промышленным ВВ.

Нитроглицерин является основным компонентом бездымных порохов (труднолетучий пластификатор нитроцеллюлозы), используется в медицине как вазодилатор. Реже применяется как компонент некоторых жидких и промышленных ВВ, гл. обр. предохранительных. Получают осторожным нитрованием глицерина (Бесцв. жидкость сладкого вкуса. **t** пл. 17.9°C, **t** кип. 290°C. Применяется в медицине) смесью конц. азотной и серной кислот (1 : 1 по объему) при интенсивном охлаждении. Кислоты и глицерин должны быть очищены от примесей. Нитроглицерин отделяют от кислоты и промывают содовым раствором до полной нейтрализации кислот. В промышленности получают непрерывным нитрованием глицерина нитрующей смесью в спец. инжекторах. В связи с возможной опасностью взрыва, НГ не хранят, а сразу перерабатывают в бездымный порох или ВВ.

#### Получение в лаборатории:

В трехгорлую колбу, снабженную термометром и мешалкой, помещенную в баню с ледяной водой, приливают 100г кислотной смеси, содержащей 50% азотной кислоты и 50% серной кислоты. При интенсивном перемешивании и температуре не выше 20°C приливают из капельной воронки 20г глицерина. При превышении указанной температуры дозировку прекращают, в случае невозможности приостановить дальнейший рост температуры аварийный слив производят при 25°C. После окончания слива глицерина реакционную смесь выдерживают 3 мин и разделяют в сепараторе. Отработанную кислотную смесь после сепарации выливают в 5-ти кратное количество воды. Полученный нитроглицерин принимают в колбу с 60-65 мл холодной воды, содержимое колбы переносят в аппарат для промывки, перемешивают сжатым воздухом 3-5 мин и эмульсию разделяют. Затем нитроглицерин подобным образом промывают порциями по 50мл холодной воды, 50мл 3% теплого раствора карбоната натрия и 50мл теплой воды. Проверяют кислотность полученного продукта. В случае кислой реакции содовую промывку повторяют. Нейтральный продукт фильтруют через складчатый фильтр и определяют выход (около 90%).

#### Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 2 – Pergamon Press. Oxford. 1965- P. 32
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5,6 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972,1974. D1593-D1594, G98.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p226
4. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
5. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 175.

6. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 297
7. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 214

#### 5.4 Динитроэтиленгликоль, нитрогликоль, этиленгликольдинитрат, ЭГДН, $(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$

Прозрачная маслообразная довольно летучая жидкость ( $2.2 \text{ мг/см}^2/\text{ч}$  – в 20 раз больше, чем нитроглицерин, по другим данным – в 8 раз). Смешивается с орг. растворителями, нераств. в воде. Чувствительна к удару (~20см для груза 2кг, нитроглицерин – 4 см), трению, огню. Легко воспламеняется и горит энергично. Детонац. способность и хим. стойкость значит. выше, чем у нитроглицерина. Токсичен, всасывается через кожу, вызывает головную боль.  $t$  пл.  $-22.5^\circ\text{C}$ .  $t$  кип.  $197.5^\circ\text{C}$ . Теплота образования -  $358.2 \text{ ккал/кг}$ . Энтальпия образования  $-381.6 \text{ ккал/кг}$ . Теплота взрыва  $6.8 \text{ МДж/кг}$ , скорость детонации  $7200 \text{ м/с}$ . По другим данным  $8300 \text{ м/с}$  – в стальной трубе диаметром 35 мм. Может детонировать в низкоскоростном режиме. Плотность  $1.489 \text{ г/см}^3$ . Объем продуктов взрыва  $737 \text{ л/кг}$ . Бризантность 129% от тротила (песочная проба) по Гессу 115% от тротила. Очень мощное ВВ. Фугасность 620-650мл.

Впервые был получен Генри в 1870г. Во время 2 мир. войны вследствие нехватки глицерина использовался как заменитель нитроглицерина в порохах. Но такие пороха имели очень малые сроки хранения из-за летучести ЭГДН, также пороха на ЭГДН горят приблизительно в 2 раза медленнее чем на нитроглицерине. Применяется как компонент некоторых динамитов и жидких нитроглицериновых ВВ, вводится для понижения температуры замерзания (образует с нитроглицерином эвтектические смеси с очень низкой  $t$  пл).

Получают осторожным нитрованием этиленгликоля (Бесцв. вязкая ядовитая жидкость  $t$  кип.  $197.6^\circ\text{C}$ . Компонент антифризов) смесью конц. азотной и серной кислот (1 : 1 по объему) при интенсивном охлаждении. Очистка аналогично 5.3.

##### Получение в лаборатории:

В трехгорлую колбу, снабженную термометром и мешалкой, помещенную в баню с ледяной водой, приливают 100г кислотной смеси, содержащей 50% азотной кислоты и 50% серной кислоты. При интенсивном перемешивании и температуре не выше  $20^\circ\text{C}$  приливают из капельной воронки 20г этиленгликоля. При превышении указанной температуры дозировку прекращают, в случае невозможности приостановить дальнейший рост температуры аварийный слив производят при  $25^\circ\text{C}$ . После окончания слива этиленгликоля реакционную смесь выдерживают 3 мин и разделяют в сепараторе. Отработанную кислотную смесь после сепарации выливают в 5-ти кратное количество воды. Полученный нитрогликоль принимают в колбу с 60-65 мл холодной воды, содержимое колбы переносят в аппарат для промывки, перемешивают сжатым воздухом 3-5 мин и эмульсию разделяют. Затем нитрогликоль подобным образом промывают 50мл 3% раствора карбоната натрия и 50мл холодной воды. Проверяют кислотность полученного продукта. В случае кислой реакции содовую промывку повторяют. Нейтральный продукт фильтруют через складчатый фильтр и определяют выход (около 90%).

##### Литература:

1. Т. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 2 – Pergamon Press. Oxford. 1965- P. 142
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5,6 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1973,1974. D1594, G114-G115.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p229
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 105.
5. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 211

#### 5.5 Динитродиэтиленгликоль, диэтиленгликольдинитрат, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2\text{O}$

Прозрачная маслообразная жидкость, несколько более летучая (в 2 раза) чем нитроглицерин. Летучесть при  $60^\circ\text{C}$   $193 \text{ мг/см}^2/\text{ч}$ . Смешивается с орг. растворителями, плохо раств. в воде (0.4 г на 100 г воды при  $20^\circ\text{C}$ ). Чувствительность к удару 70см для груза 2 кг (по другим данным 170 см). Чувствителен к огню. При осторожном поджигании – горит.  $t$  затв.  $3^\circ\text{C}$  (стаб. модификация) и  $-10.9^\circ\text{C}$  - лабильная.  $t$  кип.  $244^\circ\text{C}$ .  $t$  вспышки ок  $215^\circ\text{C}$ , скорость детонации  $6760 \text{ м/с}$ . Теплота образования  $-506.7 \text{ ккал/кг}$ . Энтальпия образования  $-532.3 \text{ ккал/кг}$ . Теплота взрыва  $4.18 \text{ МДж/кг}$ . Фугасность 425 мл. Бризантность 95% от тротила (песочная проба). Может детонировать в низкоскоростном режиме. Плотность  $1.38 \text{ г/см}^3$ . Объем продуктов взрыва  $919 \text{ л/кг}$ .

Впервые был получен Ринкенбахом в 1927г. В 30х годах начал использоваться в Германии как заменитель нитроглицерина в бездымных порохах, таким образом практически все германские бездымные пороха времен 2 мир. войны были на динитродиэтиленгликоле.

В настоящее время применяется как компонент некоторых жидких ВВ, и бездымных порохов (пластифицирует нитроцеллюлозу, еще более эффективно чем нитроглицерин). Получают осторожным нитрованием диэтиленгликоля (Бесцв. вязкая ядовитая жидкость  $t$  кип. 246°C) смесью конц. азотной и серной кислот (1 : 1 по объему) при интенсивном охлаждении.

#### **Получение в лаборатории:**

Синтез ведут в соответствии с описанием синтеза нитрогликоля (5.4), используя 20г диэтиленгликоля, 60 г кислотной смеси, содержащей 65% азотной кислоты 33% серной кислоты и 2% воды. Процесс проводят при температуре 10-15°C, температура аварийного слива 20°C.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 2 – Pergamon Press. Oxford. 1965- P. 149
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972. D1232-D1233.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p96
4. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
5. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 256.
6. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 226
7. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 215

### **5.6 Триэтиленгликольдинитрат, тригликольдинитрат, TEGDN** **$O_2NOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2ONO_2$**

Прозрачная маслообразная нелетучая жидкость. Весьма токсичен. Смешивается с орг. раств., плохо раств. в воде (0.55г/100мл при 25°C). Малочувствительна к удару, трению, (меньше чем тротил), огню. Летучесть при 60°C 40мг/см<sup>2</sup>/ч. При осторожном поджигании – горит. Чувствительность к удару 13 Нм (тротил – 15Нм).  $t$  пл. -19°C.  $t$  всп. 195°C. Теплота образования -598.9ккал/кг, энтальпия образования -626ккал/кг. Теплота взрыва 3.14 МДж/кг. Плотность 1.335 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 320 мл. Объем продуктов взрыва 851л/кг. Бризантность 31% от тротила (песочная проба).

Получен в Италии во время 2 мировой войны, используется как компонент некоторых ВВ, и бездымных порохов, ориентированных на тропическое применение (По способности желатинизировать НЦ почти аналогичен диэтиленгликольдинитрату, но еще менее летучий). Получают осторожным нитрованием триэтиленгликоля смесью конц. азотной и серной кислот (7 : 3 по массе, на 500 кг триэтиленгликоля 1250 кг. нитрующей смеси) при интенсивном охлаждении в теч 30 мин . Очистка аналогично **5.3**.

#### **Получение:**

К 750г нитрующей смеси состава 65% азотной кислоты, 30% серной и 5% воды в течение 40 мин добавляли 300г триэтиленгликоля, смесь перемешивали при 0-5°C еще полчаса, а затем вылили в большой объем льда и экстрагировали эфиром, экстракт промыли водой и 1% р-ром карбоната натрия до удаления примесей кислот. Выход 84%.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 2 – Pergamon Press. Oxford. 1965- P. 154
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 9 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1980. T56-T59.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p346

### **5.7 1,2,4-бутантриолтринитрат, тринитробутантриол, BTTN $O_2NOCH_2CH_2CH(ONO_2)CH_2ONO_2$**

Прозрачная вязкая жидкость желтого цвета. Смешивается с орг. раств., нераств. в воде (0.08г/100мл при 20°C). Чувствительность к удару 1Нм (НГЦ – 0.2Нм), по другим данным чувствительность как у НГЦ. Менее летуч и более стабилен, чем НГЦ. Летучесть при 60°C 46мг/см<sup>2</sup>/ч. Чувств. к огню: при осторожном поджигании – горит.  $t$  затв. -27°C.  $t$  всп. 230°C. Энтальпия образования -402.5ккал/кг. Теплота образования -379.2ккал/кг. Теплота взрыва 6.15 МДж/кг (По др. данным 5551кДж/кг). Плотность 1.52г/см<sup>3</sup>. Бризантность (песочная проба) 101% от тротила. Мощность в баллистической мортире 140% от тротила. Объем продуктов взрыва 836л/кг. Хорошо желатинизирует нитроклетчатку. Впервые был получен в 1894г (Wagner & Ginsberg). Производство в США началось вскоре после 2 мир. войны. Применяется как компонент некоторых ВВ, и заменитель нитроглицерина в бездымных порохах для тропических условий применения. Получают нитрованием 1,2,4-бутантриола смесью конц. азотной и серной кислот. Очистка аналогично **5.3**.

Получение:

К охлажденной смеси 73.8г 100% азотной кислоты, 46.2г 106.2% серной кислоты и 60г 96.1% серной кислоты по каплям и при помешивании добавляли 30г чистого 1,2,4-бутантриола в течении 30мин. Температуру реакционной смеси удерживали на уровне 0-5°C. После окончания добавления 1,2,4-бутантриола смесь перемешивали в течении полутора часов. Смесь вылили в ледяную воду, а органическую суспензию экстрагировали при помощи трех порций 100мл эфира. Порции объединили, промыли водой, 5% р-ром бикарбоната натрия и в конце еще раз водой. Смесь высушили безводным хлоридом кальция, после чего эфир выпарили.

#### Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 2 – Pergamon Press. Oxford. 1965- P. 166
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 2 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1962. B371.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p48
4. Engineering design handbook: Explosives series. Properties of explosives of military interest. AMCP 706-177. 1971. p.40

### 5.8 Нитраты целлюлозы, нитроцеллюлоза, нитроклетчатка, НЦ



Сложные эфиры целлюлозы и азотной к-ты. Рыхлая белая или желтоватая волокнистая масса, нерастворимая в воде, растворимая в спирто-эфирной смеси, ацетоне, этилацетате, конц. серной к-те, некоторые сорта в абс. спирте и т.п. При растворении в теплых нитроэфирах и последующем охлаждении образует твердые или пластичные коллоидные растворы, что широко используется для изготовления бездымных порохов и ВВ. По силе взрыва несколько уступает тротилу. Чувствительна к удару (зависит от содержания влаги и степени нитрации), трению, огню, нагреванию. Различают коллоксилин (10.7 - 12.2% N), пироксилин №2 (12.2 - 12.5% N), пироксилин №1 (13.0 - 13.5% N). Теплота взрыва 3.2 - 4.0 МДж/кг в зависимости от степени нитрации,  $t$  вспышки от 141°C до 190°C, плотность 1.58 - 1.65 г/см<sup>3</sup>. Для НЦ с 13.1% N скорость детонации 6500м/с при плотн. 1.3 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 375 мл. Объем продуктов взрыва 765 мл. Для содержащей 16% воды - 6800 м/с, фугасность 280 мл. Объем продуктов взрыва 720 мл. Впервые была получена во Франции Браконо в 1833г. Однако производство стало возможным лишь в 1869г, когда Абель предложил измельчать нитроцеллюлозу с целью извлечения из нее отработанной кислоты. С 1879 г НЦ начали широко применять в качестве пороха и как бризантное ВВ (в виде прессованных шашек, пропитанных водой). В 1885г был получен «Гремучий студень» - пластичный коллоидный раствор нитроцеллюлозы в нитроглицерине, а в 1889г студень с большим содержанием нитроцеллюлозы был предложен в качестве бездымного пороха. Коллоксилин применяют для изготовления пластмасс, лаков, бездымного пороха, динамитов. Пироксилин - для изготовления порохов, до I мировой войны - как бризантное ВВ в виде прессованных шашек определенной влажности. В промышленности нитроцеллюлозу получают нитрованием природной целлюлозы в виде хлопковой ваты или древесной целлюлозы, полученной после сульфитной варки древесины. Сначала сырую целлюлозу подвергают варке в 4-6ч автоклаве в отсутствие доступа воздуха (105-140°C) в 1-3% растворе щелочи для разрушения остаточного лигнина, жиров, восков, гемицеллюлозы и т.п. Обработанная таким способом целлюлоза имеет цвет от светло - до темно-коричневого. Затем ее отбеливают с помощью хлора или раствора гипохлорита. Производство НЦ включает стадии: 1) Подготовка целлюлозы (рыхление ватообразного материала или резка бумаги, сушка, сушку проводят при температуре 80-100°C для удаления естественной влаги, которой в обычной целлюлозе содержится более 6%). 2) Подготовка нитросмесей (Используются соотношения серная/азотная кислота 2.5-3:1 + вода в количестве 7-20%масс. В зависимости от необходимой степени нитрации НЦ). 3) Нитрование при модуле 1:25-1:40, 4) Рекуперация отработанных кислотных смесей 5) стабилизация НЦ 6) Смешение общих партий НЦ 7) Отжим до влажности не менее 20% масс. Крепкие серно-азотные смеси не используются, т.к. за одно и тоже время они образуют нитроцеллюлозу с меньшей степенью нитрации и большой неоднородностью. Предположительно это происходит из-за того, что поверхностные слои пронитровываются достаточно быстро и тем самым препятствуют дальнейшей диффузии нитросмеси в глубину волокон. Нитроцеллюлоза с содержанием азота более 13.5% азота химически и термически нестабильна, даже при тщательнейшей очистке, поэтому на практике ее не используют. Увеличение кол-ва серной кислоты в нитросмеси также негативно сказывается на стабильности конечного продукта. В настоящее время НЦ получают преимущественно методами непрерывного нитрования и нитрованием в нитраторах.

Нестабилизованная НЦ в течение неск. месяцев разлагается. При хранении больших навесок пожаро- и взрывоопасна. Стабилизируют НЦ промывкой, продолжительным кипячением в автоклаве, после чего волокна НЦ перемалывают в специальных мельницах, а затем опять подвергают кипячению и промывке. В качестве водноотнимающего средства вместо серной к-ты можно использовать фосфорную к-ту,

фосфорный или уксусный ангидрид. При использовании  $H_3PO_4$  скорость нитрования заметно увеличивается.

#### **Получение нитроцеллюлозы в лаборатории:**

Хлопковую вату сушат при температуре 80-100°C до влажности не более 0.5%

Готовят нитросмесь в соотношении с хлопковой ватой 55:1 : для 12.6% содержания N используют нитросмесь состава  $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$  63.5/21/15.5%, для 13.4% содержания N используют нитросмесь состава  $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$  68/22/10%, Температура нитрования 34°C, время нитрования 24мин. В течение нитрования необходимо медленное перемешивание. Сырую нитроцеллюлозу отжимают, помещают в 50 объемов ледяной воды и перемешивают несколько минут. Воду меняют и промывают еще раз...

Затем нитроцеллюлозу подвергают кипячению с водой в течение 24 ч для 12.6% N и 60 часов для 13.4%N. Затем нитроцеллюлоза измельчается, кипятится с очень слабым раствором карбоната натрия (щелочность контролируется с помощью фенолфталеина). Раствор меняют на воду, кипятят 2 часа, затем 1 час и еще 1 час.

#### **Получение нитроцеллюлозы в промышленности (50ые года 20В фирма Дю-понт):**

32 фунта обработанной и сушеной целлюлозы помещается в реактор с 1500 фунтами нитросмеси при температуре 30°C. Нитратор оборудован специальным приспособлением, не дающим всплывать целлюлозе. Температуру удерживают не выше 34°C. Добавлении целлюлозы длится 4 минуты, нитрование (вместе с перемешиванием смеси) длится 20мин. Затем нитроцеллюлоза отжимается от нитросмеси на центрифуге и обрабатывается большим количеством водяного пара. Для получения пироксилина с 12.6% азота используют состав нитросмеси 59.2% серной кислоты, 21.5% азотной кислоты, 3.5% нитрозилсерной кислоты и 15.8% воды (сырье – хлопковая целлюлоза) и 57% серной кислоты, 23.5% азотной кислоты, 4.4% нитрозилсерной кислоты и 15.1% воды (сырье – целлюлоза из древесины). Для получения пироксилина с 13.4% азота используют состав нитросмеси 60.3% серной кислоты, 24.5% азотной кислоты, 4% нитрозилсерной кислоты и 11% воды (сырье – хлопковая целлюлоза) и 59.5% серной кислоты, 28.5% азотной кислоты, 3% нитрозилсерной кислоты и 9% воды (сырье – целлюлоза из древесины). Для очистки пироксилин с 12.6% азота кипятят в течение 40ч, трижды меняя воду. Пироксилин с 13.4% азота кипятят дважды по 5ч, каждый раз трижды меняя воду и последний раз в течение 60ч.

Сходный по свойствам

#### **нитрокрахмал $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_k$**

Бризантное ВВ. Способность образовывать твердые коллоидные растворы с нитроэфирами намного меньше, чем у НЦ. Поэтому нитрокрахмал в самостоятельном виде не пригоден для пр-ва бездымного пороха, только как добавка к нитроцеллюлозе. При содержании 10-11.5% азота очень хорошо растворим в спирте или спирто-эфирной смеси. При содержании азота выше 6.4% универсальным растворителем является ацетон. В воде нерастворим, гигроскопичен. Для нитрокрахмала с 13.4% азота: Скорость детонации 6200 м/с при 1.2 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 430мл. (для содержащего 12.2% азота - 356 мл) Раств. в конц. азотной к-те и орг. раств., набухает в воде. В пром-ти получают обычно нитрованием крахмала нитрующей смесью (1:1). При нитровании смесью из конц. азотной 20% и фосфорной 80% кислот можно получить нитрокрахмал с содержанием азота 13.1-14.03% Использование серной кислоты несколько уменьшает выход и стабильность конечного продукта. Также крахмал можно нитровать избытком чистой азотной кислоты с конц. более 76%. Нитрование происходит легче чем для целлюлозы, т.к. крахмал растворим в азотной кислоте. Продукт подвергают разделению на фракции добавлением водой или водно-ацетоновой смеси. Нитрокрахмал осаждается в виде аморфного осадка. НК можно стабилизировать кипячением в спирте. Используют как загуститель гелеобразных и водонаполненных ВВ. Впервые был получен во Франции Браконом в 1833г. Во время I и II Мир. Войны использовался в США. в смесях для снаряжения мин, гранат и т.п.

При нитровании  $\alpha, \beta, \gamma$  - циклодекстринов можно получить

#### **нитродекстрин ( $\beta$ -нитродекстрин)**

Нитроэфир, состоящий из 7 циклически соединенных остатков D-глюкозы -  $C_{42}H_{52}N_{18}O_{71}$  – ВВ по мощности, и стабильности превосходит НЦ, менее чувствителен к удару. Способность образовывать коллоидные комплексы с нитроэфирами еще меньше, чем у нитрокрахмала. Хор. растворим в ацетоне. При смешении кол-ве 1 части р-ра нитродекстрина в ацетоне и 2ч Триметилэтантринитрата можно получить воскоподобное довольно малочувствительное вещество. При смешении этого ВВ с небольшим кол-вом пластификатора и стабилизатора может быть изготовлено пластичное ВВ (патент США 5114506).

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 2 – Pergamon Press. Oxford. 1965- P. 213,418
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 2,8 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1962,1978. C100, N157-N162.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p328

4. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants – LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
5. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 770,773.
6. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 288
7. US5114506

### 5.9 Нитроизобутилглицеринтринитрат, нитроизобутантриолтринитрат NIBTN $O_2NC(CH_2ONO_2)_3$

Прозрачная очень вязкая жидкость желтоватого цвета. Смешивается с орг. раств., нераств. в воде. Менее летуч, но и менее стабилен, чем НГЦ. Плохо желатинизирует НЦ. Сравнительно малотоксичен. Чувств. к огню: при осторожном поджигании – горит. **t** затв.  $-39^{\circ}C$ , хотя склонен к переохлаждению и часто не затвердевает даже при  $-50^{\circ}C$ . **t** всп.  $185^{\circ}C$ . Теплота образования  $-169.1$  ккал/кг, энтальпия образования  $-190.8$  ккал/кг. Теплота взрыва  $7.23$  МДж/кг. Объем продуктов взрыва  $705$  л/кг. Фугасность  $540$  мл. Скорость детонации  $7860$  м/с. Плотность  $1.64$  г/см<sup>3</sup>. Бризантность (песочная проба)  $56$  г песка (тротил –  $48$  г, НГЦ- $52$  г).

Впервые был получен в 1912 г (Hofwimmer). Способность желатинизировать нитроклетчатку заметно ниже чем у НГЦ, поэтому в бездымных порохах практически не используется. Ограниченно применяется как энергоемкий пластификатор смесевых порохов и ВВ. Получают конденсацией нитрометана с формальдегидом в присутствии небольшого кол-ва карбоната калия и последующим нитрованием смесью конц. азотной и серной кислот. Очистка аналогично **4.3**.

#### Получение в лаборатории:

К  $150$  г нитрометана добавили  $2$  г карбоната калия и осторожно приливали  $200$  г  $37\%$  раствора формальдегида, удерживая температуру не выше  $30^{\circ}C$ . Температуре дали подняться до  $80^{\circ}C$  и в течение получаса прилили еще  $475$  мл формалина. После чего смесь нагревали при  $90^{\circ}C$  в течение  $2$  ч. Желтоватый раствор сконцентрировали под вакуумом. Красную кристаллическую массу перекристаллизовали из горячего этилового спирта.

$50$  г нитроизобутилглицерина постепенно малыми порциями при постоянном помешивании и в течение получаса добавляют к  $304$  г нитросмеси состава  $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$   $38/60/2$ . На протяжении добавления температуру удерживают на уровне не более  $15^{\circ}C$ . Перемешивают еще полчаса при температуре ниже  $5^{\circ}C$ . В делительной воронке отделяют верхний слой и многократно промывают водой с содой. Выход около  $95\%$ .

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 8 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1978. N112-N113.
2. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p232
3. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 238.
4. RU2316538

### 6.0 Алифатические и гетероциклические нитросоединения

Органические соединения, содержащие нитрогруппы  $-NO_2$  присоединенные к атому углерода. Среди данного класса ВВ встречаются вещества с широким спектром свойств, однако массовому применению препятствует относительно высокая стоимость производства (кроме простейших алифатических нитросоединений и нитротриазолона). Наиболее известные представители – нитрометан – компонент жидких ВВ и растворитель в лабораторной практике.

#### 6.1 Нитрометан $CH_3NO_2$

Бесцв. летучая жидкость с запахом горького миндаля. Технический имеет светло-желтую окраску. Хорошо раств. в большинстве растворителей, кроме алифатических углеводородов, раств в воде ( $9.5$  мл в  $100$  мл, растворимость воды в Н.  $2.2$  мл на  $100$  мл) Образует азеотропную смесь с водой ( $76.4\%$  Н. **t** кип.  $83.6^{\circ}C$ ). **t** пл.  $-28.55^{\circ}C$ . **t** кип.  $100.8^{\circ}C$ . Реагирует с щелочами с образованием окрашенных чувствительных солей, полученных в своб. состоянии. Реакционноспособен, реагирует с альдегидами, кетонами и т.п. Малочувствителен к удару ( $0-8\%$  для груза  $10$  кг и высоты  $25$  см.) и трению, чувствителен к огню. При осторожном поджигании горит. **t** вспышки ок  $440^{\circ}C$ . В чистом виде имеет довольно большой критический диаметр и плохую восприимчивость к детонации. Становится взрывоопасным при нагр. выше **t** кип. и в присутствии окислителей. Плотность  $1.137$  г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации  $6370-6600$  м/с, давление на фронте детонационной волны  $14.1$  ГПа. Температура взрыва  $3380$  К. Теплота образования  $-27$  ккал/моль. Энтальпия образования  $-442.8$  ккал/кг. Теплота взрыва  $4.76$  МДж/кг. Фугасность  $470$  мл. Объем продуктов взрыва  $1059$  л/кг. Бризантность  $25$  мм с  $5-8$  г подпрессованной тетриловой шашкой. Не восприимчив к капсулю-детонатору №8. Впервые был получен в 1874 г (Meyer). Применяется как сенсibilизатор АСВВ, компонент жидких ВВ в т.ч. для бинарных боеприпасов, в детонирующем шнуре с нитроцеллюлозой и сенсibilизатором. А также как растворитель при пр-ве ВВ, однокомпонентное жидкое ракетное топливо и в

лабораторной практике. Нитрометан является достаточно мощным и малочувствительным жидким ВВ. На практике используется с добавкой 3-10% орг. аминов типа этилендиамина, триэтанолamina и др., значительно повышающих восприимчивость к детонации, а также для изготовления взрывчатых пен (используются для взрывной сварки и штамповки). Смешивание компонентов может осуществляться непосредственно в боеприпасе, чем достигается большая безопасность применения. Напр. композиция PLX, состоящая из 95% нитрометана и 5% этилендиамина. По эффективности она эквивалентна тротилу, имеет скорость детонации ~6000 м/с. Для увеличения бризантности такие смеси могут содержать до 25% 1,3-динитропропана или 1,1-динитроэтана, а также другие конденсированные ВВ и загустители.

Смесь LX-01 состоит из нитрометана – 51.7%, тетранитрометана – 33.2%, 1-нитропропана 15.1%. Скорость детонации 6.84 м/с при 1.24г/см<sup>3</sup>. Подобные жидкие смеси используются для взрывных работ, изготовления разл. средств подрыва, мин, в т.ч. средств дистанционного минирования. В промышленности получают непрерывным деструктивным нитрованием низших углеводородов в газовой фазе при 400-700°C. В лаборатории – обработкой хлорацетата натрия нитритом натрия, гидролизом образовавшегося продукта и дистилляцией, взаимодействием нитрита натрия с диметилсульфатом. Также существует способ получения пропускание метилхлорида через нагретый раствор нитрита натрия и карбоната натрия с выходом в 60%.

### 1) Получение в лаборатории из хлоруксусной кислоты:

В стакане емкостью 250мл растворяют 76г монохлоруксусной кислоты в 100мл воды, нейтрализуют карбонатом натрия и прибавляют приготовленный в другом стакане раствор 34.5г нитрита натрия в 40мл воды. Собирают прибор для перегонки с колбой Вюрца емкостью 250мл, в горло которой вместо термометра помещают капельную воронку. В колбу наливают 50 мл реакционной смеси и нагревают на сетке, после начала перегонки из капельной воронки к горячему раствору медленно приливают остальную часть реакционной смеси. Перегонку продолжают до тех пор, пока маслянистые капли не перестанут стекать в приемник с перегоняющейся жидкостью. Затем в другой приемник отгоняют еще 50 мл жидкости, отделяют нитрометан от первой фракции (нижний слой). Оба водных раствора объединяют и вновь отгоняют около 1/3 жидкости. При этом получают еще некоторое кол-во нитрометана. Нитрометан сушат над безводным хлоридом кальция и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при температуре 100°C. Выход 10-12г (33-39%).

### 2) Получение в лаборатории из диметилсульфата (осторожно – сильный яд и канцероген):

В трехгорлую колбу емкостью 500мл, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 69г нитрита натрия, 3,5г карбоната калия, 60мл воды и нагревают при перемешивании до 60°C. К полученному раствору при интенсивном помешивании в течение 15мин по каплям приливают 46г диметилсульфата, поддерживая с помощью бани со льдом температуру 59-60°C. Через 1-2 минуты после окончания слива, когда температура произвольно начинает падать, реакционную смесь помещают в прибор для перегонки (Колба Вюрца емкостью 750мл, прямой холодильник длиной 40см) и нагревают на масляной бане. Основная часть жидкости перегоняется при 83-86°C (вблизи азеотропной точки нитрометан-вода). Перегонку прекращают, когда температура паров достигнет 100-100.5°C. Дистиллят обрабатывают как описано выше. Выход нитрометана около 10г (50% по диметилсульфату).

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 1 – Pergamon Press. Oxford. 1964- P. 579-587
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 8 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1978. M69.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p233
4. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
5. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 27.
6. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 308
7. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 75
8. US6007648

## 6.2 Тетранитрометан, C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

Прозрачная маслообразная нелетучая жидкость с резким запахом. Смешивается с орг. раств., нераств. в холодной воде, но медленно гидролизуеться в теплой. Слабое ВВ, малочувствителен к мех. воздействиям. При добавлении орг. веществ чувствительность и мощность резко возрастают. (Стехиометрическая смесь ТНМ с нитробензолом по мощности превосходит нитроглицерин). Сильный окислитель и нитрующий агент (в щелочной среде). Со спиртом и щелочью образует взрывчатые соли тринитрометана:  $C(NO_2)_4 + KOH + C_2H_5OH = KC(NO_2)_3 + C_2H_5ONO_2$  при избытке щелочи и в водном растворе – разлагается. t пл. 14.2°C. t кип. 125.7°C со слабым разложением. Теплота образования +65 ккал/кг. Энтальпия образования

+46.9ккал/кг. Теплота взрыва 1.915 МДж/кг, скорость детонации 6400м/с (В стальной трубе диам. 21 мм.). Плотность 1.64 г/см<sup>3</sup>. Объем продуктов взрыва 670 л/кг. Впервые был получен в 1861г Шишковым при нитровании тринитрометана. Применяется как компонент некоторых жидких промышленных ВВ и как окислитель ракетного топлива. В промышленности получают деструктивным нитрованием ацетиленом оксидами азота и конц. азотной кислотой в присутствии нитрата ртути до тринитрометана. При этом отработанная кислота должна быть концентрацией более 85%. Затем тринитрометан нитруют до тетранитрометана нитрующей смесью либо избытком азотной кислоты.

Или пропуская кетен над охлажденной конц.  $\text{HNO}_3$ :  $4\text{HNO}_3 + 4\text{CH}_2\text{CO} = \text{C}(\text{NO}_2)_4 + 3\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2$  с выходом 90%. В лаборатории – смешиванием уксусного ангидрида с конц. азотной кислотой и выдержкой смеси при комнатной температуре в течение 3-7 дней:  $4\text{HNO}_3 + 4(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = \text{C}(\text{NO}_2)_4 + 7\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2$ . Выход 70 – 75 %. Может быть получен также нитрованием малонамида нитросмесью.

**Получение в лаборатории:** 31.5г безводной азотной кислоты помещают в 250мл двугорлую колбу, снабженную термометром и капельной воронкой. Колбу охлаждают в ледяной бане до 10°C и по каплям прибавляют 51г уксусного ангидрида с такой скоростью, чтобы температура держалась ниже 10°C. Ледяную баню убирают и дают смеси нагреться до комнатной температуры. После недельной выдержки смесь выливают в 300мл воды. Тетранитрометан отгоняют с водяным паром, промывают водой и сушат безводным сульфатом натрия. (Отгонка чистого тетранитрометана как правило заканчивается взрывом) Выход 57-65%.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 1 – Pergamon Press. Oxford. 1964- P. 588-594
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 8 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1978. M83-M85.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p311
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 9.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 538
6. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 75
7. К.В Алтухов, В.В. Перекалин. Химия тетранитрометана. Успехи химии Т. XLV Вып 11, с2050 1978.
8. US3067261

### 6.3 бис – (тринитроэтил) мочевины, дитринитроэтилкарбамид, БТЭМ, ВТНЕУ, $[\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{CH}_2\text{NH}]_2\text{CO}$

Белый аморфный или кристаллический порошок. t пл. 191°C с разл, по другим данным 171°C. Термостойкость невысока: при 80°C – потеря 1% массы за 700 ч, при 100°C – за 53 ч (для ТЭНа – 340ч при 109°C). Хим. довольно инертен, стоек к гидролизу и не реагирует с металлами. Плохо растворим в воде (0,08 г/100г при 25°C), бензоле, диоксане, хлороформе, практически нерастворим в четыреххлористом углероде, растворим в метаноле и ацетоне (ок 17,5г/100г при 25°C). Очень хорошо раств в ДМСО и ДМФА. Теплота образования -322 кДж/моль. Энтальпия образования -199.2ккал/кг. Теплота взрыва 5.86МДж/кг (по др. данным 6131кДж/кг). Бризантность по Гессу 26 мм/35 г. Скорость детонации 7400 м/с при 1,45 г/см<sup>3</sup> и 8000 м/с при 1,62 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1,792 г/см<sup>3</sup>. Чувствительность: 50% взрывов при падении 2кг с высоты 30см или 17 см для 2.5 кг (почти как у гексогена). Фугасность 528 мл (по другим данным 460мл). Объем продуктов взрыва 687 л/кг. Впервые получен Веттерхольмом (Wetterholm) в 1951г. Предложен как компонент взрывчатых составов, в т.ч. предохранительных ВВ, бездымных смесевых ракетных топлив, пиротехнических смесей, в детонаторах и т.д. В Швеции предлагался как сенсibilизатор аммиачноселитренных ВВ, но вскоре был заменен более дешевыми ВВ.

Литьевая смесь БТЭМ:тротил 40:60 имеет: Скорость детонации 7200 м/с при 1,58 г/см<sup>3</sup>. Бризантность по Гессу 33 мм/35 г. Фугасность 306 мл. Нечувствителен к удару при падении 2кг груза с высоты 100см.

БТЭМ получают взаимодействием водного раствора тринитроэтилового спирта и насыщенного раствора мочевины при 80-85°C в течении 2 часов. Продукт промывается и сушится при повыш. темп-ре. Практич. выход 80-85%. Также можно получить из водного р-ра тринитрометана (нитроформа) и диметилломочевины при комнатной температуре, с выходом ок. 80%, желательнее в присутствии этанола или метанола. Можно использовать водную суспензию полимерной диметилломочевины при нагревании до 60°C.

**1) Получение в лаборатории:** К теплomu (40°C) раствору 1моль (151г) нитроформа в 1000мл воды в течение 5 мин добавляли раствор 0.5моль (60г) диметилломочевины\* в 1000мл воды при интенсивном перемешивании. После окончания добавления смесь перемешивается еще 5мин при указанной температуре. Затем смесь охлаждают, отфильтровывают осадок, промывают водой и сушат. Выход 77%.

Вместо диметилолмочевины можно использовать 1 эквивалент мочевины и 2 эквивалента формальдегида в виде концентрированного нейтрального или щелочного раствора. После 22 часовой выдержки был получен выход 88%.

## 2) Получение в лаборатории из полимерной диметилолмочевины:

К 15% водному раствору нитроформа небольшими порциями при температуре 60-70°C было добавлено соответствующее количество водонерастворимой полимерной диметилолмочевины. После начала формирования белой суспензии смесь активно перемешивалась в течение 15 мин при указанной температуре. Смесь охладили, суспензию отфильтровали, промыли водой и высушили.

\*-Бесцв. Кристаллы, раств. в воде  $t$  пл. 126°C. Получают взаимодействием мочевины и формальдегида в присутствии щелочи.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972. D1254-D1255.
2. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p35
3. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 286.
4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 62
5. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л. «Химия» 1973 С 495
6. GB729469
7. US3097239
8. GB813477
9. GB763438

## 6.4 бис – (тринитроэтил)нитрамин, дитринитроэтилнитрамин, BTNEN, НОХ, Вещество «Б» $[C(NO_2)_3CH_2]_2NNO_2$

Белый кристаллич. порошок, существует в двух полиморфных модификациях: метастабильной  $\alpha$  (1.92 г/см<sup>3</sup>) и стабильной  $\beta$  (1,96 г/см<sup>3</sup>).  $t$  пл. 95°C с разл. Термостойкость при 80°C – потеря 1% массы за 1300 ч.  $t$  исп. 190°C. Хим. довольно инертен, стоек к гидролизу и не реагирует с металлами. Нерастворим в воде (раств. менее 0,01% при 25°C). Растворим в ацетоне, спирте, дихлорэтаноле, конц. уксусной к-те. Чувствительность: 50% взрывов при падении 2кг с высоты 10см (литой) или 10 см для 2.5 кг (порошок). Для стандартного груза 10 кг и высоты 25см – 88-98%. В сухом виде весьма чувствителен к трению. Теплота образования +12 ккал/моль Энтальпия образования -17ккал/кг. Теплота взрыва 5.74МДж/кг (1240ккал/кг при 1.0г/см<sup>3</sup>, 1250ккал/кг при 1.60г/см<sup>3</sup>). Для 1.51 г/см<sup>3</sup> (литой) скорость детонации 7950 м/с и 8520м/с при 1.9 г/см<sup>3</sup>. Бризантность по Гессу 23 мм/35 г. Фугасность 496 мл. Объем продуктов взрыва 693л/кг. RPS (подрыв в баллистическом мортуре) = 139%TNT (гексоген - 150%), Смесь 70/30 с тротилом – 148%. Впервые был получен в 1946г (Romer). Применяется как компонент смесевых твердых ракетных топлив (из-за положительного кислородного баланса эффективный заменитель октогена и гексогена) и взрывчатых составов. Очень эффективен в составах с алюминием. Метательная способность по октогену 95.4% (1.92 г/см<sup>3</sup>), для смесей с металлами – более 100%, для смеси октоген/Б 52/48 103.8%.

Пластичная смесь 81% БТЭНА и 19% орто-нитротолуола имеет скорость детонации 7600 м/с.

Бризантность по Гессу 42 мм/35 г. Чувствительность: 50% взрывов при падении 2кг с высоты 40см. Фугасность 400 мл.

**Получение:** К 2 молям нитроформа приливают 2 моля водного раствора формальдегида (40%), добавляют воду в количестве 1л воды на 1моль нитроформа, затем приливают 1.1-1.2 моль водного р-ра аммиака. Смесь выдерживают 3 часа при 30°C. (Другой способ включает взаимодействие нитроформа, уротропина и соляной к-ты) Выпадают бесцветные игольчатые кристаллы с выходом 80-85% – бис-(тринитроэтил)амин  $[C(NO_2)_3CH_2]_2NH$  (Растворимость в воде – 0.43% при 25°C. Достаточно стабилен, но медленно гидролизуетсся кипящей водой, тем не менее нитрование желательнее проводить как можно быстрее.  $t$  пл. 107°C. Для 1,02 г/см<sup>3</sup> скорость детонации 5220 м/с. Бризантность по Гессу 25.5 мм/35 г. Чувствительность: 50% взрывов при падении 2кг с высоты 24см. Фугасность 370 мл) Для получения БТЭНА бис-(тринитроэтил)амин нитруют смесью 13%  $HNO_3$ , 76%  $H_2SO_4$  и 11% воды с периодич. добавлением олеума, смесь выдерживают полчаса, охлаждают до 5-10°C. БТЭНА отфильтровывают на пористом стеклянном фильтре, промывают водой и сушат.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5,9 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972,1980. D1254-D1255, T382.
2. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p34
3. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 229.
4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 62

- Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 201
- GB763438

**6.5 Бис-[N-(тринитроэтил)нитрамино]этан, N,N-бис(тринитроэтил)этилендинитроамин  
Октанитро-диазаоктан, ZOХ, BTNEEDNA, Вещество «Н»  
 $C(NO_2)_3CH_2N(NO_2)CH_2CH_2N(NO_2)CH_2C(NO_2)_3$**

Белый кристаллический порошок, существует в двух модификациях  $\alpha$  и  $\beta$ . t пл. 172-180°C с разл. Нерастворим в воде. Растворим в ацетоне, спирте, дихлорэтано. Более устойчив к нагреванию чем ТЭН. Химическая стабильность сильно зависит от способа очистки, наилучший результат получается при рекристаллизации из спирта или этанола. Чувствительность: 9см для груза 2.5 кг – 50%. По другим данным чувствительность близка к чувствительности гексогена (30 см для груза 2кг). Теплота взрыва 6.99МДж/кг. Скорость детонации 9100м/с при 1.85 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.87 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 500мл. Объем продуктов взрыва 712л/кг. Более мощное ВВ чем октоген, может использоваться вместо октогена и гексогена в ВВ и ТРТ.

Получают взаимодействием водного р-ра нитроформа, формальдегида и этилендиамина при комнатной температуре. Полученный бис-(тринитроэтил)-этилендиамин (желтые кристаллы t пл. 97°C) нитруют смесью конц. азотной к-ты и уксусного ангидрида до октанитро-диазаоктана. Другой способ включает взаимодействие ЭДНА с формальдегидом и нитроформом в водном растворе.

**Получение в лаборатории:**

3г этилендинитроамина (ЭДНА) смешали с 30мл воды и 4мл 30% раствора формальдегида. Смесью подогрели до полного растворения ЭДНА. Раствор охладили до комнатной температуре и по каплям добавили 15г нитроформа и оставили на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли водой, спиртом и эфиром, а затем высушили.

Литература:

- Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 9 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1980. Т382.
- Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 64
- US3932241

**6.6 N-метил-N-тринитроэтилнитрамин,  $CH_3N(NO_2)CH_2C(NO_2)_3$**

Белый кристаллический порошок. t пл. 85.5°C. Хорошо растворим в спирте, дихлорэтано,  $CCl_4$ , воде. Летуч. Химически довольно устойчив, но гидролизует горячий водой и щелочами при обычной температуре. Чувствительность к удару по стандартной пробе (25см, груз 10кг) 56-68%. Теплота взрыва 6.78МДж/кг. Энтальпия образования –33КДж/моль. Скорость детонации 8620м/с при 1.67 г/см<sup>3</sup> 8900м/с при 1.78 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.8 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 560 мл. Объем продуктов взрыва 800 л/кг. Предложен как компонент взрывчатых составов. Получают взаимодействием водного р-ра нитроформа, формальдегида и метиламина при комнатной температуре. Полученный тринитроэтил-метиламин затем обрабатывают нитрующей смесью или смесью конц. азотной кислоты с уксусным ангидридом.

Литература:

- Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 262

**6.7 N-этил-N-тринитроэтилнитрамин,  $C_2H_5N(NO_2)CH_2C(NO_2)_3$**

Белый кристаллический порошок. t пл. 64°C. Нерастворим в воде. Хорошо растворим в ацетоне, хуже в спиртах, дихлорэтано. t исп. 220°C. Постепенно гидролизует теплой водой. Быстро разлагается щелочами, медленно - кислотами. Чувствительность к удару по стандартной пробе (25см, груз 10кг) 50-60%. Теплота взрыва 5.3МДж/кг. Скорость детонации 8120м/с при 1.64 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.71 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 480 мл. Объем продуктов взрыва 39.5 моль/кг. Применяется в смесевых ВВ и как пластификатор для бездымных порохов и ТРТ.

Получают взаимодействием водного р-ра нитроформа, формальдегида и этиламина при комнатной температуре. Полученный тринитроэтил-этиламин затем обрабатывают нитрующей смесью.

Литература:

- Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 592

## 6.8 β-тринитроэтил-4,4,4-тринитробутират, тринитроэтиловый эфир тринитромасляной к-ты $\text{TNETNB}$ , $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CO})\text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$

Белый кристаллический порошок, существует в 2-х формах α и β. t пл. 92-92.3°C, технического – несколько ниже. Может перерабатываться в т.ч. и литьем. t разл. ок 170°C. t всп. 220°C. Нерастворим в воде, конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Хорошо растворим в ацетоне, горячем этаноле, дихлорэтаноле, этилацетате, конц.  $\text{HNO}_3$ . Медленно гидролизуются теплой водой и разбавленными кислотами, быстро – щелочами. Реагирует с парафином и воскоподобными веществами, поэтому они не могут быть использованы для флегматизации. Достаточно стабилен при хранении при 65°C (потеря массы 0.1-0.3% за год). Стабильность в вакууме – 0.6мл газа за 48ч при 100 °С. Чувствительность к удару 30 см для груза 2кг (50%) или 18см для груза 2.5кг (50%). Теплота взрыва 6.27МДж/кг. Энтальпия образования +450КДж/моль. Скорость детонации 8700м/с при 1.76 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.839 г/см<sup>3</sup>. Объем продуктов взрыва 830л/кг. Впервые был получен в США через неск. лет после окончания 2 мир. войны. Применяется в смесевых ВВ и как пластификатор для порохов и ТРТ. С добавкой неск. % динитронафталина или 9,10-диоксиантрацена служит литьевой основой для плавких ВВ повышенной мощности.

Получают взаимодействием нитроформа, формальдегида и метилакрилата в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В препаративных целях может быть использован метод конденсации акрилхлорида с тринитроэтанолом, полученный тринитроэтилакрилат нагревают с нитроформом в течении 3 часов. Продукт промывают водой и перекристаллизовывают из смеси воды и метанола.

**1) Получение в лаборатории:** 4.46г тринитромасляной кислоты смешали с 20ч 30% олеума. К смеси осторожно, при охлаждении и перемешивании прилили раствор, состоящий из 80% тринитроэтанола и 20% воды. Смесь выдержали 20 ч при 27°C, после чего охладили и вылили в лед. Промыли водой и перекристаллизовали из метанола. Выход 94%.

**2) Получение в лаборатории:** 4.46г тринитромасляной кислоты смешали с 20ч 96% серной кислоты. К смеси осторожно, при охлаждении и перемешивании добавили 3.96г сухого тринитроэтанола. Смесь выдержали 3 ч при 100°C, после чего охладили и вылили в лед. Промыли водой и перекристаллизовали из метанола. Выход 74%.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 6,9 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1974,1980. E217,T383.
2. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 556
3. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 178
4. US2996537
5. US3223725
6. US3160654

## 6.9 бис–(тринитроэтил)формаль, TEFO ( $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{CH}_2\text{O}$ )<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

Белый кристаллический порошок, существует в двух модификациях α и β. t пл. 66-66.5°C. t всп. 220°C. Нерастворим в воде. Растворим в во многих орг. растворителях - ацетоне, спирте, дихлорэтаноле, хуже в  $\text{CCl}_4$ . В конц. кислотах гидролизуются до тринитроэтанола, в разбавленных - устойчив. В щелочах отщепляет одну тринитроэтильную группу. Чувствительность: 8см для груза 2.5 кг (по другим данным 78±9см для 2кг груза). По другим данным чувствительность близка к гексогену. t всп. 220°C. Теплота образования +387 кДж/моль. Энтальпия образования 286кал/г. Теплота взрыва 6.2МДж/кг. Скорость детонации до 8100м/с. Плотность 1.73 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 530 мл. Впервые был получен в 50х годах 20В. Применяется как энергетический пластификатор для твердых ракетных топлив, жидких ВВ, предложен для использования в составе унитарных жидких ракетных топлив для реактивных торпед (напр. патент США 5256220 ).

Согласно патенту, может быть получен осторожным прибавлением раствора параформальдегида в конц. серной кислоте (или олеуме) к р-ру тринитроэтанола в смеси метилхлорида и тетрахлорметана. Затем органический слой, содержащий TEFO отделяется и подвергается выпариванию в вакууме. Кристаллы очищают 3% р-ром соды и рекристаллизуют из этанола.

**Получение:** 3.9г параформальдегида растворили в 110.4г 96.5% серной кислоте и при активном перемешивании медленно добавили к р-ру, содержащему 44.9г тринитроэтилового спирта при 20-25°C (получение р-ра описано ниже). Смесь перемешивали в течение часа. Орг. и неорг. слои разделили на делительной воронке. Кислотный слой экстрагировали при помощи 66.5г метилхлорида. Экстракт объединили с орг. Фракцией, и промыли несколько раз водой, затем 3% раствором бикарбоната натрия и еще раз водой. После удаления растворителя посредством вакуумного выпаривания получили TEFO с выходом 78%.

Получение р-ра тринитроэтанола: 51.5г 37.5% серной кислоты при температуре 35С добавили в смесь 135.7г 33.3% водного нитроформа, 63.4г четыреххлористого углерода, 53.4г метиленхлорида и 10.4г параформальдегида. По истечению 1 часа перемешивания смесь разделилась на 2 слоя . Водный слой был экстрагирован 4 раза при помощи метиленхлорида (40.1г порция), и объединен с орг. слоем и выпарен под вакуумом при температуре не выше 50С. Выход тринитроэтанола – 90%.

При действии на бис–(тринитроэтил)формаль щелочей можно получить Na-соль 2,2-динитроэтилформалья, который при фторировании превращается в бис–(2-фтор-2,2-динитроэтил)формаль, который используется в качестве пластификатора ВВ и ТРТ

Среди схожих по свойствам эфиров тринитроэтанола следует отметить:

**Тринитроэтилортоформиат (C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH**

(t пл. 128°С. Плотность 1.83 г/см<sup>3</sup>. Получают взаимодействием тринитроэтанола с хлороформом в присутствии безводного хлорида железа),

**Тринитроэтилортокарбонат (C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>C**

(t пл. 169°С. Плотность 1.84 г/см<sup>3</sup>. Получают взаимодействием тринитроэтанола с тетрахлорметаном в присутствии безводного хлорида железа в течении 24 часов. При наличии влаги образуется также Бис(тринитроэтил)карбонат)

**Бис-(тринитроэтил)карбонат (C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>CO**

(t пл. 117°С. Плотность 1.88 г/см<sup>3</sup> Получают аналогично 2, но в присутствии воды, промежуточно образуется фосген, а также взаимодействием фосгена с тринитроэтанолом в присутствии хлорида алюминия). Для тринитроэтилортоформиата и тринитроэтилортокарбоната чувствительность к удару 8см для груза 2.5 кг при 50% вероятности. Для бис-(тринитроэтил)карбоната –16 см.

В качестве пластификатора нитроцеллюлозы, ацетат-бутирата целлюлозы и др. нитрополимеров. предложен

**2,2,2-тринитроэтил-2-нитроксиэтиловый эфир (TNEN) C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>**

Это вещество может эффективно заменять нитроглицерин в бездымных порохах (особенно в составах для боеприпасов пониженной уязвимости) и некоторых ВВ, т.к. обладает лучшей термостойкостью (1.5мл/г за 48 ч. при 100°С). От нитроглицерина также выгодно отличается меньшей чувствительностью, летучестью и токсичностью при почти одинаковом энергосодержании. t пл 10-11 °С. Плотность 1.55 г/см<sup>3</sup>. Практическому применению мешает довольно высокая стоимость пр-ва.

Производные тринитроэтанола\* интересны в связи с достаточно хорошей хим. и термич. стабильностью, сочетающиеся с лучшим кислородным балансом чем нитраминами. Напр. при замене гексогена (октогена) в ракетных топливах или пластичных ВВ на бис-тринитроэтилнитрамин увеличивается уд. импульс ракетного топлива или общая мощность ВВ. Целесообразно использование с пластификаторами или полимерами в ВВ. Некоторые производные тринитроэтанола образуют эвтектические литьевые смеси с нитроароматическими ВВ. Могут также образовывать коллоидные или твердые растворы с нитрополимерами и желатинизировать нитроклетчатку (особенно тринитроэтилформаль и N-этил-N-тринитроэтилнитрамин).

**Табл. 22** Верхний предел (%) растворимости производных тринитроэтанола в нитрополимерах. При содержании ВВ выше этих значений, наблюдается выделение кристаллов ВВ и резкое увеличение чувствительности. В действительности наличие кристаллов не удается обнаружить при содержании ВВ около 60% от указанных величин.

нитрополимер	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
НЦ 12.6% C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2.5</sub> O <sub>10</sub>	70	55	60	75
НЦ 13.45% C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2.77</sub> O <sub>10.5</sub>	75	70	65	75
Полинитрополиуретан C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	65	55	60	70
полидинитропропилакрилат C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	75	70	70	70

**1**-бис(тринитроэтил)нитрамин, **2**-Тринитроэтилортокарбонат, **3**- Бис(тринитроэтил)карбонат, **4**- Тринитроэтилформаль.

\* - **C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH – тринитроэтанол.**

t пл. ок 72°С. Взрывается при 120°С. Получают взаимодействием нитроформа и формальдегида (в виде формалина). Реакция сильно экзотермическая, необходимо не допускать перегрева выше 70°С. Устойчив в кислых растворах, разлагается щелочами. Гигроскопичен.

**Нитроформ, тринитрометан HC(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>** – Легко заст. жидкость с резк. запахом. t пл. ок 22°С (в присутствии примесей значительно ниже). t кип. ок 115°С с разл. При нагревании выше t кип. взрывается. Плотность 1.429 г/см<sup>3</sup>(жидкость). При хранении разлагается, хор. раств в воде (45%) и орг. растворителях, довольно сильная кислота, обр. соли с металлами и орг. основаниями, вытесняет азотную кислоту из солей.

Водный раствор имеет интенсивный желтый цвет. Обычно получают аналогично тетранитрометану деструктивным нитрованием ацетилена конц. азотной кислотой в присутствии солей ртути, а также деструктивным нитрованием изопропилового спирта серно-азотными нитрующими смесями. В лаборатории напр. гидролизом тетранитрометана и др.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 9 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1980. T56, T381.
2. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 63
3. US 4745208
4. US 5256220
5. H644
6. US4122124
7. US3375266
8. US3491160
9. US3306939
10. US3389026

### 6.10 5-оксо-3-нитро-1,2,4-триазол, нитротриазолон, оксонитротриазол, НТО, НТО

Бесцветное кристаллическое вещество. Известен в 2-х полиморфных формах -  $\alpha$  и  $\beta$ . В-форма (плотность 1.88 г/см<sup>3</sup>) при хранении медленно превращается в  $\alpha$ .

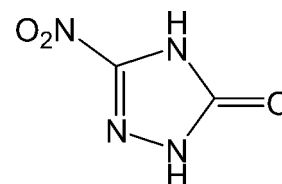
Умеренно растворим в спирте, ацетоне (1,68 г/100г при 19°C), ДМСО, ДМФА, диоксане и др. Плохо растворим в хол. воде (1,28 г/100г при 19°C, ок. 10 г/100г при 100°C). При растворении в воде образует желтый р-р. Нерастворим в дихлорметане. Хим. стабилен, с металлами и щелочами образует соли. (соли некоторых металлов или аминов нашли применение в газогенерирующих пиростовах). Серебряная соль довольно чувствительна к удару. Нетоксичен. Практически нечувствителен к удару – ок. 290 см (для гексогена 22-41см, тротил – 148см) менее чувств. к трению чем тротил, малочувств. к искре. Чувствительность к удару H50 = 92 см для груза 2 кг (тротил – 80см). Термостоек (потеря газа за 48ч: при 120°C - 0.3 см<sup>3</sup>/г). Однако легко воспламеняется. Температура начала разлож. более 260°C, разлагается при 273°C без плавления (иногда со вспышкой). Скорость детонации 7770м/с при плотн. 1.69 г/см<sup>3</sup> (заряд – медная трубка диаметром 4 мм) 8200м/с при 1.87 г/см<sup>3</sup>. (заряд диаметром 41мм) Плотн 1.93 г/см<sup>3</sup>. Критический диаметр детонации при плотности 1.87г/см<sup>3</sup> – ок 25мм. Теплота взрыва 3.02МДж/кг. По метательному действию аналогичен ТАТБ и слегка превосходит тротил. Теплота образования -14.3 ккал/моль. Энтальпия образования -185.1ккал/кг. Впервые был получен в 1905г (Manchot), однако интерес как к малочувствительному ВВ был проявлен лишь в середине 80-х годов 20в. К 2000 г мировое пр-во насчитывало неск. тыс. тонн в год. Отличается легкой перерабатываемостью и способностью прессоваться до высоких плотностей, даже без флегматизаторов. В последнее время используется для флегматизации октогена и гексогена, а также с полимерами и, в некоторых случаях, для замены ТАТБ в авиабомбах. Предложен как компонент газогенерирующих составов и бездымных порохов с пониженным разгарно-эрозионным действием - вместо нитрогуанидина (с нитроглицерином и нитроцеллюлозой) напр. состоящий из 30%нитроглицерина, 28%нитроцеллюлозы, 40% нитротриазолон, 2% 2-нитродифениламина (стабилизатор).

Прессованная смесь из 95% и 5% полиглицидилнитрата имеет скорость детонации 7638м/с при плотн. 1.722 г/см<sup>3</sup>, 7972м/с при 1.847 г/см<sup>3</sup>. (заряд диаметром 1 дюйм).

Литьевая смесь нитротриазолон/тротил – 50/50 имеет скорость детонации 7340м/с при 1.73 г/см<sup>3</sup>. Крит. диаметр – 16 мм.

Аммониевая соль нитротриазолон способна образовывать легкоплавкие эвтектики с нитратом аммония, что может быть использовано для получения дешевых литьевых ВВ.

**1) Получение:** К 223 г хлорида семикарбазида\* прилили 230 мл 85% муравьиной к-ты, нагрели до растворения. Затем смесь выпаривается почти целиком для удаления муравьиной к-ты - разб 300 мл воды и продолжают выпаривать почти досуха. Смесь охлаждают до 30С. Кристаллы небольшими порциями засыпают в 500 мл 70% **HNO<sub>3</sub>** (молярное соотн. 1:4-1:8) При нитровании происходит выделение тепла и окислов азота. Температуру необходимо поддерживать 55-60°C (максимально до 75°C) После окончания реакции смесь охлаждается до 5°C и продукт отфильтровывался. Отмывался водой со льдом. И перекристаллизовывается из горячей воды. Для получения округлых кристаллов можно перекристаллизовать из спирта или ДМСО. (выход 83-90%)



**2) Существует также метод без выделения триазолона:** К 34.5 мл 88% муравьиной кислоты добавили 33.45 г семикарбазида гидрохлорида при комнатной температуре. Затем смесь нагрели до 65°C при помешивании. После завершения реакции образования триазолона гидрохлорида, прилили смесь 100мл конц  $\text{HNO}_3$  и 20мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и поддерживая температуру 65°C продержали 1.5-2 ч. Затем смесь охладили, кристаллы промыли холодной водой и перекристаллизовали из кипящей воды. Выход 77%.

$\alpha$  – форма получается при медленном охлаждении горячего р-ра нитротриазолона в разл. растворителях.  $\beta$ -форма получается при перекристаллизации из метанола или из системы этанол/дихлорметан.

Нитротриазолон кристаллизуется из воды в виде больших игольчатых кристаллов, склонных к обр. агломератов, и следовательно не могут быть использованы в литьевых смесях. Для получения сферических кристаллов также можно провести кристаллизацию из горячего спирта, соблюдая опр. режим охлаждения.

\* - Можно использовать также сам семикарбазид или гидразоформамид (семикарбазид и гидразоформамид могут быть получены реакцией мочевины с гидразином или его солями) Для облегчения реакции, и возможности использовать менее концентрированную муравьиную к-ту, процесс осуществляют в присутствии катализатора циклизации (алкилсульфоновых к-т или алкилсульфонатов)

#### Литература:

1. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p236
2. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 316
3. US4733610
4. US 5034072
5. H861
6. US 4894462
7. H719
8. US4999434
9. US5112983
10. H990
11. US5039816
12. Matthew W. Smith and Matthew D. Cliff. NTO-Based Explosive Formulations: A Technology Review. DSTO-TR-0796
13. М.С.Певзнер. Производные 1,2,4-триазола – высокоэнергетические соединения. Российский химический журнал. Том XLI (1997). №2. с 73.
14. RU2287526

### 7.0 Новые и перспективные ВВ.

Вещества, не так давно предложенные в качестве ВВ, но пока не получившие широкого распространения на практике главным образом из-за высокой стоимости существующих технологий производства. Некоторые из них уже производятся в пилотных масштабах: HNIW, TEX, ANTA, TNAZ и DADNE, другие же (октанитрокубан) вряд ли получат какое либо распространение в ближайшем обозримом будущем из-за несоизмеримо высокой цены синтеза или наличия уже отработанных промышленностью более дешевых аналогов. Следует отметить, что поиск ВВ с новыми свойствами идет не только по пути синтеза новых веществ, но и по пути модификации уже существующих ВВ, что обходится намного дешевле. Например разработаны специальные методы кристаллизации, позволяющие получать гексоген и октоген с низкой чувствительностью к механическим воздействиям.

#### 7.1 Ароматические нитросоединения.

##### 1,3,5-тринитро-2,4,6-трипикрилбензол, TNTPB.

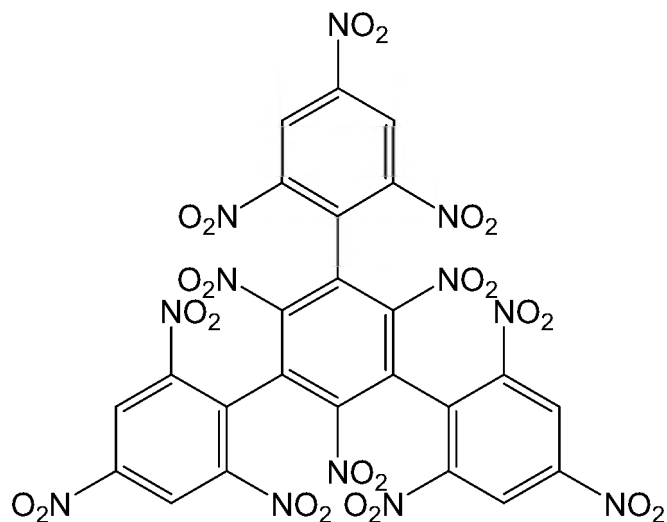
Бесцв. кристаллы нерастворимые в воде, умеренно растворим в ацетоне.  $t$  пл. ок. 400°C.  $t$  разл. ок. 370°C. Довольно чувствительное термостойкое ВВ. По сравнению с подобными термостойкими ВВ гораздо более детонационноспособен и лучше сохраняет способность к детонации при повыш. температуре. Рассматривается как ВВ для промежуточных детонаторов в высокотемпературной среде, например при простреле скважин.

Получают взаимодействием стехиометрич. кол-ва пикрилхлорида и тринитротрихлорбензола в горячем мезитиле не со специальным образом обработанным порошком меди.

**Получение:**

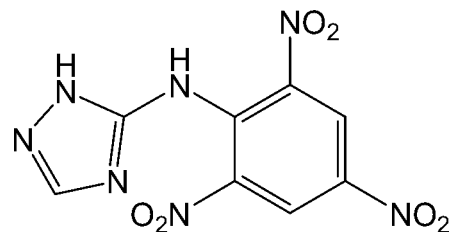
100г медного порошка активировали следующим образом: Порошок был суспендирован в 500мл 35% соляной кислоты и перемешивался при нагревании до 50°C. После чего, порошок отфильтровали без охлаждения, промыли 3 раза по 300мл воды, один раз 300мл метилового спирта и один раз 300мл диэтилового эфира, высушили в вакууме. 66г медного порошка и 200мл сухого мезитилена добавили в 1л реакционную емкость. 400мл сухого мезитилена, 31.6 г 1,3,5-трихлоро-2,4,6-тринитробензола и 74.24г пикрилхлорида были влиты в капельную воронку. Реактор с медным порошком подогрели до 160С и ввели в реактор 20мл смеси из капельной воронки при перемешивании. Реакция начинается после 5-10мин периода индукции (Медный порошок становится коричневым). После чего в течение 10мин добавили всю смесь из капельной воронки при перемешивании. Смесь выдержали при перемешивании и температуре 160°C еще 10минут а потом отфильтровали. Неорганический остаток промыли сначала холодным мезитиленом, а затем ацетоном, пока фильтрат не стал бесцветным. Растворитель был удален перегонкой с паром, водный слой был декантирован и твердый остаток добавили в 600мл метанола при помощи нагревания до 65°C с обратным холодильником в течение 15мин. Вещество отфильтровали, промыли метанолом и высушили в вакууме. После чего растворили в ацетоне, добавили 30г активного угля, 20г диатомита и нагревали с обратным холодильником при 50°C в течение 15мин. Суспензию отфильтровали и фильтрат сконцентрировали выпариванием. Продукт промыли 100мл смеси ацетон:метанол 1:2. Выход 19.7г (23.2%)

Литература:  
US4861924



### 3-пикриламино-1,2,4-триазол, РАТ, РАТО.

Известен в 2-х формах – желтое и оранжевое крист в-во. Малорастворим в большинстве орг. растворителей, раств. в азотной кислоте. Термостойкое ВВ.  $t$  пл. ок. 310°C с разл. Плотность 1.936 г/см<sup>3</sup>. Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 7850м/с и 30.7 ГПа. Чувствительность к удару 320см для груза 2.5кг. Может быть получен конденсацией пикрилхлорида с 3-амино-1,2,4-триазолом. Другой способ включает нагревание р-ра тетрила в метаноле с 3-амино-1,2,4-триазолом до 65°C. В качестве катализатора используют небольшое кол-во карбоната натрия. Реакция длится 2.5 часа. Затем соду нейтрализуют соляной кислотой и оставляют на ночь. Выход 81.4%. Рекристаллизуют из 50% азотной кислоты. При более глубоком нитровании могут быть получены продукты состава  $C_6H_2(NO_2)_3N(NO_2)C_2H_2N_3$  и  $C_6H_2(NO_2)_3N(NO_2)C_2HN_3NO_2$  (более мощное ВВ, чем гексоген).

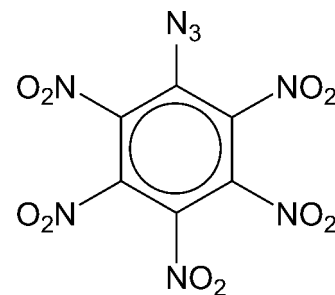


Литература:

Jiarong Li, Boren Chen, and Yuxiang Ou. Modified Preparation and Purification of 3-(2',4',6'-Trinitrobenzenyl)-Amino-1,2,4-Triazole. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 24, 95 (1999)

### Пентанитрофенилазид.

Желтое ( $\alpha$  - форма) или оранжево-желтое ( $\beta$  - форма) кристаллическое вещество почти нерастворимое в воде, растворимое в бензоле. В отличие от гексанитробензола и пентанитроанилина гораздо более хим. стабилен и менее чувствителен к удару: 43 и 17 см соотв. для  $\alpha$  и  $\beta$  при грузе 2.5 кг с вероятностью 50% (тротил – 54 см). Скорость детонации 8670 м/с при плотн. 1.76 г/см<sup>3</sup> и 9210 м/с при плотн. 1.88 г/см<sup>3</sup> (1.88 г/см<sup>3</sup> – расчетная кристаллическая плотность). Давление на фронте дет. волны 32.9 и 40.4 ГПа (расчетные данные для указанных плотностей). По энергосодержанию близок к гексогену. По бризантности несколько превосходит октоген.  $\alpha$  - форма может быть получена перекристаллизацией из горячего насыщенного р-ра пентанитрофенилазида в тетрахлорметане,  $\beta$  - из разбавленного. Представляет интерес из-за необычно малой, для подобных ВВ, чувствительности к удару  $\alpha$  - формы. Может применяться вместо гексогена и



октогена. Однако обладает низкой температурой плавления (119-121°C с разл.) Может быть получен взаимодействием небольшого избытка водного азидата натрия с гексанитробензолом в бензоле. Выход 97%.

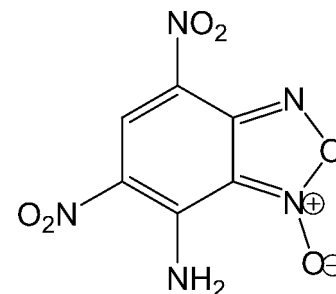
Литература:

US4600536

## 7.2 Производные нитробензофуроксанов:

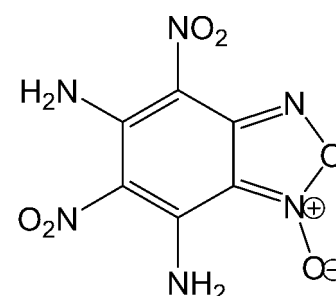
### 7-амино-4,6-динитробензофуоксан, ADNBF

Золотисто-оранжевое кристаллическое вещество. Раств. в CH<sub>3</sub>CN, азотной к-те. **t** пл ок. 270°C с разл. Чувств. к удару 100см при грузе 2.5 кг (50%), тротил –75 см. По другим данным 28-41 см для груза 2 кг (гексоген –32 см). Скорость детонации 7910 м/с, по другим данным 8220 м/с. Давление на фронте дет. волны 28.2 ГПа. (расчетные величины для макс. плотности) плотн. 1.902 г/см<sup>3</sup>. Теплота образования +36.8ккал/моль. Получают нагреванием 3-азидо-2,4,6-тринитроанилина (продукт взаимодействия азидата натрия и тетранитроанилина) с выходом 75% или аммонолизом 7-хлоро-4,6-динитробензофуоксана в орг. растворителях.



### 5,7-диамино-4,6-динитробензофуоксан (CL-14)

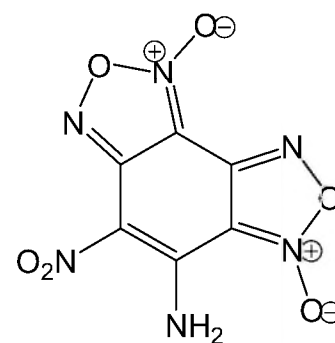
Желтые кристаллы. Раств. в ДМФА, меньше в ацетоне и ацетонитриле, **t** пл ок. 294-289°C с разл. Чувств. к удару 129см при грузе 2.5 кг (50%), по другим данным 79см для груза 2кг (тротил 80-120см). Скорость детонации 8220 м/с при 97% от кристаллической плотности. Плотн. 1.942 г/см<sup>3</sup>. Энтальпия образования 20.63 ккал/моль. По бризантности на 8% уступает гексогену. Давление на фронте дет. волны 29.5 ГПа. (расчетная величина). Получают аммонолизом 5,7-дихлоро-4,6-динитробензофуоксана в толуоле или прямым аминированием динитробензофуоксана хлоридом гидроксилamina в р-ре гидрокарбоната К, а также взаимодействием 7-амино-4,6-динитробензофуоксана с хлоридом гидроксилamina в среде KOH. Затем калиевую соль разлагают с помощью HCl.



**Получение:** 7.2г Динитробензофуоксана растворили в 100мл воды, добавили 14.4г гидрокарбоната калия и 8.3г гидрохлорида гидроксилamina. Смесь перемешивают 3.5ч при 25°C. Смесь охладили до 0°C и добавили 100мл охлажденного 4Н р-ра KOH. Сосуд с реакционной смесью поставили в ледяную воду и перемешивание продолжили еще в течение 3.5ч. Выпавший желтый порошок (Калиевая соль 5,7-диамино-4,6-динитробензофуоксана) поместили в колбу с 1 Н р-ром соляной кислоты и перемешивали в течение часа

### Аминитробензофуоксан (CL-18)

Желтые кристаллы. Раств. в дихлорэтано, кипящей уксусной к-те. **t** пл ок. 205°C. Чувствителен к электрич. искре. Чувств. к удару 56см при грузе 2.5 кг (50%) Тротил –54см. Скорость и давление детонации 8370 м/с и 33.1 ГПа соотв. (расчетные величины при макс. плотности). Плотность 1.93 г/см<sup>3</sup>. Получают взаимодействием 1-амино-3,5-дифторотринитробензола с азидом натрия в водном ацетонитриле и нагреванием полученного продукта в толуоле (Выход 24%). Более эффективный способ получения чистого CL-18 – нагревание до 80°C пентанитроанилина и соотв. кол-ва азидата натрия в ледяной уксусной к-те или дихлорэтано. (Выход до 75%)



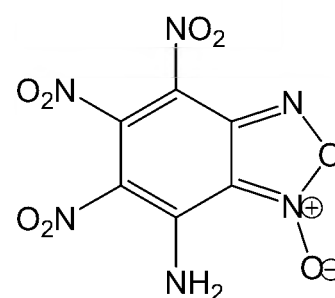
### 7-амино-4,5,6-тринитробензофуоксан (CL-17)

**t** пл ок. 175°C. Чувств. к удару 56см при грузе 2.5 кг (50%). Тротил –54см. Скорость детонации 8570 м/с (расчетная величина при макс. плотности). плотн. 1.87 г/см<sup>3</sup>. Получают нагреванием пентанитроанилина и соотв. кол-ва азидата натрия в ледяной уксусной к-те или дихлорэтано.

Нитробензофуоксаны представляют определенный интерес, т.к. они могут сочетать достаточно малую чувствительность к удару, трению, искре с повышенной мощностью и термич. стабильностью. Большинство производных нитробензофуоксанов - яркоокрашенные в-ва, с щелочами образуют чувствительные соли обычно красного цвета, некоторые находят применение в качестве ИВВ. Предложены для применения в смесевых ВВ и ракетных порохах.

Литература:

1. H476
2. US5039812



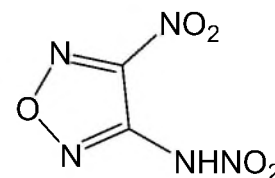
3. H1078
4. US5149818

### 7.3 Нитрофуразаны и нитрофуроксаны

Некоторые нитропроизводные фуразанов и фуроксанов представляют значительный интерес как высокоэффективные компоненты ВВ и порохов. Это, как правило, достаточно устойчивые жидкости или твердые вещества желтого цвета или бесцветные. Отличаются высокой плотностью. Многие термоустойчивы. Например:

#### 3-нитрамино-4-нитрофуразан.

Бесцв. кристаллы. Раств в хлороформе и др. С металлами и орг. основаниями образует взрывчатые соли.  $t$  пл. ок.  $60^{\circ}\text{C}$   $t$  разл. ок.  $101^{\circ}\text{C}$ . Теплота образования  $+60$  ккал/моль. Плотность  $1.93$  г/см<sup>3</sup>. Соли предложены в качестве окислителя в смесевых ВВ и как компоненты ракетных топлив (соль гидроксилamina  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_6$  имеет  $t$  пл.  $132^{\circ}\text{C}$   $t$  разл. ок.  $163^{\circ}\text{C}$ . Теплота образования  $+18$  ккал/моль. Плотность  $1.875$  г/см<sup>3</sup>. Также представляют интерес соли гидразина и динитроазетидина).



Получают окислением 3,4-диаминофуразана перокситрифторуксусной кислотой и последующим нитрованием 3-амино-4-нитрофуразана  $\text{N}_2\text{O}_5$  в метилхлориде при  $-15$  -  $-20^{\circ}\text{C}$ .

#### Получение:

В 3х горлую колбу поместили 100г 10% р-ра пентоксида азота в метилхлориде. Колбу поместили в баню со смесью нитрометана и сухого  $\text{CO}_2$  охлажденную до  $-20^{\circ}\text{C}$ . 9.75г аминонитрофуразана добавляли в течение 8мин при температуре не превышающей  $-17^{\circ}\text{C}$ . Содержимое бани было заменено на смесь воды и льда и смесь перемешивали 3.5 ч. не давая температуре подняться выше  $+10^{\circ}\text{C}$ . Содержимое колбы было подвергнуто вакуумному выпариванию. Кристаллы затем поместили в глубокий вакуум на полчаса для удаления следов азотной кислоты (Выход 95-100%). Продукт растворили используя 16.2 мл сухого хлороформа на 1 грамм сырого продукта при  $41^{\circ}\text{C}$ . Раствор охладили в морозильнике до  $-20^{\circ}\text{C}$  и выдержали 16 часов. Кристаллы отфильтровали. Выход 84%.

Получение аминонитрофуразана (АНФ):

100мл трехгорлую колбу поместили в ледяную баню. В колбу налили 55.9мл 50% перекиси водорода и через капельную воронку добавили 8.44мл 96% серной кислоты с такой скоростью чтобы температура содержимого колбы не поднималась выше  $5^{\circ}\text{C}$ . Затем к смеси добавили 4.7г вольфрамата натрия за один прием, после чего малыми порциями добавляли ДАФ в количестве 1.1г с таким расчетом чтобы температура не поднималась выше  $5^{\circ}\text{C}$ . После добавления смесь перемешивали 18часов при комнатной температуре. Желтый раствор нейтрализовали карбонатом натрия до  $\text{pH}=7$  и отфильтровали. Фильтрат экстрагировали 3 раза дихлорметаном, затем экстракты соединили и осушили безводным сульфатом магния. Растворитель удалили на ротационном испарителе. Полученные желтые кристаллы растворили в минимальном количестве хлороформа, а затем охладили в холодильнике.  $t$  пл.  $120^{\circ}\text{C}$ . (Лит.  $122-125^{\circ}\text{C}$ )

Универсальным исходным материалом для синтеза большинства нитрофуразанов является диаминофуразан (ДАФ).

#### 1. Получение ДАФ:

100мл 5М водного гидроксида натрия добавили к 17.6г глиоксима. Затем к смеси быстро добавили 27.8г гидрохлорида гидроксилamina. К колбе присоединили обратный холодильник и поместили колбу в масляную баню. Выдержали 6ч при  $90^{\circ}\text{C}$ . Смеси дали охладиться до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы промыли 10-15мл холодной воды и высушили. Выход диаминоглиоксима 14.0г (60%).

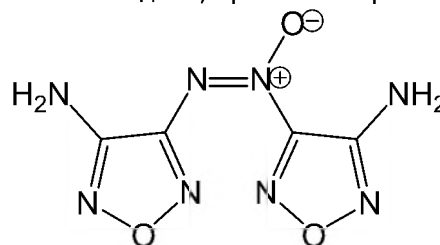
Суспензию 23.6г диаминоглиоксима в 80 мл 2М водного гидроксида калия поместили в реактор (автоклав) из нержавеющей стали. Реактор закрыли и поместили в масляную баню, нагретую до  $170-180^{\circ}\text{C}$  и выдержали при этой температуре 2ч. Реактор охладили и открыли. Содержимое промыли 2x20мл воды и отфильтровали кристаллы. Выход ДАФ 14.1% (70%)

2. Не так давно был разработан способ получения ДАФ из глиоксима в одну стадию без использования автоклава (с использованием микроволнового нагрева):

100мл 7.5М раствора гидроксида натрия добавили к 17.6г глиоксима, смесь перемешивали, добавили 27.8г гидроксилamina гидрохлорида. Содержимое колбы подвергли микроволновому облучению мощностью 300Вт в течение 2-3мин. Когда смесь начинала кипеть мощность выключали на 30сек. Когда началась бурная реакция колбу вытащили из печи до окончания реакции. Затем смесь нагревали в течение 30мин с перерывами в 30 сек, когда начиналось кипение при мощности 800Вт. Смесь охладили, кристаллы промыли водой. Выход ДАФ 14г (70%).

#### 3,3'-диамино-4,4'-азоксифуразан, DAAF.

Оранжево-желтые кристаллы. Нерастворим в воде. Термически стабилен до  $248^{\circ}\text{C}$ . Практически нечувствителен к удару (более 320см для груза 2.5 кг) трению и статическому электричеству.



Критический диаметр детонации 3мм. Скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 8020м/с при 1.69 г/см<sup>3</sup> и 29.9 ГПа. Теплота образования 106 ккал/моль. Хорошо прессуется. Плотность 1.747 г/см<sup>3</sup>. Получают окислением 3,4-диаминофуразана перекисью водорода в конц. серной кислоте с выходом 88%. Предложен как достаточно доступное малочувствительное ВВ.

В 250мл трехгорлую колбу налили 36.8г 30% перекиси водорода, после чего добавили 3.678г ДАФ за один прием. Смесь охладили до температуры ниже 20°C и через капельную воронку добавили 20.23г 96% серной кислоты с такой скоростью, чтобы температура не превышала 25°C. Смесь перемешивали в течение 18 часов при комнатной температуре. Желтые кристаллы отфильтровали на пористом стеклянном фильтре, растворили в ДМФА и добавили воды для осаждения.

Известен также похожий по свойствам

### **3,3'-диамино-4,4'-азофуразан DAAzF H<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O)-N=N-(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O)NH<sub>2</sub>**

Темно-оранжевые кристаллы. Практически нечувствителен к удару (более 320см для груза 2.5 кг) трению и статическому электричеству. По термостойкости близок к гексанитростильбену. Скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 7600м/с при 1.65 г/см<sup>3</sup> и 26.2 ГПа. Хорошо прессуется. Плотность 1.72 г/см<sup>3</sup>. Получают восстановлением 3,3'-диамино-4,4'-азоксифуразана до 3,3'-диамино-4,4'-гидразофуразана цинковой пылью в смеси ледяной уксусной кислоты и метанола. 3,3'-диамино-4,4'-гидразофуразан затем окисляют до DAAzF. Суммарный выход из DAAF составляет ок. 92%. Предложен как термостойкое малочувствительное ВВ.

Другой способ получения: В 250мл колбу налили 67мл воды, добавили 52.03г персульфата аммония. Раствор нагрели до 50°C при перемешивании. К раствору добавили 4.17г ДАФ. Смесь нагревали до 70°C на протяжении 2часов. Смесь отфильтровали, желтые кристаллы промыли теплой водой, высушили экстрагировали примесь DAAF при помощи ТГФ. Оставшиеся кристаллы DAAzF растворили в смеси ацетонитрил/ДМСО (3:1) и осадил добавкой воды.

### **3,3-динитродифуразановый эфир.**

Бесцветные кристаллы. **t** пл. 62°C. Плотность 1.907 г/см<sup>3</sup>. Теплота образования 73 ккал/моль. Скорость детонации 9.2 м/с при 1.9г/см<sup>3</sup>. Может быть получен нагреванием 3,4-динитрофуразана в ацетонитриле в присутствии карбоната щелочного металла.

### **3,3'-динитро-4,4'-азоксифуразан (татин, DNAF)**

**t** пл. 112°C. **t** начала терм. разл ок 160°C **t** разл ок 206°C. Плотность 1.82 г/см<sup>3</sup>. Теплота образования 155 ккал/моль. Теплота взрыва 1700ккал/кг. Критическая толщина детонации 0.1мм. Импульс по октогену 103.3%. Скорость детонации 9.02 м/с при 1.78г/см<sup>3</sup>. Может быть получен окислением 3,4-диаминофуразана. Получен в 1985г в СССР.

Получение из ДАФ:

В 125 мл колбу налили 15мл 30% перекиси водорода, колбу поместили в ледяную баню. К перекиси водорода при перемешивании добавили 11.97г персульфата аммония. Отдельно в 50мл колбу налили 12.5мл 96% серной кислоты, в которой растворили 1.06г DAAF. Затем к окислительной смеси через капельную воронку добавляли раствор DAAF в серной кислоте с такой скоростью, чтобы температура не превышала 20°C. Смесь оставили перемешиваться на ночь. Раствор вылили в 100мл ледяной воды. Осевшие кристаллы растворили в 50мл дихлорметана и промыли этот раствор двумя порциями по 10мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, а затем еще порцией 10мл воды. Дихлорметановый раствор пропустили через небольшое количество силикагеля и оставили под вытяжкой для испарения. Получили светло-желтые кристаллы с **t** пл. 108°C.

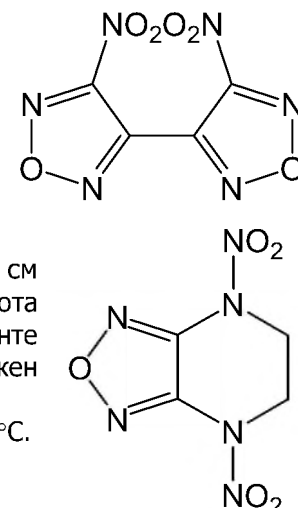
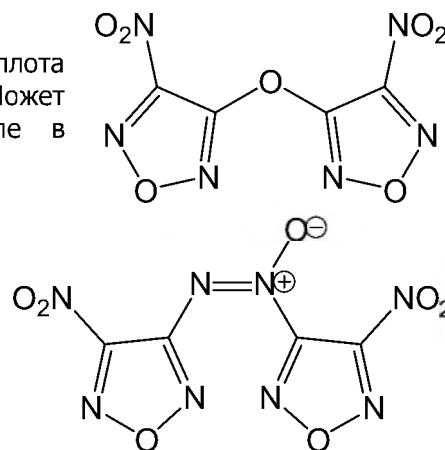
### **4,4'-динитро-3,3'-дифуразан.**

**t** пл. 85°C. Термически стабилен до 250°C. Чувствителен к удару, трению, огню. По чувствительности к удару близок к ТЭНу (12 см). Теплота образования 101 ккал/моль. Расчетная скорость детонации 8650 м/с при 1.8 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.85г/см<sup>3</sup>. Может быть получен окислением 4,4'-диамино-3,3'-дифуразана смесью конц. перекиси водорода и трифторуксусной к-ты.

### **1,4-динитрофуразано-[3,4-б]пиперазин**

Бесцв. пластинчатые кристаллы, раств. в ацетоне. Чувствительность к удару 163 см для 2.5 кг (92см для тротила в тех же условиях). **t** пл. 122-123°C с разл. Теплота образования 69ккал/кг. Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 8530м/с и 32,5 ГПа. Плотность 1.828 г/см<sup>3</sup>. Предложен как ВВ, как компонент пиротехнических составов и порохов.

Получение: 1) Р-р дихлороглиоксима в метаноле смешали с этилендиамином, при 5°C.



2) Полученный 2,3-диоксиминопиперазин смешали с нагретым до 150°C р-ром щелочи в этиленгликоле. Фуразано-3,4-пиперазин отделили на вакуум-фильтре и перекристаллизовали из воды.

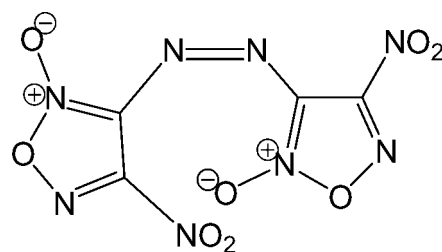
3) Нитровали смесью трифторуксусного ангидрида и 100% **HNO<sub>3</sub>** или р-ром N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в 100% HNO<sub>3</sub>

Литература:

1. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 320
2. US6552201
3. Ananthakrishnan Gunasekaran etc. A convenient synthesis of diaminoglyoxime and diaminofurazan: Useful precursors for the synthesis of high density energetic materials. Technical report. 1995.
4. Aleksei B. Sheremetev, Valentina O. Kulagina, Natalya S. Aleksandrova, Dmitrii E. Dmitriev and Yurii A. Strelenko. Dinitro Trifurazans with Oxy, Azo, and Azoxy Bridges. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 23, 142-149 (1998)
5. Radhika S Kusurkar, Shailesh K. Goswami, Mahadev B. Talawar, Girish M. Gore and Shri N. Asthana. Microwave mediated fast synthesis of diaminoglyoxime and 3,4-diaminofurazan: key synthons for the synthesis of high energy density materials. JOURNAL OF CHEMICAL RESEARCH 2005, APRIL, 245–247
6. Royse Weldon Beal. Structures and chemistry of amino and nitro furazans. University of delaware 2000
7. US5460669
8. US4539405

#### 4,4'-динитро-3,3'-диазенофуроксан

Красно-оранжевые игольчатые кристаллы. Нерастворим в воде и хлороформе. Растворим в ацетоне и нитрометане. Бурно разлагается без плавления при 127-128°C, по другим данным плавится при 102°C с разл. Чувствителен к удару, трению, огню. Скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 9700м/с при 1.94 г/см<sup>3</sup> и 46.7 ГПа. Хорошо прессуется. Плотность 2.002 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 7.48МДж/кг. Метательная способность по октогену 110-111% Может быть получен окислением 4,4'-диамино-3,3'-диазенофуроксана перекисью водорода в конц. серной кислоте в присутствии вольфрамата натрия. 4,4'-диамино-3,3'-диазенофуроксан получают окислением 3,3'-бис(азидокарбонил)-4,4'-диазенофуроксана перманганатом калия в конц. соляной кислоте. На данный момент практического применения не имеет. Может использоваться в боеприпасах в флегматизированном виде.



Литература:

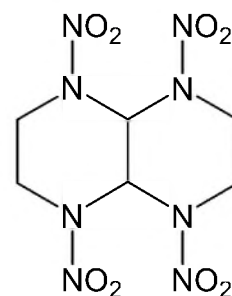
И.В. Овчинников и др. Динитродиазенофуроксан – новое сверхмощное взрывчатое вещество. Доклады академии наук. 1998, том 359, №4, с 499-502.

## 7.4 Нитрамины

#### Транс-1,4,5,8-тетранитро-1,4,5,8-тетраазадекалин, TNAD

Бесцв. кристаллы. Раств в циклогексаноле, ацетоне и др. Может быть рекристаллизован из ДМФА. **t** пл. ок. 233°C с разл. **t** начала разл. ок. 200°C. Чувствительность к удару 40 см для груза 2.5 кг. Скорость детонации 7775м/с при 1.64 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.80 г/см<sup>3</sup>. Предложен в качестве ВВ и компонента порохов. Уже имеет ограниченное применение. Получение: К двукратному количеству этилендиамина добавляют соотв. кол-во водного глиоксаля, смесь нагревают и держат неск. часов. При охлаждении выпадают кристаллы.

Полученный 1,4,5,8-тетраазадекалин нитрозируют с помощью нитрита натрия в **HCl**, а затем нитруют смесью **HNO<sub>3</sub>**, и уксусного ангидрида. Возможно также прямое нитрование при -10°C - 0°C 1,4,5,8-тетраазадекалина смесью **HNO<sub>3</sub>** и **N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** или **P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** в дихлорэтане с выходом до 85%. Рекристаллизируют из горячего ДМФА.

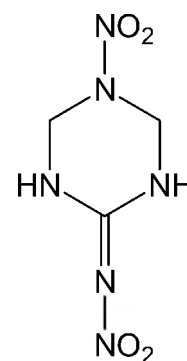


Литература:

1. US4443602
2. DE19501377
3. RU2144532
4. R.L.Willer. Synthesis and characterization of high energy compounds. I. Trans-1,4,5,8-tetranitro-1,4,5,8-tetraazadecalin (TNAD) Propellants, Explosives, Pyrotechnics 8, 65-69 (1983)

### 2-нитроимино-5-нитро-гексагидро-1,3,5-триазин, NNHT

Бесцв. кристаллы, нераств. в хол. воде. **t** пл. 207°C с разл. Чувствительность к удару 80-95 см для груза 2 кг (гексоген 32см). По более новым данным – чувствительность на уровне ТЭН-а. Малочувствителен к трению. Хим. весьма инертен. Термическая стабильность в вакууме (мл. газа при 120°C и 40ч. Навеска 5г) – 3.8 мл (для нитрогуанидина – 0.1 мл, для гексогена 0.2-0.6мл) Теплота образования 16.3 ккал/моль. Теплота взрыва 3.38МДж/кг. Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 8220м/с и 29.9 ГПа. Плотность 1.75 г/см<sup>3</sup>. Предлагался как компонент порохов. Может быть получен конденсацией уротропина с нитрогуанидином в конц. соляной кислоте и нитрованием полученного гидрохлорида 2-нитроимино-гексагидро-1,3,5-триазина смесью конц. азотной и серной кислот с высоким выходом. Недостатком является то, что для получения NNHT используется уже готовое взрывчатое вещество – нитрогуанидин и то, что по последним данным вещество обладает высокой чувствительностью к механическим воздействиям..



#### Получение:

В трехгорлую 1л колбу, снабженную термометром и мешалкой налили 750 мл 37% соляной кислоты. Добавили 41.25г нитрогуанидина и перемешивали до растворения. 100г уротропина добавляли несколькими порциями в течение 12мин. Смесь оставили перемешиваться на ночь. Выпавшие белые кристаллы отфильтровали, промыли 100мл метанола и высушили в вакууме. Выход 51.62г (71.7%).

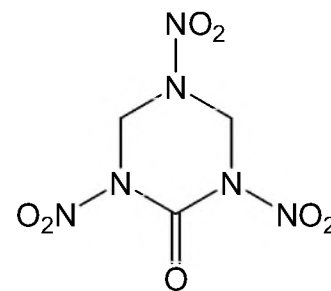
В 500мл трехгорлую колбу налили 320мл 90% азотной кислоты и охладили до -11°C при помощи бани дихлорэтан/сухой лед. Осторожно прилили 320 мл 97% серной кислоты и охладили все до -15°C. 95.5г полученного выше 2-нитроимино-гексагидро-1,3,5-триазина гидрохлорида добавляли несколькими порциями в течение 12 мин к охлажденной до -15°C нитросмеси. Смесь перемешивали в течение часа, подогрели до 0-5С переносом в ледяную баню. Смесь выдержали еще час при -3.6°C и вылили в 3л льда и 2л дистиллированной воды. Кристаллы отфильтровали, промыли водой и высушили в вакууме. Выход 94.5г (94.5%)

Литература:

1. US4937340
2. Alexander M. Astachov and others– 2-NITRIMINO-5-NITROHEXAHYDRO-1,3,5-TRIAZINE: STRUCTURE AND PROPERTIES – Proc. of 8th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2005.

### 2,4,6-тринитро-2,4,6-триазациклогексанон, КЕТО-RDX, К-6, TNTC

Белый кристаллич. порошок, растворим в нитрометане, лед. уксусной к-те, ацетонитриле, этилацетате и др. В воде нерастворим. К гидролизу гораздо устойчивее, чем аналогичные соединения динитромочевины типа тетранитроглиоксальуреида. Имеется информация, что разлагается горячей водой. Чувствительность к удару 9 см для 2 кг (по другим данным 15 см для груза 2.5кг). **t** пл. ок. 195°C с разл. Теплота образования –14.8ккал/кг. Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 9270м/с и 40.2 ГПа. Теплота взрыва ок. 6.0 МДж/кг. По другим данным скорость детонации 8899 м/с при 1.85 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.932 г/см<sup>3</sup>. По другим данным плотность 1.97 г/см<sup>3</sup>. На 4 % более эффективное ВВ чем октоген. Предложен как высокоэнергетическое, мощное ВВ и как компонент ракетных порохов и бездымных газогенерирующих композиций. Получают:



**1)** Конденсацией между трет-бутиламином, мочевиной и формальдегидом. Полученный 4-бутилтетрагидро-1,3,5-триазин-динон обрабатывают конц. **HNO<sub>3</sub>** в присутствии **N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** и трифторуксусного ангидрида с выходом 40%. Трифторуксусный ангидрид можно заменить на уксусный, однако выход заметно уменьшается.

**2)** Реакцией между нитрогуанидином и уротропином в среде **HCl** при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы хлорида 2-нитроимино-гексагидро-1,3,5-триазина растворяют в нитрометане и обрабатывают смесью трифторуксусного ангидрида с нитратом аммония и конц. **HNO<sub>3</sub>**. (В качестве субстрата нитрования можно использовать NNHT)

Известен метод получения нитрованием соли уротропина и динитромочевины\* и нитрование динитропентаметилентетрамина (ДПТ) в присутствии динитро- или нитромочевины. С небольшим (18% ) выходом может быть получен конденсацией мочевины, формальдегида и сульфамата калия и последующим нитрованием смесью азотной кислоты и олеума.

#### Получение:

Гексаметилентетраминий нитрат N,N'-динитромочевины.

К 21г азотной кислоты (1.5г/см<sup>3</sup>) добавили 21г олеума (20%) и при -5-0°С и постоянном перемешивании порциями прибавили 6г (0.1моль) мочевины. Выдержали при этой же температуре 30 мин, затем вылили в 54 г водного раствора уротропина (14г – 0.1моль). Температура разбавления не выше 20°С. Осадок отфильтровали, промыли спиртом, эфиром и сушили при комнатной температуре. Выход 19.8г (56%). t пл. 98С.

14.12г полученной соли прибавляли при перемешивании и -5-0°С к 24мл смеси равных весовых количеств серной и азотной кислот. После перемешивания в течение 30мин при 20°С, реакцию смесь выливали в 40г льда с водой. Осадок отфильтровали и промывали холодной водой, спиртом, эфиром и сушили при комнатной температуре. Выход 8.4г (89%) Т пл 170-180°С. (200-201°С из нитрометана).

#### \*- Динитромочевина **OC(NHNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

Белые кристаллы, хорошо растворимые в воде, однако довольно быстро разлагается в водной среде с обр. нитрамида: **OC(NHNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O =>2NH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> +CO<sub>2</sub>** При хранении разлагается. Мощное и чувствительное ВВ. Чувств. к удару (50%) 5Дж, к трению 76Н (для гексогена соотв. 7Дж и 120Н).

Термически нестабилен и гидролитически неустойчив. t всп. ок 92°С, однако плохо очищенный может самовоспламеняться и при комнатной темп-ре. Плотность 1.98 г/см<sup>3</sup>.

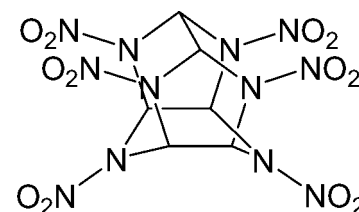
**Получение в лаборатории:** Осторожно смешали 13.2 мл 100% HNO<sub>3</sub>, и 10.9 мл 95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Охладили до 0°С, добавили 3 г мочевины и оставили на 30 мин, не позволяя температуре подниматься выше 5°С. Кристаллы отфильтровали на стеклянном фильтре и промыли 5 раз по 5 мл. трифторуксусной к-ты. Выход 5 г.

Литература:

1. US5391736
2. А.С. Ермаков и др. Использование сульфата калия в синтезе гетероциклических нитраминов. Химия гет. Соед-ий. 1994. №8 –С1129-1132.
3. N. Sikder, N.R. Bulakh, A.K. Sikder, D.B. Sarwade. Synthesis, characterization and thermal studies of 2-охо-1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан (Keto-RDX or K-6) Journal of Hazardous Materials A96 (2003) 109–119.
4. С.Г.Ильясов, А.А.Лобанова, Н.И.Попов, Р.Р.Сатаев. Химия нитропроизводных мочевины. Взаимодействие N,N'-динитромочевины с основаниями. Журнал органической химии. 2002. Т. 38. Вып. 12. С 1793
5. С.Г.Ильясов, А.А.Лобанова, Н.И.Попов, Р.Р.Сатаев. Химия нитропроизводных мочевины. Взаимодействие N,N'-динитромочевины с формальдегидом. Журнал органической химии. 2002. Т. 38. Вып. 12. С 1800
6. Patrick Goede, Niklas Wingborg, Helena Bergman and Nikolaj V. Latypov. Syntheses and analyses of N,N'-dinitrourea. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 26, 17-20 (2001)
7. A.R.Mitchell, P.F.Pagoria and others. Nitroureas 1. Synthesis, scale-up and characterization of K-6. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 19, 232-239 (1994)

#### **2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>]додекан, гексанитрогексаазаизовюрцитан, HNIW, CL-20**

Одно из наиболее мощных бризантных ВВ. На данный момент изучено 5 полиморфных модификаций HNIW (α,β,γ,ε,ζ), различающиеся по чувствительности и плотности (α – 1.97г/см<sup>3</sup>, β – 1.99г/см<sup>3</sup>, γ – 1.92г/см<sup>3</sup>, ε – 2.04г/см<sup>3</sup>). При нагревании наблюдается последовательный переход кристаллич. форм (как и у октогена). Для практического применения используется ε - HNIW из-за наибольшей плотности и наименьшей чувствительности. Бесцв. кристаллы, нераств. в хол. воде, очень хорошо раств. в ацетоне (94.6г/100г при 25°С), ацетонитриле, этилацетате (45.0г/100г при 25°С), ледяной уксусной к-те, плохо – в этаноле. Химически довольно устойчив, образует молекулярные комплексы с сульфоланом, разрушающиеся водой с образованием аморфной формы с содержанием воды около 1%. Также способен с различными в-вами, в т.ч. и ВВ, образовывать весьма чувствительные соединения включения (клатраты). Совместим с большинством ВВ, связующих и пластификаторов. Несовместим с щелочами, аминами и цианидами щел. металлов. t пл. 228-232°С с разл. Вакуум тест 0.4см<sup>3</sup>/г за 193ч при 100°С. Чувствительность к удару ок. 21 см для груза 2.5 кг (как у октогена). По др. данным 24.2см для груза 2 кг (Октоген – 26 см, ТЭН-12см).



**Табл. 23** Чувствительность HNIW по сравнению с другими ВВ

ВВ	Нижний предел чувствительности к удару мм	% взрывов. Груз 10кг h=25см.	Нижний предел чувствительности к трению МПа	Критический диаметр, мм
ТЭН	50	100	150	0.22
гексоген	70	72	270	0.48
октоген	50-70	80	250-270	0.55
HNIW	<50	80	100	0.20

Скорость детонации 9360 м/с при 1.85г/см<sup>3</sup>. Макс. экспериментально измеренная скорость детонации ε - HNIW 9650м/с. Теплота взрыва 6.09МДж/кг. Теплота образования +240.3ккал/кг. Энтальпия образования +220.0ккал/кг. Скорость детонации смеси 98% HNIW и 2% глицидилазидного полимера 9230 м/с при 1.964г/см<sup>3</sup> (аналогичная смесь с октогеном имеет 8760 м/с при 1.822г/см<sup>3</sup>) Плотность ε-формы 2.038 г/см<sup>3</sup>. Метательная способность 105.9% по октогену. Впервые был получен в 1986г (Nielsen). В США, Франции, Швеции и России освоено опытное промышленное пр-во. Предложен как ВВ (в смеси с полимерами), компонент ракетных топлив, бездымных порохов и др. Испытан в опытных образцах боеприпасов. По оценкам специалистов эффективность составов на Cl-20 на 14% выше эффективности аналогичных составов на октогене. Широкому применению препятствует высокая стоимость продукта.

В настоящее время получают конденсацией глиоксаля с бензиламином в присутствии ацетонитрила и муравьиной к-ты, затем 2,4,6,8,10,12-гексабензилгексааза-тетрацикло-додекан обрабатывают уксусным ангидридом в присутствии гидроксида палладия, адсорбированного на угле и ДМФА. Полученное тетраацетил-добензил производное обрабатывают муравьиной кислотой для замещения оставшихся бензиловых групп **-CHO** группами. Затем продукт нитруют конц. **HNO<sub>3</sub>** при темп-ре ок. 110°C в теч. неск. часов, либо при 80°C, но в присутствии катализатора (полимерная сульфокислота). Для нитрования также может быть использована смесь **HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

α-форма может быть получена рекристаллизацией из смеси ацетона и воды (9:91 по объему)

β-форма может быть получена рекристаллизацией из смеси ТГФ и метилхлорида (9:91 по объему)

γ-форма форма может быть получена рекристаллизацией из ксилола при 130-140°C.

ε-форма форма может быть получена рекристаллизацией из этанола или смеси уксусной кислоты с этилацетатом.

При рекристаллизации из 70% **HNO<sub>3</sub>** образует гемигидрат (**t** пл. 260°C).

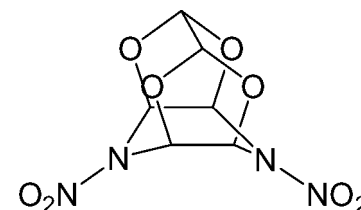
#### Литература:

1. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p176
2. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 127
3. Energetic Materials. Particle Processing and Characterization. Edited by U.Teipel. Wiley-VCH 2005 p.12.
4. US5693794
5. US6160113
6. US6391130
7. US5874574
8. US5723604
9. US6297372
10. FR2855174
11. US5723604
12. EP1327633
13. RU2199540
14. RU2266907
15. Arnold T. Nielsen,\* Robin A. Nissan, and David J. Vanderah Polyazapolycyclics by Condensation of Aldehydes with Amines. 2. Formation of 2,4,6,8,10,12-Hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo [5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>]dodecanes from Glyoxal and Benzylamines. J. Org. Chem. 1990, 55, 1459-1466
16. Grigoire Herve, Guy Jacob, and Roger Gallo. Preparation and Structure of Novel Hexaazaisowurtzitane Cages. Chem. Eur. J. 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim.
17. С.В.Сысолятин, А.А. Лобанова, Ю.Т. Черникова, Г.В. Сакович. Методы синтеза и свойства гексанитрогексаазаизовюрцитана. Успехи химии 74 (8) 2005 с 830.
18. Erica von Holtz and others. The solubility of ε-Cl-20 in selected materials. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 19, 206-212 (1994)
19. Si-Ping Pang, Yong-Zhong Yu, Xin-Qi Zhao. A novel synthetic route to hexanitrohexaazaisowurtzitane. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 30, No.6 (2005)

20. V.P. ILYIN, S.P. SMIRNOV, E.V. KOLGANOV, YU.G. PECHENEV. THERMOPLASTIC EXPLOSIVE COMPOSITIONS ON THE BASE OF HEXANITROHEXAAZAISOWURTZITANE. VIII Заббахинские научные чтения 2005.
21. У.В. Наир, Р. Сивабалан, Г.М. Гор, М. Гиза, Ш.Н. Астана, Х. Сингх. Гексанитровюрцитан (Cl-20) и составы на его основе (Обзор). Физика горения и взрыва, 2005, т. 41, №2.
22. RU2252925

#### 4,10-динитро-2,6,8,12-тетраокса-4,10-дiazатетрацикло-додекан, TEX, DTIW

Светло-желтые кристаллы. Нераств. в воде. Растворим в ацетонитриле, ацетоне,  $\text{HNO}_3$ , ДМСО и ДМФА. Теплота образования  $-106.5$  ккал/моль. Термически стабилен. Малочувствителен к удару и трению.  $t$  пл. ок  $250^\circ\text{C}$ . Довольно маловосприимчив к детонации и термостоек. Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв.  $8665\text{ м/с}$  и  $37$  ГПа. Плотность  $1.99\text{ г/см}^3$ . Прессованная смесь из 95% TEX и 5% GAP имеет скорость детонации  $6840\text{ м/с}$  при  $1.67\text{ г/см}^3$ ,  $7303\text{ м/с}$  при  $1.871\text{ г/см}^3$  (заряд диаметром 1 дюйм).



На данный момент обосновано применение в малочувствительных взрывчатых составах, литьевых смесях и порохах, в некоторых странах налажено промышленное пр-во.

Получают нитрованием 1,4-производных 2,3,5,6-тетрагидроксипиперазина (получают взаимодействием глиоксаля с амидами, сульфонидами и др.) смесью 90%  $\text{HNO}_3$ , и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или олеума при  $60^\circ\text{C}$  в присутствии мочевины. Выход обычно не более 20%. Продукт отделяют фильтрацией и промыванием метанолом.

#### Получение:

**1.** 300мл 20% водного раствора NaOH медленно добавили к 3кг 40% водного раствора глиоксаля. После охлаждения смеси до  $10^\circ\text{C}$ , 930 г формамида добавляли по каплям в течение 20-30мин, при этом дали смеси самопроизвольно нагреться до  $37^\circ\text{C}$ . Температуру удерживали ниже  $45^\circ\text{C}$ , через 1 час смесь отфильтровали, промыли дважды водой и один раз ацетоном. Оставили сушиться на ночь. Выход 1,4-диформил-2,3,5,6-тетрагидроксипиперазина 1.8кг (83%).  $t$  пл.  $205^\circ\text{C}$ .

1 литр конц. серной кислоты добавили к 1 литру 100% азотной кислоты, 250г 1,4-диформил-2,3,5,6-тетрагидроксипиперазина добавили к нитрующей смеси за один прием при комнатной температуре. Смесь нагрели до  $48-50^\circ\text{C}$  при этом началась слабая экзотермическая реакция с выделением окислов азота. После окончания выделения окислов азота смеси дали охладиться до  $15-25^\circ\text{C}$ . Продукт отфильтровали, промыли несколько раз водой, 1 раз содовым раствором, опять водой и в конце – метанолом. Выход 76.3г (36.1% в пересчете на 1,4-диформил-2,3,5,6-тетрагидроксипиперазин). Чистота более 99%.

**2.** 250 мл конц серной кислоты смешали с 250мл 90% азотной кислоты и в полученную нитросмесь постепенно добавляли 100г 1,4-диформил-2,3,5,6-тетрагидроксипиперазина с такой скоростью, чтобы температура не превышала  $60^\circ\text{C}$ . Смесь перемешивали 1.5 часа. В конце перемешивания температура понизилась до комнатной и смесь вылили в лед. Осадок отфильтровали, промыли водным раствором гидрокарбоната натрия и высушили под вакуумом. Выход 37.62г. Однако чистота продукта ниже чем в способе 1.

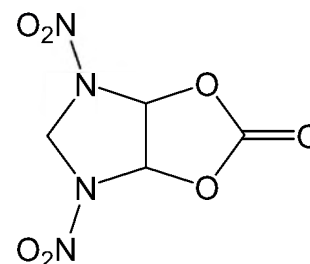
Литература:

1. US5498711
2. US6512113
3. US6107483
4. US5529649
5. US20050261494

#### 5,7-динитро-3,7-диаза-1,3-диоксибицикло[3.3.0]октан-2-он, DDD

Бесцветные призматические кристаллы.  $t$  пл. ок.  $210^\circ\text{C}$  с разл. Термически весьма стабилен. Чувствительность к удару для груза 2,5 кг - 59 см (для тех же условий тротил  $-78\text{ см}$ , С4 –  $44\text{ см}$ , гексоген  $-19\text{ см}$ ). Расчетное давление на фронте детонационной волны  $32,3$  ГПа. Плотность  $1.952\text{ г/см}^3$ .

Предложен для возможной частичной замены гексогена в составах для боеголовок авиационных ракет. Получают взаимодействием метилендинитрамина\* с 4,5-дихлоро-1,3-диоксоландином в среде триэтиламина и ацетонитрила при  $0^\circ\text{C}$ .



#### Получение:

Раствор триэтиламина (10.1г) в ацетонитриле (25мл) по каплям в течение 20мин добавляли к 6.8г метилендинитрамина и 9.6г 4,5-дихлоро-1,3-диоксолан-2-она в 150 мл ацетонитрила, охлажденного во льду. Перемешивание продолжали при  $0^\circ\text{C}$  еще 15 мин, после чего ледяную

баню убрали и перемешивали еще 2 часа. Смесь отфильтровали от хлорида триэтиламина, а фильтрат выпарили. В результате получили желтое масло и твердое вещество. Смесь растворили в минимальном количестве ацетонитрила и пропустили через колонну с 40г силикагеля. Промыли силикагель 10% ацетонитрилом с бензолом. Фракции объединили и выпарили. Остаток растерли вместе с этанолом и отфильтровали. Выход 830мг (7.5%) Вещество перекристаллизовали из смеси ацетонитрил-изопропанол.

**\*- Метилендинитрамин (MEDINA) CH<sub>2</sub>(NHNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

Белые кристаллы, почти не растворимые в воде. Слабогигроскопичен. **t** пл. стабильной формы ок. 105°C с разл. **t** всп. ок. 300°C. Нетоксичен. Мощное ВВ, но химически малостабилен – при хранении разлагается. Разлагается кислотами и щелочами. Нестоек при 1.0<pH<10.0. Можно стабилизировать распылением по пов-ти 2% полинитрофенолов (напр. ТНФ) Чувствительность к удару 13см для груза 2.5кг (50%). Бризантность 127-31% от тротила (песочная проба). Фугасность 188-210% от тротила. Плотность 1.74 г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации 8500 м/с при 1.68 г/см<sup>3</sup>. Может получен нитрованием метилендиформамида конц. азотной кислотой и уксусным ангидридом. Полученный метилендинитроформамид подвергают разложению в кислой среде. Метилендинитрамин перекристаллизовывают из нитропропана.

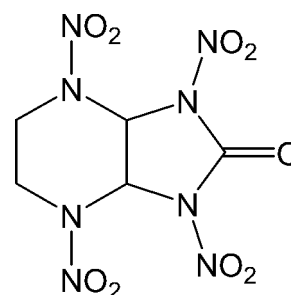
Литература:

1. US5262544
2. US2786078

**Тетранитротетраазабициклононанон, тетраазабицикло[4.3.0]нонан-8-он, TNABN, K-56**

**2,5,7,9-тетранитро-2,5,7,9-**

Бесцв. мелкокристаллическое или аморфное в-во, нерастворимое в воде. Устойчив в слабокислой и нейтральной среде, разлагается щелочами. Чувствительность к удару 115 см для 2 кг. Малочувствителен к трению. **t** пл. 194-196°C. Термически довольно стабилен. Разлагается при 202°C, Теплота образования +70.3кДж/моль. Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 9015м/с и 37ГПа. Плотность 1.92 г/см<sup>3</sup>. Предложен как мощное малочувствительное ВВ, и как компонент ракетных топлив.



**Получение:** 1) к 16 мл 30% глиоксаля прилили 10.5 мл 70% этилендиамина. pH ок 9.0 поддерживалось с помощью водного р-ра бисульфата натрия. Смесь перемешивали 40мин. Охладили до 10°C, добавили 6.2 г мочевины. Затем медленно, в теч. часа приливали 50мл конц. соляной кислоты. Смесь перемешивали еще 2 ч., затем оставили на ночь. Выпавшие светло-желтые кристаллы отфильтровали, промыли смесью воды и этанола – выход 2.5 г. гидрохлорида тетраазабициклононанона.

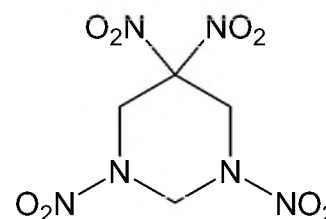
2) К смеси 30 мл. уксусного ангидрида и 45 мл 99% азотной к-ты было медленно добавлено 4 г гидрохлорида тетраазабициклононанона, не допуская повышения температуры выше. 45°C. Смесь перемешивали 6ч, охладили до комнатной температуры. Кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из нитрометана. Выход- 2.8 г (50.5%). Может быть также получен конденсацией ЭДНА с глиоксалем и мочевиной и последующей нитрацией полученного продукта с помощью нитросмесей.

Литература:

- A. K. Sikder, G. M. Bhokare, D. B. Sarwade and J. P. Agrawal Synthesis, Characterization and Thermal Behaviour of 2,4,6,8-Tetranitro-2,4,6,8-Tetraazabicyclo[3.3.1]Nonane-3,7-Dione (TNPDU) and one of its Methylene Analogues. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 26, 63 - 68 (2001)

**1,3,5,5-тетранитрогексагидропиримидин, DNNC**

Бесцветные игольчатые кристаллы. **t** пл. ок. 151-154°C. **t** разл. 188°C Чувствительность к удару 25% при 300кг\*см (октоген и гексоген 50% при 164 и 136кг\*см соответственно). Хим. весьма инертен. Теплота образования 12.7 ккал/моль. Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 8733м/с и 34 ГПа. Плотность 1.82 г/см<sup>3</sup>. Предлагается как компонент ракетных топлив, и ВВ. Сначала получают 1,3-диизопропил-5,5-динитрогексагидропиримидин взаимодействием изопропиламина, 2,2-динитро-1,3-пропандиола и формалина в 60% водном этаноле при комнатной температуре. Затем интермедиат отделяют и нитруют избытком 90% HNO<sub>3</sub>.



**Получение в лаборатории:**

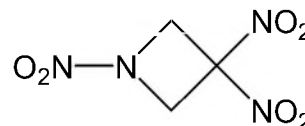
5.9г изопропиламина по каплям добавляли к раствору 8.3г 2,2-динитро-1,3-пропандиола и 3.75мл 37% р-ра формалина в 50мл 60% водного этанола при 23°C. К полученному 1,3-диизопропил-5,5-динитрогексагидропиримидину добавили конц. соляную кислоту до установления pH=6.0. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 45мин, после чего экстрагировали метиленхлоридом.

Полученный экстракт сушили безводным сульфатом магния, после чего выпарили, получив желтое маслянистое вещество (выход 61% в пересчете на 2,2-динитро-1,3-пропандиол). 0.5г полученного масла добавили к 10мл 90% азотной кислоты при 23°C. Смесь оставили на ночь при перемешивании, после чего вылили в 30мл льда. Твердое вещество отфильтровали, экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промыли 5% раствором щелочи, потом водой и высушили безводным сульфатом магния. Сухой эфирный экстракт был выпарен. Полученные кристаллы перекристаллизовали из этанола. Выход 15%.

Литература:  
US4346222

### 1,3,3-тринитроазетидин, TNAZ

Бесцв. кристаллы, не растворим в воде и не гигроскопичен. Растворим в спирте, **t** пл. 96-101°C. **t** исп. 238°C. Обладает высокой летучестью, особенно в жидком состоянии (стабильность в вакууме за 48ч. при 100°C – 0.95мл/г) При 120°C потеря массы ок 20% за 30мин. Растворим в расплавленном тротиле. Совместим со многими металлами. Чувствительность к удару ок. 21 см для груза 2.5 кг или 28-29см для груза 2 кг (Октоген – 26 см, ТЭН-12см). По другим данным менее чувствителен чем гексоген (гексоген – 80 ед, TNAZ – 110ед – Rotter Impact test method). Чувствительность к трению 160Н (гексоген – 128Н), по другим данным 324Н (Гексоген – 140Н, тротил-353Н). Теплота образования +66.8ккал/кг, энтальпия образования +45.3ккал/кг. Теплота взрыва 6.14МДж/кг. Скорость детонации 8680м/с при плотности 1.83 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.84 г/см<sup>3</sup>. Плотность плавленного 1.55 г/см<sup>3</sup>. Предложен как компонент ВВ, ракетных топлив, бездымных порохов и др. Скорость детонации литой смеси из 60% гексогена и 40% TNAZ – 8660м/с при плотности 1.76 г/см<sup>3</sup>. Чувствительность к удару на уровне пентолита. Впервые был получен в 1983г (Baum, Archibald) с суммарным выходом 5%. Впоследствии выход был доведен до 70%. Для практического применения TNAZ пока еще не решены многие проблемы получения литьевых ВВ на его основе. Синтез вещества весьма дорог. Изготовление зарядов отливкой встречает трудности из-за повышенной пористости литого продукта (10-12%) и значительным изменением объема при затвердевании. Однако, при растворении в расплавленном TNAZ 2-3% мелкокристаллической ацетат-бутирата целлюлозы и горячем прессовании смеси возможно добиться высокой плотности и лучшей кристаллической структуры ВВ при значительном уменьшении чувствительности. Использование TNAZ также целесообразно в литьевых смесях с легкоплавкими пластификаторами, напр. с метил-р-нитроанилином (Смесь TNA3/МНА 90:10 имеет плотность 1.655 г/см<sup>3</sup>, чувств к удару 38.6см (TNA3 – 21.2, ТНТ- 83.6) 12tool 2.5кг Т пл 93°C) или в смесях полимерами. Получают нитрованием N-t-бутил-3,3-динитроазетидина смесью азотной к-ты (или нитрата аммония) с уксусным ангидридом. Исходными продуктами для синтеза служат нитрометан и формальдегид однако синтез включает несколько стадий.



#### Получение TNA3-а:

##### 1. 3-Трет-бутил-5-гидроксиметил-5-нитротетрагидро-1,3-оксадиазин

К раствору 12.12г параформальдегида в присутствии гидроксида натрия в воде при 40-50°C медленно добавили 5.38мл нитрометана. Раствор нагрели до 60-80°C и по каплям добавляли 10.66мл трет-бутиламина. Смесь перемешивали 1 час, охладили до комнатной температуры и перемешивали на протяжении 16 часов. После фильтрования, промывки и сушки получили белый кристаллический порошок с **t**пл 138.9-139.4°C

##### 2. 2-Трет-бутиламинометил-2-нитро-1,3- пропандиол гидрохлорид

К смеси конц. Соляной кислоты в воде добавили 17.46г продукта, полученного на первой стадии, раствор нагрели до 40-50°C. Добавили небольшое кол-во метанола и перемешивали смесь при 40-60°C в течение часа, охладили до комнатной температуры и перемешивали на протяжении 16 часов. Растворитель удалили в вакууме. Остаток отфильтровали, промыли холодным изопропиловым спиртом и высушили. получили белый кристаллический порошок с **t**пл 177-178°C

##### 3. 1-трет-бутил-гидроксиметил-3-нитроазетидин гидрохлорид

К перемешиваемой смеси 12.14г продукта, полученного на второй стадии и диизопропилазодикарбоксилата (16.68г) в бутаноне при 50-65°C добавляли по каплям раствор трифенилфосфина (19.66г) в бутаноне. Раствор перемешивали в течение 5 часов. Осадок отфильтровали, промыли бутанолом и высушили. получили белый кристаллический порошок с **t**пл 169.2-171°C. Выход 78%

##### 4. 1-трет-бутил-3,3-динитроазетидин

К водному раствору 6.74г продукта, полученного на третьей стадии добавили щелочь и перемешивали 3 часа при комнатной температуре. Смесь охладили и медленно добавили раствора 33.46г (120ммоль) нитрита натрия, 0.99г калия ферроцианида и 12.64г персульфата натрия. Смесь подогрели до комнатной температуры, перемешивали 1 час, экстрагировали дихлорметаном. Орг. фазу высушили и удалили растворитель под вакуумом выход 4.98г – 81.8% в виде желтого масла **t**пл 16°C

5. 61 мл уксусного ангидрида прибавили к 14.8 г 1-трет-бутил-3,3-динитроазетидина. Добавили 8.8г нитрата аммония и нагрели до 75-80°C. Через 90мин светло зеленый раствор стал желто-коричневым. После 260мин

нагревания смесь разбавили таким же объемом воды и оставили перемешиваться на ночь. Выход TNAZ 61%.

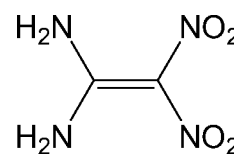
Литература:

1. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p350
2. US5476951
3. US5997668
4. US5716557
5. US5336784
6. US5824806
7. Shu Yuanjie, Li Hongzhen, Huang Yigang and Liu Shijun – SYNTHESIS OF N-ACETYL-3,3-DINITROAZETIDINE – Proc. of 6<sup>th</sup> seminar «New trends in research of energetic materials» Pardibice. 2003.
8. R.L.Simpson and others. Characterization of TNAZ LLNL, Livermore, CA UCRL-ID-119672 1994

## 7.5 Алифатические и каркасные нитросоединения.

### 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, DADNE, Апрол, FOX-7.

Светло-желтое крист в-во, хорошо растворим в ДМФА, N-метилпирролидин-2-оне и ДМСО (21, 32, 45 г/100мл при 20°C соответственно), плохо растворим в ацетоне, уксусной к-те, этилацетате, нитрометане и ацетонитриле (менее 0.5%). Нераств. в хол. воде, но может быть перекристаллизован из кипящей воды или из конц. соляной кислоты. Образует 3 кристаллические формы: переход  $\alpha$ - $\beta$  осуществляется при 113-116°C (сопровождается увеличением объема на 1.9%), переход  $\beta$ - $\gamma$  происходит при 173°C. Хим. стабилен, разлагается при нагревании со щелочами до соотв. солей динитрометана, с холодной разбавленной щелочью образуется соль ДАДНЕ. С кислотами – устойчив. Реагирует с первичными и вторичными аминами с отщеплением аммиака. Разложение начинается при 200°C, при нагревании до 225°C вспыхивает без плавления. Стабильность в вакууме за 48ч. при 100°C – 0.1мл/г (т.е. как у гексогена). При дальнейшем нагревании демонстрирует лучшую термическую стабильность чем гексоген. Малочувствителен к мех. воздействиям: 126-159 см для груза 2 кг. 35 Нм – трение (гексоген 35-38см и 12Нм соотв.), нагреванию, чувствителен к огню. Хим. весьма инертен. Хорошо совместим практически со всеми полимерами и конструкционными материалами. Теплота образования –53 - -130 кДж/моль. Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 9040м/с и 36 ГПа. Экспериментальная теплота взрыва 4.86МДж/кг (гексоген + 6% воска 5.26МДж/кг)



При сравнительных испытаниях на скорость детонации показал несколько лучший результат чем гексоген, а по давлению детонации несколько худший. По др. данным скорость дет-ции DADNE, флегматизированного 1.5% воска 8335 м/с при плотности 1.756 г/см<sup>3</sup>. Плотность DADNE 1.885 г/см<sup>3</sup>. Рассматривается как малочувствительная альтернатива гексогену. Информация о синтезе 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена была опубликована шведской FOI в 1998г. Есть информация, что впервые был получен в СССР в 1990г. На данный момент ограниченно производится в Швеции на пилотной установке.

Может быть получен избыточным нитрованием 2-метилимидазола смесью **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** и **HNO<sub>3</sub>** до тетранитро – интермедиата. Затем продукт обрабатывают водным аммиаком при 20°C. Однако этот метод дает очень небольшой выход и поэтому не может быть использован для получения больших количеств вещества.

Лучший суммарный выход при нитровании и аммонолизе дает 2-метил-4,6-пиримидиндион, который получают конденсацией ацетамида гидрохлорида и диэтилмалоната в **CH<sub>3</sub>OH** (в присутствии натрия метоксида) и последующей перекристаллизацией из **CH<sub>3</sub>OH**. Затем продукт нитруют смесью **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** и **HNO<sub>3</sub>** и выливают в воду. В качестве побочного продукта получается динитрометан. Нитрование может быть проведено растворением 2-метил-4,6-пиримидиндион в серной кислоте при 15-20°C и добавлением в течение 2 часов 65% азотной кислоты.

В Швеции 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен получают на пилотной установке с 80% выходом нитрованием 2-метил-4,6-пиримидиндиона и гидролизом образовавшегося полупродукта.

В качестве субстрата для нитрования также может быть использован 2-метил-1,3,4-триазин и др.

#### Получение:

К раствору метилата натрия 27.0г в метаноле добавили 28.4г ацетамида гидрохлорида и 48.1г диэтилмалоната. После кипячения с обратным холодильником в течение 3ч, смесь вылили в воду и подкислили водной соляной кислотой. Выход 2-метил-4,6-пиримидиндиона 91%.

12.6г 2-метил-4,6-пиримидиндиона растворили в 38мл 98% серной кислоты, раствор охладили до 15°C и в течение 30мин добавляли 63.8г конц. азотной кислоты. Через 2ч смесь вылили в ледяную воду. Смесь перемешивали 3ч, а затем отфильтровали 13.3г ДАДНЕ. (Выход 90%). В промышленной технологии для предотвращения агломерации интермедиата рекомендуется использовать весовое соотношение 2-метил-

4,6-пиримидиндиона к 95-97% серной кислоте как 1 к 12-14. А перед разбавлением проводить фильтрацию от избытка нитросмеси, для обеспечения рецикла кислот.

#### **Получение из 2-метокси-2-метил-4,5-имидазолидиндиона:**

7.7г натрия растворили в 300мл метанола, добавили в смесь 15.1г ацетамидина гидрохлорида. Смесь перемешивали 15 мин, а затем по каплям в течение 3 часов добавляли раствор 15.1г диэтилоксалата в 100мл метанола. После чего в смесь пропускали газообразный хлороводород до достижения pH = 5. Осадок хлорида натрия отфильтровали, а фильтрат сконцентрировали под пониженным давлением при 30-35°C до 70-80мл. Осадок отделили фильтрованием и высушили при 40°C. После экстракции ацетоном, было обнаружено, что экстракт состоит из смеси 2-метил-4,5-имидазолидиндиона и 2-метокси-2-метил-4,5-имидазолидиндиона. После перекристаллизации полученного продукта из метанола получили 9.6г 2-метокси-2-метил-4,5-имидазолидиндиона (64%). (2-метил-4,5-имидазолидиндион при перекристаллизации трансформировался в 2-метокси-2-метил-4,5-имидазолидиндион).

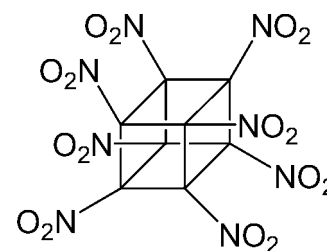
1.4г полученного продукта растворили при 15-20°C в 9 мл конц. серной кислоты, в течение 5 мин по каплям добавили 1.5мл конц. азотной кислоты. Смесь интенсивно охлаждали, чтобы удержать температуру ниже 30°C. Через 10 мин сформировался осадок 2-(динитрометил)-4,5-имидазолидиндиона. Его отфильтровали, промыли трифторуксусной кислотой (3x5мл) и высушили под вакуумом при комнатной температуре. Выход 1.48г (63%). Вещество растворили в воде и обработали 25% р-ром аммиака.

#### **Литература:**

1. Anthony J. Bellamy. FOX-7 (1,1-Diamino-2,2-dinitroethene). High energy density materials – Structure and bonding. Vol 125. Editor – T.M. Klapotke. Springer. 2007. P 1-33.
2. US6312538
3. H. Ostmark, A. Langlet, H. Bergman, N. Wingborg, U. Wellmar and U. Bemm FOX-7—A NEW EXPLOSIVE WITH LOW SENSITIVITY AND HIGH PERFORMANCE, in Proc. 11th Symp. (Int.) on Detonation, 1998.
4. Helen Dorsett. Computational Studies of FOX-7, A New Insensitive Explosive. DSTO-TR-1054
5. Ian J. Lochert. FOX-7 - A New Insensitive Explosive. DSTO-TR-1238
6. Kyoo-Hyun Chung, Eun Mee Goh, Jin Rai Cho. SYNTHETIC MODIFICATION AND SCALE-UP PROCESS FOR 1,1-DIAMINO-2,2-DINITROETHENE (FOX-7) Proc. of 36<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2005
7. Roland Wild, Ulrich Teipel. CHARACTERISATION AND EXPLOSIVE PROPERTIES OF FOX 7. Proc. of 35<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2004.
8. Martin Johansson, Nikolaj V. Latypov etc. ON THE SYNTHESIS OF 1,1-DIAMINO-2,2-DINITROETHENE (FOX-7) BY NITRATION OF 4,6-DIHYDROXY-2-METHYLPYRIMIDINE. Proc. of 10th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2007.

#### **Октанитрокубан, ONC.**

Рассматривался как весьма перспективное мощное ВВ из класса каркасных нитропроизводных. Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 9895м/с и 48.9 ГПа. Расчетная плотность 2.154 г/см<sup>3</sup>. Реальная оказалась намного ниже (1.979 г/см<sup>3</sup>), в связи с чем интерес к веществу был утрачен. Расчетная теплота образования 339ккал/моль. Малочувствителен к мех. воздействиям, нагреванию. Получен в небольших количествах из – за сложности получения (сложный многостадийный синтез из циклопентенона). Неядовит и хим. инертен. Впервые был получен в начале 21в (Eaton). Для пром. пр-ва не перспективен из-за очень высокой стоимости синтеза.



Определенный интерес для практического применения представляет

#### **1,3,5,7-тетранитрокубан**

**t** пл. 202°C. Плотность 1.814 г/см<sup>3</sup>. Который может быть получен окислением диметилдиоксираном или озоном 1,3,5,7-тетрааминокубана. Некоторые полимерные производные кубана предложены в качестве связующих и пластификаторов твердых ракетных топлив.

Среди каркасных энергетических структур также весьма интересен

#### **1,3,5,7-тетранитроадамантан**

Термостойкое и малочувствительное ВВ с **t** пл. 361°C. Может быть получен окислением соответствующего аминокпроизводного с помощью перманганата калия в ацетоне.

#### **Литература:**

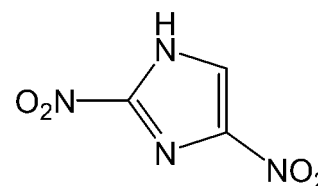
1. Philip E. Eaton and others. Octanitrocubane: A new nitrocarbon. Propellants Explosives Pyrotechnics 27 1-6 (2002).

2. Philip E. Eaton and others. Systematic substitution on the cubane nucleus. Synthesis and properties of 1,3,5-trinitrocubane and 1,3,5,7-tetranitrocubane. JACS 1993, 115, 10195-10202.

## 7.6 Производные имидазола, пиразина и пиридина

### 2,4-динитроимидазол, DNI-24.

Бесцветный аморфный или кристаллич. порошок, нерастворимый в воде. Термостоек и малочувствителен к мех. воздействиям (более 100 см для 2.5 кг. груза - кристаллизованный), но очень восприимчив к детонации. По мощности на 10-15% уступает гексогену. **t** пл. 264-267°C. Скорость детонации 8130 м/с при 1.76 г/см<sup>3</sup>. (по другим данным 7951м/с) Впервые был получен в начале 70-х и предложен в качестве лекарственного препарата. С начала 90-х также рассматривается как малочувствительная альтернатива термостойким композициям и как компонент порохов.



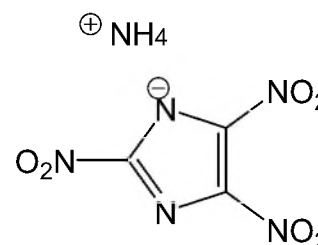
**Получение в лаборатории:** Сначала получают 4-нитроимидазол обработкой имидазола смесью 70% азотной и конц. серной кислоты. 88г 4-нитроимидазола растворили в 240 мл. ледяной уксусной к-ты, добавили 120 мл. уксусного ангидрида и 80 мл 98% **HNO<sub>3</sub>**, при непрерывном помешивании в теч. 1 часа, затем смесь периодич. перемешивалась 3 ч. при комн. температуре. Золотистый раствор выливают в лед и перемешивают, кристаллы отфильтровывают, после просушки получают ок 85 г 1,4- динитроимидазола (**t** пл. 92°C, менее стабилен, и более чувств. чем DNI-24). Кристаллы медленно нагревают до 95-98°C в теч. 25 мин, затем охлаждают. Полученный аморфный порошок 2,4-динитроимидазола можно перекристаллизовать из горячего ацетонитрила.

Литература:

1. US5387297
2. R.L.Simpson and others. A new insensitive explosive that has moderate performance and is low cost: 2,4-dinitroimidazole LLNL, Livermore, CA UCRL-ID-119675 1995

### Аммониевая соль 2,4,5-тринитроимидазола.

Бесцветные призматические кристаллы. **t** пл. ок 248°C, термически стабилен до **t** пл. Чувствительность к удару для груза 2,5 кг (12tool) - 50 см. Теплота образования -86.02 кДж/моль. Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 8560м/с и 33 ГПа. Плотность 1.835 г/см<sup>3</sup>. Предложен как малочувствительное ВВ. Получают взаимодействием эфирного р-ра тринитроимидазола с безводным аммиаком при 0°C (соли тринитроимидазола и щелочных металлов, также взрывчаты, но имеют склонность к перепрессовке). Тринитроимидазол в свою очередь получают нитрованием 2,4-динитроимидазола нитрующей смесью. Нитропроизводные имидазола представляют определенный интерес, т.к. они сочетают высокие взрывчатые хар-ки со сравнительно невысокой чувствительностью. Например:



### 1-метил-2,4,5-тринитроимидазол MTNI

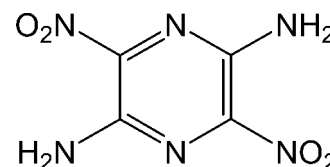
- перспективное ВВ, предложенное как плавкая основа для литьевых смесей. Желтое кристаллическое вещество, растворим в спирте. **t** пл. 82°C, по мощности эквивалентен гексогену. Расчетная теплота образования +40.7ккал/моль. Плотность 1.768 г/см<sup>3</sup>. Чувствительность к удару 14.6 Дж (Тротил - 47Дж, Гексоген - 7.4Дж, композиция В - 19.8Дж) Получается обработкой калиевой соли тринитроимидазола диазометаном.

Литература:

1. US4028154
2. Jin Rai Cho etc, A Candidate of New Insensitive High Explosive; MTNI. Proc. of Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium 2000. Texas.

### 2,5-диамино-3,6-динитропиразин, ANPZ-i

Темно-желтое крист в-во. Раств. в метаноле и ацетонитриле. **t** пл. ок. 288°C с разл. Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 8630м/с и 34,9 ГПа. при плотности 1.88 г/см<sup>3</sup>. Получение включает алкилирование пиперазин-2,5-диона с помощью триэтилоксония - тетрафторобората в дихлорметане, ароматизацию до 2,5-диэтоксипиразина, нитрование тетрафтороборатом нитрония в сульфолане и аминирование 2,5-диэтокси-3,6-динитропиразина аммиаком в метаноле. **t** разл. 288°C. Расчетная скорость детонации 8465м/с. Плотн. 1.88 г/см<sup>3</sup>



Известен также

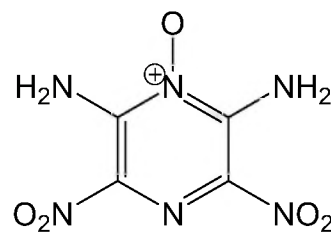
### 2,6-диамино-3,5-динитропиразин, ANPZ.

(*t* разл. 357°C. Расчетная скорость детонации 8560м/с. Плотн. 1.84 г/см<sup>3</sup>) Получают взаимодействием 2,6-дихлорпиразина с метоксидом натрия, затем нитрование нитрующей смесью диметоксипиразина до 2,6-диметокси-3,5-динитропиразина (DMDP), и взаимодействие DMDP с аммиаком в ацетонитриле. Выход 80% в пересчете на 2,6-дихлорпиразин.

При окислении 2,6-диамино-3,5-динитропиразина перекисью водорода в трифторуксусной к-те может быть получен

### 2,6-диамино-3,5-динитропиразин-1-оксид, LLM-105, PZO, И-2, N-оксид.

Впервые был получен в 1985г в СССР. Желтые кристаллы, растворим в ДМСО, плохо растворим в других растворителях. *t* разл. 347°C. Чувствительность к удару 117 см для 2.5 кг (гексоген –30-32см) Плотность 1.913 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 4.92МДж/кг. Скорость детонации 8390м/с при 1.84 г/см<sup>3</sup>) ANPZ, ANPZ-I, и LLM-105 предложены в качестве малочувствительных, термостойких ВВ для спец. боеприпасов. Скорость детонации смеси 95% LLM-105 и 5%Viton A 7980 м/с при 1.77 г/см<sup>3</sup>.



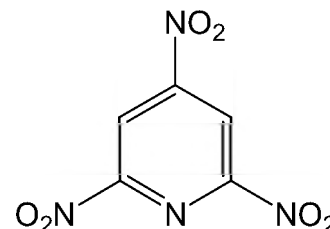
LLM-105

#### Литература:

1. J. L Cutting and others, A SMALL-SCALE SCREENING TEST FOR HE PERFORMANCE: APPLICATION TO THE NEW EXPLOSIVE LLM-105, in Proc. 11th Symp. (Int.) on Detonation, 1998.
2. R. K. Weese, A. K. Burnham, H. C. Turner, T. D. Tran Physical Characterization of RX-55-AE-5 a Formulation of 97.5 % 2,6-Diamino-3,5-Dinitropyrazine-1-Oxide (LLM-105) and 2.5% Viton A in Proc. North American Thermal Analysis Society 33<sup>rd</sup> Annual conference. Universal City, CA, 2005.
3. Simon P. Philbin and Ross W. Millar Preparation of 2,5-Diamino-3,6-Dinitropyrazine (ANPZ-i): A Novel Candidate High Energy Insensitive Explosive. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 25, 302-306 (2000)
4. Ross W. Millar\*, Simon P. Philbin, Robert P. Claridge and Javid Hamid. Studies of Novel Heterocyclic Insensitive High Explosive Compounds: Pyridines, Pyrimidines, Pyrazines and Their Bicyclic Analogues. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 29 (2004), No. 2

### 2,4,6-Тринитропиридин, ТНРу

Желтые кристаллы. Теплота образования +437.9кДж/кг, энтальпия образования +368.5кДж/кг. Теплота взрыва 4.42МДж/кг (вода - жидкость). Объем продуктов взрыва 818л/кг. *t* пл 162°C с последующей возгонкой. Плотность 1.77 г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации 7470м/с при плотн. 1.66 г/см<sup>3</sup>. Чувствительность к удару 4.5-6.5Нм (тротил 15Нм), к трению малочувствителен. Впервые был описан Багалом Л.И. в 1969г. Практического применения по-видимому не найдет, из-за существования более дешевых аналогов и склонности к гидролизу. Получают восстановлением тринитропиридин-N-оксида нитритом натрия в серной кислоте. Предложен в качестве ВВ.



#### Литература:

1. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p358
2. H.H.Licht and H.Ritter. 2,4,6-trinitropyridine and related compounds, synthesis and characterization. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 13, 25-29 (1988)

## 7.7 Производные 1,2,4-триазола:

### 1,1'-динитро-3,3'-аза-1,2,4-триазол.

*t* разл. 130°C без плавления. Теплота образования +94.4ккал/моль. Плотность 1.77 г/см<sup>3</sup>. Получают окислением избытком перманганата калия 3-амино-1,2,4 триазола в щел. среде, затем 3,3'-аза-1,2,4-триазол отделяют и нитруют смесью уксусного ангидрида и конц. **HNO<sub>3</sub>**. Предложен в качестве компонента газогенерирующих композиций и беспламенных ракетных топлив.

#### Получение:

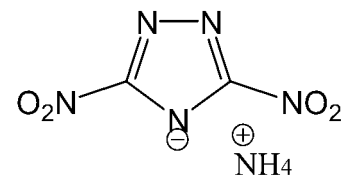
10.6 г перманганата калия добавляли постепенно к раствору 3-амино-1,2,4-триазола в 2Н растворе гидроокиси натрия. После растворения смесь нагрели до 60°C и добавили еще перманганата пока зеленый цвет не начал меняться. Избыток перманганата восстановили при помощи бисульфита натрия. Добавили соляной кислоты и отфильтровали желтоватый осадок. Осадок промыли водой и ацетоном. Высушили под вакуумом.

Полученный 3,3'-аза-1,2,4-триазол в количестве 0.6г медленно добавляли к смеси 2.1мл 100% азотной кислоты и 4.7мл уксусного ангидрида при 0°C. После перемешивания в течение 1ч. при 6°C, реакцию

смесь вылили в ледяную воду и оставили на 12 часов при 0°C. Осадок промыли водой и перекристаллизовали из ацетона. Выход около 40%.

#### Аммониевая соль 3,5 динитро -1,2,4 триазола, ADNT

Бесцв. крист, раств в воде (28г/100мл). Плотность 1.632 г/см<sup>3</sup>. **t** пл. 170°C с выделением аммиака. Давление на фронте дет. волны 26.2 ГПа. Чувств. 59 см при 2.5 кг грузе. Получают аммонолизом 3,5 динитро-1,2,4-триазола\*. Предложена для использования в литьевых эвтектических смесях с нитратом аммония. Показана целесообразность применения в боеприпасах в т.ч. как литьевая основа с другими ВВ (гексоген, нитрогуанидин и т.п.). Литьевые смеси с мол. соотн. 2:1 (AN:ADNT) и 1.38:1 (эвтектика **t** пл. 112°C) имеют соотв. 25.2 и 27.3 ГПа при 1.59г/см<sup>3</sup> и 1.63 г/см<sup>3</sup> соотв. Чувствительность 65 см при 2.5 кг грузе.

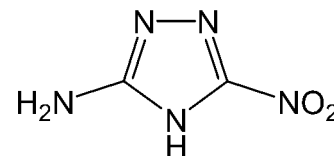


#### Получение:

Раствор 30г (0.3 моль) 3,5-диамино-1,2,4 триазола в 1100мл 0.68М (1.5 моль Н+) серной кислоты при 0°C (спирто-ледяная баня) добавляли по каплям в течение 3 часов в раствор 200г (2.9моль) нитрита натрия в 200мл воды. По окончании добавления смесь нагрели до 60°C и выдержали в течение часа, пока не растворится осадок. После чего смесь охладили до 0°C и подкислили 6М серной кислоты (100мл, 1.2моль Н+) для разложения нитрита. К смеси медленно прибавили 15 г мочевины. Смесь отфильтровали, УФ спектроскопия фильтрата показала выход 3,5 динитро -1,2,4 триазола 90%. Для выделения 3,5 динитро -1,2,4-триазола в виде аммониевой соли использовали раствор водонерастворимых вторичных и третичных аминов в толуоле. Эти соли образуют с 3,5 динитро -1,2,4 триазолом нерастворимые в воде соли, впоследствии разрушаемые водой.

#### 3-амино-5-нитро-1,2,4 триазол. ANTA.

Лимонно-желтые. крист, слегка раств в воде. Плотность 1.819 г/см<sup>3</sup>. **t** пл. 238°C с разл. Термоустойчив до **t** пл. Стабильность в вакууме 0.3мл газа с 1г вещества за 48ч при 120С. К удару практически невосприимчив (как ТАТВ) Теплота образования 21 ккал/кг по др. данным 61 ккал/моль. Скорость детонации и давление на фронте дет. волны (вычисленные для кристаллич. плотности) 8460м/с и 31.4 ГПа. Предложен в качестве дешевой альтернативы ТАТВ. На 7% менее эффективен чем ТАТВ. Может быть получен восстановлением ADNT с помощью гидразин-гидрата.



#### Получение:

1.45 г (0.0082моля) аммониевой соли 3,5 динитро -1,2,4 триазола прибавили к 0.0385молям гидразин-гидрата при комнатной температуре. Смесь перемешивали 10мин, после чего нагрели до 78-80°C и выдержали при этой температуре 1.5часа. К смеси добавили воды, рН уменьшили до 4 добавлением ~ 30мл 10% соляной кислоты. Осадок отфильтровали и высушили. Выход 0.99г (94%)

#### \* - 3,5-динитро-1,2,4-триазол.

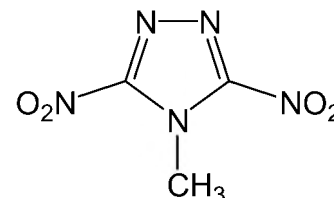
Желтое гигроскопичное кристаллич. вещество. Хор. растворим в воде, ацетоне и т.п. Сильная кислота, с металлами, щелочами, некоторыми орг. в-вами образует чувствительные соли. Малочувствителен к мех. воздействиям. **t** пл. ок. 255°C. Получают окислит. нитрованием 3,5 диамино -1,2,4 триазола (гуаназол – исп. как гербицид) избытком нитрита натрия в конц. **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**. Другой метод основан на нитровании через стадию образования диазосоединений без кислот.

**Получение без использования конц. кислот:** 150 г нитрата меди тригидрата растворили в 900 мл. 40% р-ра нитрита натрия, смесь нагрели при помешивании до 90°C и добавили 30 г гуаназола, смесь держали ок. часа, затем подкислили конц. азотной к-той, охладили, при перемешивании добавили 300 мл эфира и подождали до разделения слоев, эфир слили и выпарили, процедуру повторили трижды.

Некоторые производные 3,5 динитро -1,2,4-триазола взрывчаты, и применяются как ВВ, напр.

#### 1-метил-3,5-динитро-1,2,4-триазол

Бесцв. крист. нераств. в воде. Термоустойчив, может перерабатываться литьем, **t** пл. ок. 98°C. По мощности аналогичен тетрилу, но по чувствительности близок к тротилу. Плотность 1.68г/см<sup>3</sup>. Предложен для использования в детонаторах вместо тетрила и в литьевых смесях.



#### 1-(2-нитроэтил)- 3,5 динитро -1,2,4-триазол

– ВВ способное заменять тетрил, **t** пл. 147°C. **t** всп. 274°C. Плотность 1.76г/см<sup>3</sup>. Получают взаимодействием динитротриазола с нитроэтиленом при комнатной температуре.

Литература:

1. US5110380
2. US4236014
3. US4628103
4. US3111524
5. US3054800

6. Т.П. Кофман. 5-амино-3-нитро-1,2,4-триазол и его производные. ЖорХ. 2002, Т.38. Вып.9. с.1289
7. Mary M. Stinecipher. Eutectic composite explosives containing ammonium nitrate LLNL, Livermore, CA LA-UR-81-917
8. R.L.Simpson and others. Synthesis, properties and performance of the high explosive ANTA. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 19, 174-179 (1994)

## 7.8 Высокоазотные энергоемкие вещества.

### 3,3'-азобис-(6-амино-1,2,4,5-тетразин), DAAT.

Представляет интерес как высокоазотное ВВ. В отличие от традиционных энергетических материалов, подобные ВВ берут свою энергию гл. образом не от окисления связанного углерода или водорода, а за счет разрушения связей азот-азот (подобные вещества обладают очень высокой теплотой образования). На практике они демонстрируют низкую восприимчивость к удару, трению и искре и достаточно высокие взрывчатые параметры. Для 3,3'-азобис-(6-амино-1,2,4,5-тетразин)-а  $t$  пл. ок 252°C с разложением. В воде не растворим. С ДМСО образует комплексы, которые разрушаются при кипячении с водой, что используют для его получения.

Малочувствителен к удару, трению, искре. Восприимчивость к удару 70см для груза 2.5 кг. Теплота образования 862 кДж/моль. Стабилен до  $t$  пл. Плотность 1.84 г/см<sup>3</sup>. Окислением продукта перекисью водорода в трифторуксусном ангидриде и метиленхлориде получена смесь N-оксидов, содержащая в среднем 3.5 молекулы кислорода на 1 молекулу DAAT. Она имеет плотность 1.88 г/см<sup>3</sup>. Расчетную скорость детонации 9.0км/с и чувствительность к удару ок. 20см для груза 2.5 кг (октоген – 25см).

Получен также

### 3,6-диамино-1,2,4,5-тетразин-1,4-диоксид LAX-112, TZХ.

Плотн. 1.86 г/см<sup>3</sup>. Теплота образования 39 ккал/моль. Скорость детонации 8.85 км/с – расчетная.

Исходным сырьем для обоих производных является 3,6-бис-(3,5-диметилпиразолил)-1,2,4,5-тетразин, который легко получается взаимодействием солянокислого триаминогуанидина с ацетилацетоном и последующем окислении полупродукта нитрозными газами.

На данный момент изучаются и другие производные тетразина, пригодные для использования в качестве ВВ.

Литература:

1. US6342589
2. US5281706
3. Jochen Kerth and Stefan Lobbecke. Synthesis and characterisation of 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) DAAT – A new promising nitrogen-rich compound. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 27, 111-118 (2002)

### Гуанилмочевины динитрамид. GUDN, FOX-12

Малочувствительное ВВ. Растворимость в воде 5г/л при 20°C. Теплота образования -355кДж/моль. Плотность 1.755 г/см<sup>3</sup>.

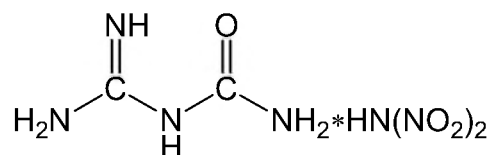
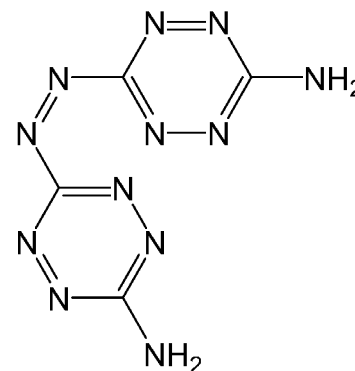
По чувствительности к удару и трению близок к тротилу.

Температура разложения 200-220С. Расчетные скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 8210м/с при 1.75 г/см<sup>3</sup> и 25.7 ГПа. Экспериментальная скорость детонации 7870 м/с при 1.66 г/см<sup>3</sup> (Диаметр заряда 52.1мм). Предложен как компонент порохов и малочувствительных ВВ. Уже используется в газогенераторах в системах наддува подушек безопасности автомобилей.

Уже используется в газогенераторах в системах наддува подушек безопасности автомобилей.

Литература:

1. Berndt Gustafsson, Bofors Defence Johan Dahlberg and Per Sjöberg. New Insensitive Modular Charge Based on GUDN. Proc. of 36<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2005.
2. Henric Östmark, Andreas Helte and Torgny Carlsson. N-GUANYLUREA-DINITRAMIDE (FOX-12): A NEW EXTREMELY INSENSITIVE ENERGETIC MATERIAL FOR EXPLOSIVES APPLICATIONS, in Proc. 13th Symp. (Int.) on Detonation, 2006.
3. Jörgen Sandström. New Insensitive High Explosives Proc. of Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium 2000. Texas.



## 8.0 Кислородосодержащие неорганические соли, способные к детонации.

### 8.1 Нитрат аммония, азотнокислый аммоний, аммиачная селитра, АС, АН, $\text{NH}_4\text{NO}_3$

Бесцв. кристаллы. Образует 5 крист. форм. Ниже  $-16.9^\circ\text{C}$  устойчива альфа – форма (при  $-25^\circ\text{C}$  плотн.  $1.71 \text{ г/см}^3$ ). В интервале  $-16.9 - +32.2^\circ\text{C}$  бета-модификация (при  $25^\circ\text{C}$  плотн.  $1.725 \text{ г/см}^3$ ).  $+32.2 - +84.2^\circ\text{C}$  гамма-модификация (при  $40^\circ\text{C}$  плотн.  $1.661 \text{ г/см}^3$ ),  $+84.2 - +125.2^\circ\text{C}$  дельта-модификация (при  $93^\circ\text{C}$  плотн.  $1.666 \text{ г/см}^3$ ),  $+125.2^\circ\text{C}$  до  $t$  пл. эпсилон - модификация (при  $130^\circ\text{C}$  плотн.  $1.594 \text{ г/см}^3$ ).

Устойчивая при обычной температуре бета-модификация не слеживается при влажности менее 0.5%. При нагревании выше  $+32.2^\circ\text{C}$  кристаллы увеличиваются в объеме на 3% и легко крошатся в тонкий порошок, который при выдержке либо охлаждении схватывается подобно цементу. Это наблюдается особенно сильно для влажной АС. Поэтому в промышленную аммиачную селитру, предназначенную для использования в качестве ВВ или удобрений, вводят противослеживающие добавки.  $t$  пл.  $169.6^\circ\text{C}$ . В интервале  $200-260^\circ\text{C}$  разлагается до закиси азота и воды, при дальнейшем нагревании разлагается до азота, кислорода, окислов азота и воды, иногда со взрывом. Плавлению предшествует стадия частичной возгонки, заметно охлаждающая пов-ть горячей смеси, являющаяся причиной медленного горения смесей на основе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и плохой воспламеняемости.

Растворимость в воде  $119 \text{ г/100 г}$  при  $0^\circ\text{C}$ ,  $212 \text{ г/100 г}$  при  $25^\circ\text{C}$ ,  $346 \text{ г/100 г}$  при  $50^\circ\text{C}$ , умеренно растворим в метаноле (14% при  $18.5^\circ\text{C}$ ), хуже – в этаноле, пиридине. Очень гигроскопичен, склонен к слеживанию. Практически невосприимчив к удару, трению, огню. Маловосприимчив к детонации. Жидкий – более восприимчив к удару и детонации. Реагирует с серой, сульфидами, цинком, магнием и др. Считается, что абсолютно чистый нитрат аммония не детонирует и имеет высокую термическую стойкость. Катализаторы разложения: соединения хрома, напр. дихроматы, некоторые соед. меди, ферроцианиды и их комплексы, особенно "берлинская лазурь", а также оксиды переходных металлов.

Скорость детонации в чистом АС  $1500 \text{ м/с}$  при  $1.0 \text{ г/см}^3$ . Фугасность  $180-220 \text{ мл}$ . Энтальпия образования –  $87.27 \text{ ккал/моль}$ . Теплота образования  $-365 \text{ кДж/моль}$ . Теплота взрыва  $1441 \text{ кДж/кг}$ . Объем продуктов взрыва  $980 \text{ мл}$ . Образует эвтектические смеси с другими неорг. нитратами и мочевиной с низкой  $t$  пл. Например сплав  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :мочевина 85:15 имеет  $t$  пл  $75^\circ\text{C}$ , что может быть использовано для изготовления плавких ВВ.

Впервые была описана Глаубером еще в 1659г. С начала 19В иногда использовалась для частичной замены нитрата калия в дымном порохе, с конца 19В как компонент ВВ.

Имеет широчайшее применяется как компонент ВВ пром. и воен. назначения (аммониты, амматолы и др.), а также как дешевый окислитель в ракетных топливах и газогенерирующих составах. При изготовлении зарядов АСВВ и твердых ракетных топлив необходимо учитывать возможность фазовых переходов при изменении температуры. Добавка солей калия предотвращает эти переходы (напр. около 10% нитрата калия или 3-5% калия динитрамида). В больших количествах применяется как удобрение, такая аммиачная селитра содержит спец. добавки, препятствующие слеживанию.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 2 – Pergamon Press. Oxford. 1965- P. 450
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960. A311-A340.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p15
4. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
5. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 797.
6. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 281
7. G. Santhosh,1 S. Venkatachalam,2 K. Krishnan, and K.N. Ninan. THE PHASE STABILIZATION OF AMMONIUM NITRATE BY POTASSIUM DINITRAMIDE – A DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRIC STUDY – Proc. of 8th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2005.

### 8.2 Нитрат гуанидина $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}\cdot\text{HNO}_3$

Бесцв. кристаллы. Растворимость в воде  $15 \text{ г/100 г}$  при  $20^\circ\text{C}$ ,  $47 \text{ г/100 г}$  при  $55^\circ\text{C}$ ,  $128 \text{ г/100 г}$  при  $90^\circ\text{C}$ , растворим в горячем спирте и ацетоне. Практически невосприимчив к удару, маловосприимчив к детонации.  $t$  пл.  $215^\circ\text{C}$ .  $t$  разл.  $315^\circ\text{C}$ . Энтальпия образования  $-93 \text{ ккал/моль}$ . Теплота образования –  $726.1 \text{ ккал/кг}$ . Скорость детонации  $3760 \text{ м/с}$  при  $1.0 \text{ г/см}^3$ . Плотность  $1.436 \text{ г/см}^3$ . Насыпная –  $0.61-0.65 \text{ г/см}^3$ . Фугасность  $140 \text{ мл}$  (по др. данным  $240 \text{ мл}$ ). Объем продуктов взрыва  $1083 \text{ л/кг}$ . Теплота взрыва  $1.87 \text{ МДж/кг}$ . Применяется как добавка к спец. бездымным порохам, пром. ВВ в смеси с нитратом аммония, а также в пиротехнике как компонент газогенерирующих составов. Сырье для получения нитрогуанидина. Катализаторы разложения:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  и др.

Соли гуанидина обычно получают осторожным сплавлением 10% избытка соотв. аммониевых солей с мочевиной в прис. силикагеля при 150-190°C, лучше под атм.  $\text{NH}_3$  или с цианамидом (дицианамидом) при 150-160°C:  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2(\text{NH}_2)_2\text{CO} = (\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}\cdot\text{HNO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ . Процесс экзотермичен и взрывоопасен, поэтому разработан способ получения нитрата гуанидина взаимодействием цианамид кальция с нитратом аммония при 95°C. Гуанидин  $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$  – бесцв. расплывающееся на воздухе в-во. **t** пл. 50°C Сильная щелочь; на коже вызывает ожоги. Получают напр. взаимодействием аммиака и цианамид  $\text{NH}_2\text{CN}$ .

1) Получение из дициандиамида:

В масляную баню, нагретую до 160°C помещают жаропрочный стакан на 1л, содержащий 210г дициандиамида и 440г нитрата аммония, после 2ч выдержки смесь охлаждают до комнатной температуры. После чего растворяют в мин кол-ве кипятка, фильтруют, фильтрат объединяют и упаривают.

2) Получение из нитрата аммония и мочевины:

В реактор внесли 500кг мочевины, 830кг нитрата аммония и 200кг силикагеля. Смесь нагрели до температуры 180-195°C. Через 2-3 часа выход нитрата гуанидина достиг 90-94%.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 2 – Pergamon Press. Oxford. 1965- P. 466
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 6 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1974. G150.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p156
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 69.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 282
6. US2464247
7. US4535185

### 8.3 Нитрат мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HNO}_3$

Бесцв. кристаллы. Труднорастворим в холодной воде. Гигроскопичен. Растворим в спирте. Практически невосприимчив к удару и огню, но более восприимчив к детонации, по сравнению с АС или нитратом гуанидина. В присутствии влаги медленно разлагается. Водные растворы имеют сильноокислую реакцию, корродирует металлы. При повышенной температуре разлагается с выделением  $\text{HNO}_3$ . **t** пл. ок. 163°C с разл. Скорость детонации 3400м/с при 0.85 г/см<sup>3</sup> и 4700м/с при 1.2 г/см<sup>3</sup> для соответственно 30 мм бумажного и стального корпуса, инициировалась с помощью 1.5г. г.р. По другим данным 5080м/с при 1.2 г/см<sup>3</sup>. Плотность 1.65 г/см<sup>3</sup> (прессованный при давлении 3000кг/см<sup>2</sup>). Насыпная – 0.6 г/см<sup>3</sup>. Фугасность ок. 265 мл. Объем продуктов взрыва 896л/кг. Теплота образования -96.3ккал/моль. Энтальпия образования - 1093ккал/кг. Теплота взрыва 2.46МДж/кг. Слабоспрессованная смесь с аммиачной селитрой 50:50 хорошо восприимчива к детонации, способна детонировать от детонатора №6, раньше применялась в качестве пром. ВВ. Получают сливанием р-ра мочевины и азотной к-ты, кристаллы отфильтровывают и для удаления остатков влаги промывают ацетоном или спиртом.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 2 – Pergamon Press. Oxford. 1965- P. 469
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 10 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1983. U102.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p364
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 62.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 284

### 8.4 Динитрат этилендиамина, этилендиаминдинитрат, PH-salz, EDDN, DIAMIN $(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\cdot 2\text{HNO}_3$

Бесцв. кристаллы. Хорошо растворим в воде и гигроскопичен. Маловосприимчив к удару (50% взрывов для груза 10кг и высоты 2.5м) и трению. **t** пл. 185-187°C. Разлагается с выделением окислов азота при 270°C. **t** всп. 370-400°C. Теплота образования -807.4ккал/кг. Энтальпия образования -839.2ккал/кг. Теплота взрыва 3.09МДж/кг. Скорость детонации 6915м/с при 1.50 г/см<sup>3</sup> Плотность 1.577 г/см<sup>3</sup>. (По др. данным 1.595г/см<sup>3</sup>) Бризантность 96% от тротила (песочная проба). Восприимчивость к детонации 50г ЭДДН при плотн. 1.23, запрессованного в бумажный цилиндр диаметром 30мм, требует для детонации заряд 2г гремучей ртути. Фугасность 345 мл. Объем продуктов взрыва 945.5 л/кг. Мощность в баллистической мортире 114% от тротила. Используется в эвтектических литьевых смесях с нитратами аммония и калия. Напр. Смесь ЕАК состоит из нитрата аммония –46%, этилендиаминдинитрата –46%, нитрата калия –8% и имеет скорость детонации до 7500 м/с, критический диаметр детонации 40 мм. Смесь маловосприимчива к

удару, трению, огню, детонации (Не детонирует от детонатора №8), восприимчивость к детонации может быть повышена добавлением 1-2% стеклянных микросфер. Может заменять тротил в крупных боеприпасах. Похожая эвтектическая смесь состоит из нитрата аммония –39%, этилендиаминдинитрата –46%, нитрогуанидин – 8%, нитрат калия –7% плавится при 98°C, затвердевает при 81°C. Скорость детонации может достигать 8020м/с при 1.64 г/см<sup>3</sup>(литой). Литьевая эвтектика 50:50 этилендиамин динитрат:нитрат аммония имеет скорость детонации 5990 м/с при 1.62 г/см<sup>3</sup>. Т пл. 100°C. По характеристикам аналогична амматолу 50/50 и может применяться для тех же целей.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 2 – Pergamon Press. Oxford. 1965- P. 470
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 6 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1974. E236-E237.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p125
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 148.

### 8.5 Нитрат метиламина $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$

Бесцв. кристаллы. Растворим в воде. Очень гигроскопичен (как нитрат аммония или даже выше). Маловосприимчив к удару, но хорошо восприимчив к детонации. Теплота образования -862ккал/кг. Энтальпия образования -896 ккал/кг. **t** пл.109-111°C. **t** начала интенсивного разложения 195°C. Скорость детонации 3280м/с при 1.1 г/см<sup>3</sup> (заряд в трубе диаметром 30 мм) и 6100м/с при 1.2 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 325 мл. Теплота взрыва 3.61МДж/кг.(887ккал/кг), по другим данным 2.698 кДж/кг. Объем продуктов взрыва 1027л/кг. С неорг. нитратами обр. легкоплавкие эвтектические смеси, напр 67% метиламиннитрата и 33% нитрата аммония имеют **t** пл. 55,5°C. Применяется как компонент водонаполненных аммиачноселитренных ВВ. Выше 1.3 г/см<sup>3</sup> теряет способность детонировать. Плотность 1.422 г/см<sup>3</sup>. Получают нейтрализацией метиламина азотной к-той. И по реакции  $2\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3 \Rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3 + \text{HCOOH}$  в присутствии формиата натрия при **t** до 95°C. Однако конверсия обычно не превышает 40%. Охлажденную смесь нитрата метиламина и аммиачной селитры используют непосредственно для изготовления водонаполненных ВВ.

#### Перхлорат метиламина

**t** пл. 210°C. Гигроскопичен. Чувствителен к удару. Является мощным и чувствительным ВВ. Скорость детонации 7540м/с при 1.68 г/см<sup>3</sup>(литой).

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 2 – Pergamon Press. Oxford. 1965- P. 465
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 8 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1978. M96.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p214
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 66,71.
5. FR815880

### 8.6 Перхлорат аммония, ПХА $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

Бесцв. кристаллы. Растворимость в воде 10.9 г /100 г при 0°C, 24.9 г /100 г при 25°C, 48.5 г /100 г при 107°C (**t** кип р-ра), умеренно растворим в горячем ацетоне, метаноле, этаноле, пиридине. Восприимчивость к удару чистого ПХА на уровне тротила. В присутствии горючих веществ чувствительность к удару заметно повышается. **t** начала разл. ок. 150°C. **t** быстр. разл. 350-370°C (без плавления). Плотность 1.952 г/см<sup>3</sup>. Выше 240С существует кубическая форма с плотностью 1.76г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации 2500м/с при 1.17 г/см<sup>3</sup> Теплота взрыва ок. 1.97МДж/кг (вода- жидкость). Энтальпия образования -295кДж/моль. Теплота образования -576.5ккал/кг. Фугасность 195-220 мл. Объем продуктов взрыва 810мл. Токсичен, способен проникать через неповрежденную кожу.

Применяется как окислитель в смесевых ракетных топливах, пиротехнических составах перхлоратных и водонаполненных ВВ. Катализаторы разложения: оксиды переходных металлов, гл. обр. марганца и железа, хромит меди, производные ферроцена, ацетат железа. Можно получить сливанием насыщенных р-ров перхлората натрия и нитрата аммония или нейтрализацией разбавленной хлорной к-ты аммиаком.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 2 – Pergamon Press. Oxford. 1965- P. 477
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 8 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1978. P145.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p17
4. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)

5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 351

### 8.7 Перхлорат гуанидина ( $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}\cdot\text{NClO}_4$ )

Бесцв. кристаллы. Растворим в воде. Негигроскопичен, хим. стоек. Чувствителен к удару намного более чем ТНФ, по мощности близок к тетрилу. Чувствителен к огню.  $t$  пл. 248°C. Теплота образования -440.1ккал/кг. Энтальпия образования -466.1ккал/кг. Выше 300°C может разлагаться со взрывом. Плотность 1.743 г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации 6000м/с при 1.15 г/см<sup>3</sup>, 7150м/с при 1.67 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 400 мл. Применяется как окислитель в ракетных топливах, ВВ и порохах.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 2 – Pergamon Press. Oxford. 1965- P. 485
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 6 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1974. G152.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p157
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 72.

### 8.8 Аммония динитрамид, аммониевая соль динитразовой к-ты, АДНА, ADN, SR-12 $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$

Бесцв. гигроскопичные кристаллы. Хорошо растворим в воде, спиртах, ацетоне, ацетонитриле, ДМФА и т.п. Нерастворим в бензоле и эфире. Может разлагаться под воздействием света. Чувств. к удару 31 см для груза 2 кг (кристаллич. порошок), микрогранулы –59 см для груза 2кг и 50% вероятности. Мало чувствителен к трению.  $t$  пл. 92°C, при нагревании до 130-135 °С возможно самоускорение разложения и взрыв. В качестве стабилизаторов термического разложения исп. уротропин или производные пиримидина и триазина. Образует легкоплавкую эвтектику с нитратом аммония ( $t$  пл. 55°C при 20% содержании нитрата аммония). Не совместим с изоцианатами (что делает невозможным использование со многими связующими, например с полиуретанами)  $t$  всп. ок 160°C. Теплота образования -148 ккал/моль (по другим данным -260ккал/кг). Энтальпия образования -289ккал/кг. Теплота взрыва 2668кДж/кг. Плотность 1.84г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации 5260м/с при 1.658 г/см<sup>3</sup> (заряд в трубе диаметром 40 мм) и 5013м/с при 1.568 г/см<sup>3</sup> (заряд в трубе диаметром 25 мм). Может перерабатываться литьем (литой имеет плотность 1.54 г/см<sup>3</sup>, литой в вакууме - 1.67 г/см<sup>3</sup>). Критический диаметр для спрессованного АДН 10-25мм. Объем продуктов взрыва 1084л/кг. Впервые был получен в СССР в 1971г, после чего независимо был получен в США в 1991г. Применяется как эффективный окислитель для твердых ракетных топлив, также предложен как компонент ВВ для подводного применения. В России производится в промышленном масштабе. Может быть получен:

1) нитрованием пентоксидом азота аммониевых солей этилнитроуретана в инертных растворителях, полученный динитрамид обрабатывают аммиаком 2) Нитрование солей сульфаминовой кислоты 3) нитрованием аммониевой соли нитромочевины в ацетонитриле и дихлорэтано фтороборатом нитрония или пентоксидом азота. Смесь сгущают на вакуум фильтре и перекристаллизовывают из хлороформа или дихлорметана. 4) обработка аммиаком динитрамин  $\text{RN}(\text{NO}_2)_2$  5) Нитрование нитрамида нитрующей смесью. Первые 2 метода имеют промышленное значение.

Калия динитрамид используется гл. обр как добавка к некоторым ТРТ, содержащих нитрат аммония, способная предотвращать его фазовые переходы. (такая добавка увеличивает сроки хранения топлив в 10-15 раз).

Литература:

1. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p14
2. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 9
3. Energetic Materials. Particle Processing and Characterization. Edited by U.Teipel. Wiley-VCH 2005 p.17.
4. US5659080
5. US5254324
6. US5976483
7. US6787119
8. Svante Karlsson and Dr. Henric Ostmark SENSITIVITY AND PERFORMANCE CHARACTERIZATION OF AMMONIUM DINITRAMIDE (ADN), in Proc. 11th Symp. (Int.) on Detonation, 1998.
9. О.А.Лукьянов, В.А.Тартаковский. Химия динитрамида и его солей. Российский химический журнал. Том XLI (1997). №2. с 5.

### 8.9 Гидразиннитроформат, HNF $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{NO}_2)_2$

Золотисто-желтые кристаллы.  $t$  пл. 124°C.  $t$  всп. 165°C. теплота взрыва 5.04МДж/кг. Хим. и термическая стабильность в большой степени зависит от чистоты продукта. Теплота образования -72 кДж/моль.

Плотность 1.872 г/см<sup>3</sup>. Чувствительность к удару 14-36Н, к трению 2-5 Нм (гексоген 120 и 7.5 соотв.) LD<sub>50</sub> = 124 мг/кг. Может быть получен смешением раствора нитроформа и гидразингидрата. Предложен как окислитель в ТРТ, потенциально более эффективный чем ADN, обладает значительными взрывчатыми свойствами. В Нидерландах имеется опытное пр-во.

Литература:

Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 7 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1978. M80.

### 8.10 Триаминогуанидиннитрат, TAGN H<sub>2</sub>N-N=C(NHNNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>•HNO<sub>3</sub>

Бесцв. кристаллы. Умеренно растворим в холодной воде (1.47г на 100г воды при 0°C, 4.5г на 100г воды при 25°C, 22г на 100г воды при 65°C). Маловосприимчив к удару. **t** пл.216°C с разл. **t** всп 260°C. Скорость детонации 5350м/с при 1.0 г/см<sup>3</sup> и 7930м/с при 1.46 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 350 мл. Бризантность по песочной пробе 34.9г песка. Теплота образования +11.71 ккал/моль. Теплота взрыва 3492кДж/кг. Объем продуктов взрыва 1206л/кг. Плотность 1.5 г/см<sup>3</sup>. Получают взаимодействием нитрата гуанидина с 3 мя молями гидразин-гидрата в течение 4 часов при 100°C. Применяется для изготовления газогенерирующих составов и специальных низкотемпературных порохов, предназначенных для использования в скорострельном оружии.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 9 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1980. T28-T29.
2. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p343

### 8.11 Нитрат гидразина N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>•HNO<sub>3</sub>

Нитрат гидразина образует 2 формы – альфа и бета, гигроскопичен. раств в воде (при 20°C –76.6 г/100 г воды) имеет **t** пл. 70.7°C, возгоняется при 140°C. Разлагается до 300°C (со вспышкой). Теплота образования -586.4ккал/кг. Энтальпия образования -620.7 ккал/кг. скорость детонации 5640 м/с при 1.25 г/см<sup>3</sup> –в 30 мм трубе. 8510 м/с при 1.59 г/см<sup>3</sup> (прессованный заряд диаметром 6.3см). Плотн. 1.68 г/см<sup>3</sup>. Чувствительность к удару близка к чувствительности гексогена. Фугасность 408мл. Теплота взрыва 3.735 МДж/кг. Объем продуктов взрыва 1001л/кг. Несовместим с некоторыми металлами (медь, цинк и т.п.). Добавка 5-10% к нитрату аммония сильно повышает восприимчивость к детонации, что может быть использовано для сенсбилизации АСВВ.

#### Перхлорат гидразина

имеет **t** пл. 142.4°C. Разлагается при 150-220°C. **t** всп. 272°C. Теплота образования -291ккал/кг. Энтальпия образования -42.9 ккал/моль. Плотн. 1.939 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 362мл. Объем продуктов взрыва 864л/кг. Теплота взрыва 3.74 МДж/кг, по др. данным 3.03МДж/кг. Более чувствителен к удару чем ТЭН. С водой образует менее чувствительный гемигидрат **t** пл. 85°C.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 2 – Pergamon Press. Oxford. 1965- P. 464, 483.
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 7 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1975. H196-H200, H200-H201.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p181,182
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 800.

## Смесевые взрывчатые вещества

### 9.0 Смесевые ВВ для военного применения:

#### 9.1 Литьевые взрывчатые смеси на основе тротила и других плавких ВВ.

Взрывчатые смеси на основе гл. обр. тротила, заряды из которых готовятся заливкой непосредственно в боеприпас. Тротил (тринитротолуол) – основное массово выпускаемое ВВ плавится при 80-81°C, что позволяет удобно, технологично и безопасно готовить смеси на его основе заливкой. При этом вещества, которые используются вместе с тротилом могут быть как взаимно растворимыми в тротиле (Тринитроксилол), так и практически нерастворимыми и образовывать суспензию в расплаве тротила, затвердевающую при охлаждении (Гексоген, алюминий, аммиачная селитра). Использование мощных, но в тоже время чувствительных ВВ типа гексогена в виде смеси с расплавом тротила позволяет значительно повысить мощность смеси, по сравнению с чистым тротилом при сохранении удовлетворительной чувствительности к механическим воздействиям. Технологически обычно это осуществляется следующим образом: При перемешивании в расплавленный тротил добавляют увлажненное ВВ, смесь нагревают острым паром и перемешивают до испарения воды и осуществления полного смачивания расплавом

тротила твердых компонентов. При охлаждении смеси происходит кристаллизация и затвердевание тротила. При этом для обеспечения лучшего качества отливки (плотности, меньшего размера кристаллов и т.д.) в смесь добавляют в небольшом количестве модификаторы – гексанитростильбен, тринитроксилон и т.д. Литьевые свойства смесевых ВВ зависят от концентрации твердой фазы, природы компонентов, размеров, фракционного состава, формы и плотности упаковки частиц, а также от межфазной энергии на границе раздела твердой и жидкой фаз.

Различают:

1. **Свободную заливку** – Заполнение боеприпасов расплавом ВВ с обеспечением свободного выхода воздуха из камеры боеприпаса без приложения к расплаву доп. воздействий.
2. **Вибрационную заливку** – Заполнение камер боеприпасов при воздействии на ВВ вибраций. В случае создания при этом вакуума в корпусе боеприпаса и/или в аппарате приготовления, процесс называют вакуум-вибрационной заливкой. При этом за счет вибрации и вакуума удается достичь больших плотностей заряда и лучшей однородности, т.к. твердые частицы не оседают и не образуются пузырьки газа.
3. **Кусковой способ заливки** – способ заливки, при котором часть расплавленного материала заменяют на заранее приготовленные куски того же материала (ВВ) или другого ВВ. Осуществление кускового способа с вакуумированием межкускового пространства называется вакуум-кусковой заливкой.

При этом заливка боеприпасов может осуществляться за один прием (одноразовая заливка), за 2 и более приемов (многократная заливка). Заполнение корпусов боеприпасов за несколько приемов тонкими слоями (до 20мм) с затвердеванием каждого предыдущего слоя называют послойной заливкой.

Отверждение расплава тротила и составов на его основе происходит с уменьшением объема (усадка). Для улучшения структуры литевых смесей на основе тротила используют добавку гексанитростильбена. При хранении литевых смесей на основе технического тротила часто происходит «**экссудация**» - выделение легкоплавких примесей динитро- и моноснитротолуолов, которое может приводить к деформации заряда. Для предотвращения экссудации вводят спец. полимерные добавки – например поливинилнитрат.

- 1) Смесей **ТГ, Гексатол, Hexolite, Hexotol, Cyclotol** и т.д.– мех. или литьевые смеси гексогена (в т.ч. флегматизированного) и тротила. Используемая в США «**composition B**» состоит из: гексоген – 59.5%, тротил – 39.5%, церезин или воск - 1%. Скорость детонации 7920 м/с, при 1.72 г/см<sup>3</sup>. Бризантность 112-121% от тротила. Фугасность 131% от тротила. Импульс в баллистической mortarе 134% тротила. Термостойкость 0.051мл газа с 0.25г за 22ч при 120°С. 0.05-0.16мл с 1г за 48ч. Чувствительность к удару (12 tool 2.5кг) H50=49-85см. Теплота взрыва 5.02МДж/кг.

Литьевые смеси гексогена и тротила впервые были разработаны немцами и англичанами непосредственно перед 2 мир. войной. Некоторые содержат в своем составе специальные сорта воска. Имеют цвет от желтого до желто-коричневого. После 2 мир. войны были разработаны специальные малочувствительные смеси «В» с большим количеством воска и с добавками полимеров.

Состав **В-3** идентичен по составу **В-2 (ТГ 40/60)**, но не заливается в боеприпасы, а изготавливается заранее в виде брусков. Состав **В-4** состоит из 60% гексогена, 39.5% тротила, остальное – силикат кальция. Применяющаяся в отечественных боеприпасах смесь **ТГ-50** состоит из 50% тротила и 50% гексогена. Композиции «**Cyclotol**», в отличие от «**В**» содержат больше гексогена и для обеспечения текучести при заливки смеси с большим кол-вом наполнителя изготавливаются из гексогена двух фракций.

**Cyclotol 75/25** Скорость детонации 8300 м/с, при 1.76 г/см<sup>3</sup>. Термостойкость 0.014-0.04мл газа с 0.25г за 22ч при 120°С. 0.25-0.94мл с 1г за 48ч. Давление на фронте детонационной волны 31.6ГПа. Чувствительность к удару (12 tool 2.5кг) H50=47см. Отечественный аналог – **ТГ-24**.

Смеси тротил-гексоген широко используются в разл. боеприпасах;кумулятивных зарядах, минах в промежуточных детонаторах для военного и промышленного применения и т.п.

**Табл. 24 Характеристики смесей Тротил/гексоген**

% ТНТ	Ск. дет-ции* м/с	Чувств. к удару кгм/см <sup>2</sup>	Фугасность мл.
0	6590	0.22	480
10	6710	0.16	465
20	6620	0.21	445
30	6460	0.42	410
40	6335	0.95**	390
50	6260	2.40	365

<b>60</b>	<b>6035</b>	<b>2.50***</b>	<b>345</b>
<b>70</b>	<b>5770</b>	<b>2.60</b>	<b>315</b>
<b>80</b>	<b>5570</b>	<b>2.80</b>	<b>310</b>
<b>90</b>	<b>5260</b>	<b>3.35</b>	<b>300</b>
<b>100</b>	<b>5230</b>	<b>4.10</b>	<b>290</b>

\*- заряд при 1.04 г/см<sup>3</sup>

\*\* - приблизительно как у тетрила

\*\*\* - приблизительно как у ТНФ

В морских и бризантно-фугасных боеприпасах используются смеси тротил-гексоген, содержащие алюминий (смеси **ТГА, МС, Hexotonal, НВХ, torpex** и т.д.).

**2) Н-6** гексоген –45%, тротил –30%, алюминий –20%, композиция D-2 (74% парафин, 14% НЦ, 2% лецитин) -5%, хлористый кальций (сверх 100%) –0.5%. Скорость детонации 7191 м/с при плотности снаряжения 1.71 г/см<sup>3</sup>. Объем продуктов взрыва 733л/кг. Бризантность по песочной пробе 49.5г песка (тротил – 48г) Мощность в баллистической мортире – 135% от тротила.

Композиции **НВХ** (флегматизированный торпекс) – были разработаны в период 2 мир. войны.

**НВХ-1:** гексоген -40%, тротил –38%, алюминий –17%, D-2 воск -5% Скорость детонации 7224 м/с при плотности снаряжения 1.69-1.70 г/см<sup>3</sup>.

**НВХ-3:** гексоген -31%, тротил –29%, алюминий –35%, D-2 воск -5% Скорость детонации 6930 м/с при плотности снаряжения 1.81-1.84 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 6.78МДж/кг.

**Torpex-2** Гексоген -42%, тротил –40%, алюминий –18% Бризантность 132-160% от тротила (песочная проба). Скорость детонации 7660 м/с при 1.8г/см<sup>3</sup>. Фугасность 140-166% от тротила. Использовался в торпедах.

**ТГАФ-5М** (СССР): гексоген -59%, тротил –19%, алюминий –17%, церезин -5% Скорость детонации 7700 м/с при плотности снаряжения 1.75 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 6.28МДж/кг. Термостойкость 1ч при 200°С. Разработан в 40-50х годах, использовался в разл. армейских боеприпасах. Его аналог – смесь МС использовалась на флоте.

**МС-2 (ФС, морская смесь)** (СССР) тротил –21%, алюминий –27%, церезин -5.2%, остальное – гексоген. (Скорость детонации 7200 м/с, при плотности снаряжения 1.75 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 7.2МДж/кг.

**НТА-3** (США) октоген –49%, тротил –29%, алюминий -22%. Объем продуктов взрыва – 680л/кг. Скорость детонации 7866 м/с, при плотности снаряжения 1.90 г/см<sup>3</sup> (литой, заряд без оболочки диаметром 1 дюйм). Пригоден для заливки в снаряды и бомбы.

**ТОКАФ** (СССР): октоген -60%, тротил –18%, алюминий –17%, церезин -5% Скорость детонации 7860 м/с, при плотности снаряжения 1.75 г/см<sup>3</sup> теплота взрыва 6.53МДж/кг. Термостойкость 1ч при 200°С. Разработан в 60х годах, использовался в разл. армейских боеприпасах.

**Табл. 25 Характеристики литьевых смесей ТГ и ТГА.**

ВВ	Темп-ра заливки °С	Плотн. г/см <sup>3</sup>	Ск. Дет. м/с	Бриз. Каст мм	Фугасность Мл	Чувств. к Удару см**
ТГ90/10	82	1.52	7070	4.4	316	24
ТГ80/20	82	1.63	7210	4.5	320	12
ТГ70/30	82	1.64	7420	4.7	353	8
ТГ60/40	82	1.67	7510	4.9	357	10
ТГ50/50	-	1.70	7570	5.1	368	12
ТГ40/60	-	1.70	7670	5.2	388	8
ТГА70/15/15	85	1.72	6960	4.5	-	24
ТГА50/25/25	85	1.85	7680	4.9	397	24
ТГА50/20/30	85	1.80	7400	4.7	-	24
ТГА40/45/15*	90	1.79	7500	5.3	478	24

\*- Известен как TORPEX

\*\* - груз 10 кг.

**3) Октол** – смесь тротила (обычно 20-30%) и октогена. Более поздние модификации содержали небольшое кол-во полимеров для увеличения прочности и предотвращения экссудации. В США наиболее часто применялся октол 75/25 (**Октол тип I**) и 70/30 (**Октол тип II**). Для Октола 77/23 скорость детонации 8540м/с. при плотн. 1.80 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 4.89МДж/кг. Октол используется гл. образом в кумулятивных зарядах. Заметно (до 20%) превосходит ТГ по взрывчатым характеристикам. Отечественный аналог – смесь **ТОК-30** (Октоген – 70%, тротил – 30%) Скорость детонации 8250м/с при плотн. 1.77 г/см<sup>3</sup>.

**4) Пентолит (пентритол)** – литьевая смесь ТЭНа (обычно 50%) и тротила. **t** пл. 76.4°C. Чувствительность к удару для груза 10 кг (H=25 см) -44%. Скорость детонации пентолита 50 - 7450 м/с. Плотность 1.63-1.67 г/см<sup>3</sup>. Крит. диаметр детонации 6.7мм при 1.65 г/см<sup>3</sup>. Объем продуктов взрыва 35.5 моль/кг. Бризантность 123% от тротила (песочная проба). Следует отметить, что пентолит не рекомендуется длительно хранить, т.к. за несколько лет он претерпевает некоторые структурные и химические изменения, например повышается кислотность, в связи с этим литьевые смеси с гексогеном выглядят предпочтительнее. Использовался во время 2 мир. войны гл. обр. в промежуточных детонаторах, а также в боеприпасах (в т.ч. кумулятивных), детонирующем шнуре и т.п. Для прессования и дет. шнуров получают взаимодействием водной эмульсии расплавленного тротила с увлажненным ТЭН-ом, либо соосаждением ТЭНа и тротила из ацетона. Пентолит ВДТ – изготовленный без перекристаллизации ТЭН-а сырца при помощи измельчения кристаллов ТЭН-а с водой более дешев и используется для снаряжения детонирующих шнуров (Патент RU2156232). При введении ТЭН-а в пределах естественной растворимости в тротиле 7-14% удается обеспечить восприимчивость литого тротила к первичным средствам инициирования без значительного увеличения чувствительности к механическим воздействиям.

**Табл. 26** Характеристики смесей тротил/ТЭН

% ТНТ	Ск. дет-ции* м/с	Ск.дет-ции** м/с	Чувств. к удару кгм/см <sup>2</sup>	Фугасность мл.
<b>0</b>	<b>6005</b>	<b>5200</b>	<b>0.20</b>	<b>515</b>
<b>10</b>	<b>5870</b>	<b>5000</b>	<b>0.15</b>	<b>480</b>
<b>20</b>	<b>5785</b>	<b>4790</b>	<b>0.22</b>	<b>440</b>
<b>30</b>	<b>5675</b>	<b>4600</b>	<b>0.42</b>	<b>425</b>
<b>40</b>	<b>5510</b>	<b>4550</b>	<b>0.80</b>	<b>390</b>
<b>50</b>	<b>5490</b>	<b>4850</b>	<b>0.99***</b>	<b>370</b>
<b>60</b>	<b>5385</b>	<b>4400</b>	<b>1.25</b>	<b>350</b>
<b>70</b>	<b>5345</b>	<b>4100</b>	<b>1.60</b>	<b>340</b>
<b>80</b>	<b>5260</b>	<b>3720</b>	<b>1.65</b>	<b>315</b>
<b>90</b>	<b>5050</b>	<b>3650</b>	<b>1.75</b>	<b>295</b>
<b>100</b>	<b>4865</b>	<b>-----</b>	<b>4.10</b>	<b>290</b>

\*- заряд при 1.04 г/см<sup>3</sup> диаметром 30 мм.

\*\* - заряд при 1.0 г/см<sup>3</sup> диаметром 8 мм.

\*\*\* - приблизительно как у тетрила.

**5) Алюмотол (Воен. - Тритонал)** – Литьевая смесь тротила и порошка алюминия (обычно 15-20%). Обладает высокой водоустойчивостью. Теплота взрыва 5.3-5.6 МДж/кг, скорость детонации 4000м/с при плотн. 1.0 г/см<sup>3</sup>. При добавлении воды – до 6000м/с при плотн. 1.35 г/см<sup>3</sup>. Мощность взорванного под водой выше чем на воздухе т.к. вода участвует в окислении алюминия, поэтому в промышленности чаще всего алюмотол применяют в водонаполненном состоянии. Применяются для взрывных работ, иногда – для снаряжения фугасных боеприпасов. Не восприимчив к КД №8. Алюмотол 90:10 имеет температуру заливки 85°C. Скорость детонации 6590м/с. Плотность 1.65г/см<sup>3</sup>. Бризантность по Касту 4.4мм. Фугасность 416мл. Бризантность 111-114% от тротила (песочная проба). Теплота взрыва 5.0 МДж/кг. Чувствительность к удару 12см для груза 10кг. Тритонал (80/20) плотн. литого 1.71-1.78 г/см<sup>3</sup>. Мин заряд азида свинца – 0.3г. Мощность в баллистической mortире 124% от тротила. Песочная проба 100% от тротила. Скорость детонации литого ок. 6500 м/с.

**6) Сплав Тетритол-гексоген.** Литьевая смесь гексоген –71.9%, тротил –16.4%, тетрил -11.7%. Использовалась в бронебойных снарядах во время 2 мир. войны.

- 7) Hexamite** Тротил – 60%, гексанитродифениламин – 24%, алюминий – 16%. Бризантность по песочной пробе 116% от тротила. Скорость детонации 6900 м/с, при плотности снаряжения 1.72 г/см<sup>3</sup>. Мощность в баллистической mortarе 130% от тротила. Применялся в минах и торпедах.
- 8) Amatex** Гексоген – 20.6%, тротил – 39.4%, нитрат аммония, стабилизированный нитратом калия – 40%. Скорость детонации 6728м/с при 1.636 г/см<sup>3</sup> (Заряд 101.6мм) – ВВ для массового применения. Крит диаметр 17мм.
- 9) Баротол** - Литьевая смесь тротила и нитрата бария (обычно 10-20%, в других вариантах до 73%). Негигроскопичен, и, в отличие от аммотолов не корродирует металлы. К удару и детонации более чувствителен чем чистый тротил. По взрывчатым характеристикам идентичен аммотолам (объемная эффективность). Наиболее часто применявшийся баротол 33/67 имеет: Бризантность по песочной пробе 26.8г (тротил 48г). Плотность 2.55г/см<sup>3</sup>. Чувствительность к удару 35см, (тротил 90-100см) для груза 2 кг. По другим данным 11 дюймов против 14 для тротила. Применялся во время 2 мир войны и несколько позже англичанами и американцами для заливки снарядов.
- Баронал** – литьевая смесь 50% нитрата бария, 35% тротила, 15% алюминия для заливки торпед во время 2 мир войны. Использовалась американцами. Бризантность по песочной пробе 39.8г (тротил 48г). Скорость детонации 5450м/с. Плотность 2.27-2.32г/см<sup>3</sup>. Чувствительность к удару 30см, (тротил 90-100см) для груза 2 кг. По другим данным 12 дюймов против 14 для тротила.
- 10) Эднатолы (EDNATOLS)** – литьевые смеси этилендинитрамина и тротила, применялись эднатолы состава 60/40, 55/45 и 50/50. Для смеси 55/45 бризантность по песочной пробе и по PDT 112% от тротила. Мин инициирующий заряд 0.22-0.23г гремучей ртути. Фугасность 120% от тротила. Скорость детонации 7340м/с для 1 дюймового литого заряда (1.62 г/см<sup>3</sup>). Изготавливается медленным внесением влажного ЭДНА в нагретый до 105°С тротил. После испарения влаги смесь заливали в боеприпасы. Применялся американцами во время 2 мир. войны. Во влажном состоянии реагирует с черными металлами, латунью, медью, алюминиевыми сплавами, не реагирует с нержавеющей сталью. Известен также алюминизированный эднатол состава 40% ЭДНА, 20% тротил и 20% алюминий.
- 11) Аммотолы** – литьевые смеси тротила и аммиачной селитры см. аммониты.
- 12)** Гексоген и октогенсодержащие сплавы на основе тринитроэтилтринитробутирата, модифицированного 4% динитронафталина (Т пл. 82-84°С) или 9,10-диоксиантрацена – составы типа ДОГА, ДОГ, ДООк.
- 13)** Литьевые ВВ на основе динитроанизола (DNAN).  
В последние десятилетия в связи с началом перехода на боеприпасы пониженной уязвимости, со времен 2 мир. войны опять проявляется интерес к литьевым смесям на основе 2,4-динитроанизола, которые не применялись со времен 2 мир. войны. Эти смеси менее чувствительны чем смеси на основе тротила, но обладают меньшей плотностью и мощностью. Сам по себе динитроанизол имеет слишком высокую температуру плавления (94.5°С Плотность 1.336г/см<sup>3</sup>), поэтому его используют с добавкой N-метил-4-нитроанилина.
- 1) PAX-21 : Гексоген - 36%, динитроанизол – 34%, ПХА - 30%, N-метил-4-нитроанилин – 1% (сверх 100%). ВВ для снаряжения 60мм мин для миномета.
- 2) ARX-4027: Гексоген - 60%, динитроанизол – 39.75%, N-метил-4-нитроанилин – 0.25%. Скорость детонации 7360м/с, давление детонации 22ГПа.

#### Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 247
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 2,3,8,9 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1962, 1966, 1978, 1980. C83-C84, C477-C484, O6-O17, P133-P136, T396-T398.
3. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)

4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 65, 87
5. US6562159
6. US4985093
7. US4376083
8. RU2279418
9. RU2071957
10. A. Popolato and others. Some properties of Amatex/20K LLNL, Livermore, CA LA-6243-MS (1976)
11. SCOTT FALUOTICO, PAUL BETTS. DEVELOPMENT OF A PAX-21 LOADING PROCESS FOR THE 60MM M720E1 HE MORTAR PROJECTILE. Proc. of Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium 2000. Texas.
12. Phil J. Davies and Arthur Provatas Characterisation of 2,4-Dinitroanisole: An Ingredient for use in Low Sensitivity Melt Cast Formulations. DSTO-TR-1904.
13. RU2156232
14. RU2247699

## 9.2 Смеси мощных бризантных ВВ с флегматизатором.

Мощные бризантные ВВ типа гексогена, ТЭНа, октогена и др. обладают высокой чувствительностью к механическим воздействиям, что делает их непригодными к снаряжению боеприпасов в чистом виде. С другой стороны, использование литьевых смесей этих ВВ с тротилом не всегда одновременно отвечают требованиям безопасности и высокой эффективности ВВ.

Поэтому достаточно большое практическое применение получили смеси мощных бризантных ВВ с добавками-флегматизаторами. Флегматизаторы – это добавки обеспечивающие уменьшение чувствительности заряда к внешним воздействиям, улучшение механических и технологических св-в заряда (прессуемость, сплошность и прочность заряда и т.д.) В результате кристаллы ВВ оказываются покрытыми тонким слоем флегматизатора, а снижение чувствительности к мех. воздействиям происходит из-за перераспределения и рассеянии энергии удара сравнительно мягким инертным веществом.

По технологии переработки такие составы можно условно разделить на прессовые (**термопрессовые или термопластичные**), **литьевые и пластизольные**.

По типу связующего-пластификатора – составы **на инертном** и на **энергоемком (активном)** связующем.

В качестве простейших и наиболее дешевых флегматизаторов используют парафин, церезин, воск и т.п. материалы.

Подобные смеси находят применение в боеприпасах и для изготовления шашек-детонаторов и зарядов для горнодобывающей пром-ти.

Позже в качестве флегматизаторов и одновременно эффективных связующих, начали использовать различные полимеры: синтетические смолы и каучуки. Практическое применение нашли полибутадиеновые, полиуретановые каучуки, фенольные и полиамидные смолы и др. Такие композиции обычно содержат пластификаторы – напр. сложные эфиры себаценовой и фталевой кислот. Кроме того, эти составы могут содержать порошки металлов, повышающих теплоту взрыва и разл. добавки-модификаторы. Применение полимерного связующего вместо воскоподобных материалов обеспечивают лучшие механические св-ва, такие как прочность и эластичность зарядов ВВ, что позволяет изготавливать заряды с повышенным коэффициентом наполнения при сохранении сравнительно невысокой чувствительности к механическим воздействиям. Прессовые составы, как правило, характеризуются наличием сравнительно небольшого кол-ва связующего. Заряды изготавливают с помощью разл. методов прессования (в т.ч. и с подогревом для термопластичных связующих и флегматизаторов). Для предварительного формирования смеси ВВ–полимерное связующее используют водно-суспензионный и водно-эмульсионный методы.

1. **Водно-суспензионный метод** включают в себя приготовление водной суспензии флегматизатора в которую при температуре около 90°C добавляют увлажненное ВВ или суспензию ВВ. Смешение иногда ведется в присутствии поверхностно-активных веществ. После тщательного перемешивания, удаления воды и сушки получают порошок, состоящий из частиц ВВ, покрытых тонким слоем флегматизатора (т.н. molding powder). Затем порошок подвергают прессованию (Обычно с нагреванием).

Водно-суспензионным методом изготавливают смеси лишь на флегматизаторе, который пригоден для предварительного измельчения до очень малых размеров (от неск. мкм до размеров менее 1мкм).

2. **Водно-эмульсионный метод** (водно-суспензионный метод с использованием органического растворителя).

По этому способу в горячую воду добавляют ВВ и раствор флегматизатора в органическом растворителе. Смесь интенсивно перемешивают для образования эмульсии типа «масло в воде». Во время перемешивания происходит улетучивание растворителя, после улетучивания всего растворителя массу подвергают фильтрации и сушке, получая порошок, пригодный для прессования. Если состав содержит алюминий, то во

избежание взаимодействия алюминия с водой, вместо воды иногда используют фторорганические жидкости.

3. **Эмульсионный метод.** (В отличие от водно-суспензионного метода, в этом процессе используется легкоплавкий флегматизатор)

ВВ смешивается с горячей водой (порядка 90°C) и флегматизатором, в смесь также добавляют специальный эмульгатор для образования эмульсии типа «масло в воде». Массу тщательно перемешивают, фильтруют и сушат. В этом способе используются легкоплавкие флегматизаторы, температура плавления которых ниже температуры технологического процесса смешения.

4. В последние годы в связи с ужесточением требований к безопасности боеприпасов и разработке боеприпасов пониженной уязвимости (LOVA) с одновременным сохранением высокой эффективности получает все большее распространение т.н. **метод пасты (paste-process)**. По этой технологии сначала готовят раствор органического связующего в орг. растворителе, после чего, добавляют ВВ. Полученную пасту распыляют в вакуумной камере для удаления растворителя, после чего пары растворителя конденсируют и используют заново. Порошкообразное ВВ подвергают прессованию. Полученные по этому методу ВВ отличаются лучшей прессуемостью, а также более низкой чувствительностью к механическим воздействиям и ударно-волновому инициированию (Для состава типа РВХН-9, содержащего 92% октогена, почти в 2 раза по сравнению с водно-суспензионным методом). Более низкая чувствительность объясняется частичным растворением поверхностного слоя частиц ВВ и удалением таким образом поверхностных дефектов и острых граней, являющимися «горячими точками» при механическом или ударно-волновом воздействии.

### Прессовые и термопрессовые составы:

1) В США известны как композиции **“А”** (Флегматизированный гексоген) и **“РВХ”** (plastic-bonded explosives) напр:

Композиция **«А»**: гексоген -91%, воск -9%. Скорость детонации 8100 м/с, при плотности снаряжения 1.59 г/см<sup>3</sup> (Заряд диаметром 1 дюйм без оболочки) До 1.65 г/см<sup>3</sup> прессуется под давлением 12000 фунтов на кв. дюйм. Бризантность 107-115% от тротила. Фугасность 144% от тротила. Мощность в баллистической мортире 132-135% тротила. Чувствительность к удару (Type 12 2.5kg) H50 = 81см. Изначально композиция «А» была разработана англичанами во время 2 мир. войны, состояла из гексогена, флегматизированного пчелиным воском в кол-ве 9%. Представляет из себя субстанцию от белого до темно-желтого цвета. В Германии подобные смеси маркировались голубым красителем, в Италии – красным. В США пчелиный воск был заменен синтетическим и назван **А-2**, в дальнейшем технология изготовления была несколько усовершенствована и появилась композиция **А-3**. Мин. инициирующий заряд – 0.25г азида свинца.

**А-4**: гексоген -97%, воск -3%.

**А-5** тип 1: гексоген -98.5-99%, стеариновая кислота -1.5-1%. Тип 2 – гексоген -98%, стеариновая кислота -1.6%, технологическая добавка (графит) –0.4%. Плотность 1.70 г/см<sup>3</sup>.

**А-4** –64%, алюминий -35%, графит и (или) кальция стеарат –1% (технологические добавки облегчающие прессование)

2) **А-IX-1 (Флегматизированный гексоген)** (СССР) гексоген 93.5-95%, флегматизатор 6.5-5%.

Флегматизатор состоит из церезина синтетического – 45%, церезина природного – 15%, стеарина – 38.8%, красителя жирорастворимого оранжевого -1.2%. Скорость детонации 8000 при 1.6 г/см<sup>3</sup>, 8300м/с. при плотн. 1.68 г/см<sup>3</sup>. Используется в кумулятивных зарядах и детонаторах.

**А-IX-3** (СССР) гексоген -90%, церезин –6%, стеарин –4%. Используется в морских минах

**А-IX-2** (СССР) гексоген -73%, алюминий –23%, церезин –2.4%, стеарин –1.6%. Бризантно-фугасные снаряды. Скорость детонации 8000м/с. при плотн. 1.75 г/см<sup>3</sup>.

Составы **А-IX-1...3** созданы во время 2 Мир Войны, высокопластичны, хорошо прессуются при обычных условиях, физ. стабильны до 50-60°C. Вплоть до настоящего времени используются в кумулятивных зарядах, осколочных, фугасно-осколочных и зажигательных боеприпасах малых и средних калибров. Впоследствии модифицировались изменением состава и содержанием флегматизатора: для этих целей использовали оксизин, окисленный полиэтиленовый воск (для повышения температурной устойчивости), смесь оксизина с полиметилметакрилатом и т.п. В настоящее время подобные составы снаряжаются термопрессованием.

3) **РВХ-9205** гексоген -92%, полистирол –6%, диоктилфталат -2%. Скорость детонации 8170м/с. при плотн. 1.67 г/см<sup>3</sup>. Термическая стабильность в вакууме 0.025мл газа с 0.25г при 120°C за 22ч. Чувствительность к удару (12tool) 2.5kg H50=44-60см.

- 4) **PBXN-9404** Октоген -94%, нитроцеллюлоза -3%, трис-бета-(хлорэтил)фосфат -3%. Имеет 8800м/с при плотности 1.844 г/см<sup>3</sup>. Давление детонационной волны 37.5ГПа. Термическая стабильность в вакууме 0.36-0.4мл газа с 0.25г при 120°C за 22ч. Чувствительность к удару (12tool) 2.5кг H50=33-48см.
- 5) **PBX-9010** гексоген -90%, Kel-F -10%. Скорость детонации 8370м/с. при плотн. 1.78 г/см<sup>3</sup>. давление детонационной волны 32.8ГПа. Термическая стабильность в вакууме 0.02-0/04мл газа с 0.25г при 120°C за 22ч. Чувствительность к удару (12tool) 2.5кг H50=31-41см.
- 6) **LX-14** октоген -95.5%, Estane 5702-F1 (полиэфир – полиуретановый термопластичный сополимер) -4.5% Скорость детонации 8830м/с при плотн. 1.82 г/см<sup>3</sup>. Давление детонационной волны 37ГПа. Термическая стабильность в вакууме 0.02мл газа с 0.25г при 120°C за 22ч. Чувствительность к удару (12tool) 2.5кг H50=53см. Применяется в кумулятивных боеприпасах.
- 7) **X-0298** Октоген -97.5%, Kraton G6500 (этиленбутилен-стирольный термопласт) -1.12%, минеральное масло -1.38% Расчетная скорость детонации 8830м/с при плотности 1.817 г/см<sup>3</sup>. Термическая стабильность в вакууме 0.1- 0.3мл газа/ с 1г при 120°C за 48ч. Чувствительность к удару 47см (12tool).
- 8) **Окфол 3.5 (Флегматизированный октоген)** октоген -96.5%, оксизин -3.5 (окисленный церезин) Скорость детонации 8700 м/с, при плотности снаряжения 1.76 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 5.23МДж/кг. Термостойкость 1ч при 200°C. Используется в отечественных кумулятивных боеприпасах. Начало использования – 60ые годы. Впоследствии был заменен термопластичными составами **ОМА** (Скорость детонации 8840 м/с при плотности снаряжения 1.84 г/см<sup>3</sup>) и **ОКФ** (Скорость детонации 9000 м/с при плотности снаряжения 1.86 г/см<sup>3</sup>), последний - с использованием активного флегматизатора на основе полимера, пластифицированного тротилом.
- 9) Октоген -97.5%, полиметилметакрилат – 1.2%, оксизин – 0.8%, графит – 0.5%. Скорость детонации 8850м/с при плотности 1.84 г/см<sup>3</sup>. Предположительно состав **ОМА**, обладает улучшенными механическими характеристиками по сравнению с Окфолом - 3.5.
- 10) **Флегматизированный ТЭН.** Содержит до 5% воска или парафина. Применялся во время 2 мир войны в детонаторах, кумулятивных зарядах и некоторых других боеприпасах. Например: 86% ТЭН + 14% монтан-воск.
- 11) Малочувствительный состав: Октоген -22%, НТО -60%, алюминий -15%, Флегматизатор -3%. Скорость детонации 7910м/с при 1.93 г/см<sup>3</sup>.
- 12) **RX-35-AQ** Гексоген -16%, нитрат натрия -41%, алюминий -15%, смесь нитроглицерина и триацетина 75/25 -19%, связка -9% (полиэтиленгликоль 4500, упрочненный поли-(ε-капролактон)-ом + добавки). ВВ для массового применения в боеприпасах пониженной уязвимости (диаметром 4- 8 дюймов)
- 13) **PATHX-2** HNIW -95%, Estan -5%. Скорость детонации 9120м/с при плотности 1.923 г/см<sup>3</sup>. Давление на фронте дет волн – 35.5 ГПа Теплота взрыва 5.57 МДж/кг. Бронепробитие относительно LX-14 (95.5% октогена и 4.5% Estan) – 108%.
- 14) **PBXW-17** Гексоген -94%, Ныtemp4544 (полиакриловый эластомер) -1.5%, диоксиладипинат - 4.5%. Более дешевое ВВ чем **PBXN-9**, предназначенное для использования в осколочных зарядах.

**Табл. 27** Сводные характеристики некоторых флегматизированных ВВ.

Название	<b>DXD-53</b>	<b>DXD-57</b>	<b>DXD-59</b>	<b>LX-14</b>	<b>Октол</b>	<b>PBXW-9</b>	<b>PBXW-11</b>
Основное ВВ %	RDX 91	HMX 95	HMX 92	HMX 95	HMX 85	HMX 92	HMX 96
Чувств. К удару*	4.0	1.1	2.7	1.18	1.14	1.54	1.14
Стаб. В вакууме**	0.06	0.11	0.08	0.21	0.14	0.13	0.12
Скорость детонации км/с при плотн. г/см <sup>3</sup>	8.33 (1.64)	8.62 (1.80)	8.63 (1.76)	8.33 (1.80)	8.33 (1.81)	8.33 (1.73)	8.33 (1.80)
Давл. дет. волны, ГПа	29.5	31.4	33.4	33.4	31.5	31.0	35.4

\* - измерено относительно гексогена (гексоген – 7.4 Дж)

\*\* - выделение газа г. за 48 ч. при 100°C.

**DXD-53:** гексоген – 91%, 8.5% сополимер полиэтилена и винилацетата с 15% содержанием винилацетата, 0.5% диоктиладипината (DOA).

**DXD-59:** октоген – 92% (смесь класс А:Е – 3:1) HyTemp-4404(сополимер этил- и бутил- акрилата)-2% Диоктиладипинат – 6%.

**PBXW-9** октоген – 92%, DOA-6%, Hucar-2%.

**PBXW-11** октоген – 96%, DOA-3%, Hucar-1%.

Для обеспечения **повышенной термостойкости** в качестве связующего применяют кремнеорганические (полисилоксановые) каучуки и фторорганические термопластичные полимеры. Заряды обычно изготавливают прессованием (или экструзией) ВВ при повышенной температуре.

- 15) **LX-17 (RX-03-BB)** ТАТВ–92.5%, Kel F -7.5% (сополимер хлоротрифторэтилена с винилиденфторидом), Скорость детонации 7630м/с при 1.908 г/см<sup>3</sup>. Давление дет. волны 30ГПа. Термическая стабильность в вакууме менее 0.02мл газа с 0.25г при 120°C за 22ч. Чувствительность к удару (12tool) 2.5кг Н50 более 177см.
- 16) **PBX-9503** ТАТВ–80%, октоген -15%, Kel F -5% (сополимер хлоротрифторэтилена с винилиденфторидом), Скорость детонации 7720м/с при 1.90 г/см<sup>3</sup>. Малочувствительное термостойкое ВВ
- 17) **PBXN-5** Октоген -95%, Viton -5% (сополимер гексафторпропилена и винилиденфторида) Используется в кумулятивных зарядах, применяющихся при повышенных температурах - например в боеголовках авиационных ракет и др.
- 18) Октоген –80%, Viton-F –15%, teflon -5% Скорость детонации 8000м/с при плотности 1.82 г/см<sup>3</sup>.
- 19) Октоген –92.5%, полисилоксан –7.5% Графит и катализатор полимеризации 0.5 и 0.15% (сверх 100%). Скорость детонации 8350м/с при плотности 1.75 г/см<sup>3</sup>. Термическая стабильность в вакууме 0.31мл газа/ с 1г при 130°C за 100ч.
- 20) Гексанитростильбен –95.5%, полисилоксан –4%, графит –0.5% Катализатор полимеризации – сверх 100%. Скорость детонации 6800м/с при плотности 1.65 г/см<sup>3</sup>. Термическая стабильность в вакууме 3.5мл газа/ с 1г при 250°C за 10ч.
- 21) **LX-04-1** Октоген –85%, Viton А -15% Скорость детонации 8460м/с при 1.86 г/см<sup>3</sup>. Давление дет. волны 35ГПа. Теплота взрыва 5.23МДж/кг. Термическая стабильность в вакууме 0.01-0.04мл газа с 0.25г при 120°C за 22ч.
- 22) **LX-07-2** Октоген –90%, Viton А -10% Скорость детонации 8640м/с при 1.87 г/см<sup>3</sup>. Термическая стабильность в вакууме 0.01-0.04мл газа с 0.25г при 120°C за 22ч.
- 23) **LX-10-1** Октоген –95%, Viton А -5% Скорость детонации 8820м/с при 1.86 г/см<sup>3</sup>. Давление дет. волны 37.5ГПа. Термическая стабильность в вакууме 0.04-0.05мл газа с 0.25г при 120°C за 22ч. Чувствительность к удару (12tool) 2.5кг Н50=40см.
- 24) **NAV-20** Октоген –65.7%, алюминий –13.3%, Viton А -16.7% Скорость детонации 8160м/с при 1.97 г/см<sup>3</sup>.
- 25) **X-0320** ТАТВ–60%, октоген -35%, Kel F 800 -5% (сополимер хлоротрифторэтилена с винилиденфторидом), Скорость детонации 8220м/с при 1.88 г/см<sup>3</sup>. Малочувствительное термостойкое ВВ

При содержании полимера в достаточном кол-ве, появилась возможность изготавливать заряды **свободным литьем** или экструзией (без, или с последующим отверждением полимера), что позволило, в свою очередь, заметно улучшить сплошность, однородность и эластичность зарядов ВВ, соответственно улучшить технологичность и повысить безопасность в обращении. Технология литья подобных ВВ схожа с технологией изготовления смесевых твердых ракетных топлив (ТРТ). Для этого в расплав связующего вводят порошкообразное ВВ, смесь тщательно перемешивают, после чего добавляют сшивающий агент и

смесь заливают непосредственно в боеприпас. Связующее под действием сшивающего агента полимеризуется, образуя с корпусом боеприпаса прочное сцепление.

Иногда в подобных составах БВВ частично или полностью растворяется в полимерной связке, образуя твердый раствор.

#### Литьевые составы:

- 1) **PBXN-109** Гексоген -64%, алюминий -20%, связующее (смесь полибутадиена, диоктиладипината и изоцианатов) -16%. Скорость детонации 7600м/с.
- 2) **PBXN-110** Октоген -88%, полибутадиен с концевыми гидроксильными группами -5.32%, изодецилпеларгонат (пластификатор) -5.32%, лецитин (тех. добавка) в смеси с антиоксидантом -0.75%, изофорон диизоцианат (сшивающий агент IPDI) -0.51%, дибутилоолово дилаурат (DBTDL катализатор сшивки) -0.1 %. Состав имеет 8390м/с при плотности 1.68 г/см<sup>3</sup>.
- 3) **PBXC 109f** Октоген - 82%, полиуретановое эластомерное связующее -18% (состоит из сшивающего агента -1.75%, пропиленгликоль -12.7%, сополимер полипропиленгликоля и полиэтиленоксида -3.54%, катализатор сшивки -0.01%). Скорость детонации 8075м/с. при плотн. 1.635 г/см<sup>3</sup>. Чувствительность к удару H50 = 39 см. для груза 2.5 кг.
- 4) **A-591** Октоген -69%, аммония перхлорат -17%, полибутадиен с гидроксильными концевыми группами -14% Скорость детонации 8050м/с при плотн. 1.67 г/см<sup>3</sup>.
- 5) **B-2142** ТЭН -77%, полиуретановая резина -23%. Скорость детонации 7460м/с. при плотн. 1.50 г/см<sup>3</sup>.
- 6) **C-150** (СССР) Октоген -85%, полисилоксановый каучук СКТН -15% Скорость детонации 8150м/с при 1.66 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 1277ккал/кг.
- 7) **C-20** (СССР) Октоген -65%, полисилоксановый каучук СКТН -18%, алюминий -17% Скорость детонации 7640м/с при 1.70 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 1376ккал/кг.
- 8) Гексоген -28%, алюминий -32%, нитрат аммония, стабилизированный нитратом калия - 25%, церезин - 15%. Скорость детонации 6120м/с при 1.63 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 1520ккал/кг. Критическое давление инициации 52кбар. Малочувствительный литьевой фугасный состав.
- 9) Гексоген -30%, Нитрат аммония - 53%, церезин - 17% Скорость детонации 5740-5900м/с. Теплота взрыва 945ккал/кг. Фугасность 270мл. Критический диаметр 40-45мм. Малочувствительное литьевое ВВ, способное заменить аммотол. Обладает высокой водостойчивостью.

В патенте RU2031897 предложен **литьевой состав**, способный заменять ТГ-50: Гексоген - 85%, е-капролактан 15% (При этом гексоген частично находится в виде раствора в е-капролактане). Скорость детонации 7750м/с. при плотн. 1.61 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 4.27МДж/кг. Крит. диаметр детонации - 1.3мм. Время задержки теплового взрыва при 180°C - 60-70мин.

В патенте US5120479 в качестве связующего предложена смесь: 1 часть полиакрил-полистирольного сополимера + 3 часть ацетилтриэтилцитрата и небольшое кол-во триацетина. А в качестве ВВ - тринитроэтилортоформиат. Состав выгодно отличаются малым содержанием или полным отсутствием дисперсной фазы, хорошей технологичностью и возможностью легкой утилизации. Изготавливают растворением ВВ в термопластичном связующем при 90-110°C. Таким образом, при охлаждении смеси, образуется шашка, представляющая собой устойчивый твердый раствор ВВ в полимере. При этом возможна неоднократная переплавка смеси. В качестве ВВ для подобных **"аморфных" ВВ** предпочтительно использовать алифатические нитропроизводные, особенно производные тринитроэтанола: тринитроэтилортоформиат, тринитроэтилортокарбонат, бис-тринитроэтилкарбонат, бис-тринитроэтилнитрогуанидин, бис-тринитроэтилнитрамин и т.д.

Напр. при содержании 85% тринитроэтилортоформиата ВВ имеет чувствительность 22 см. для груза 2.5 кг, Вычисленную скорость детонации 8030м/с при 1.70 г/см<sup>3</sup>, а при 80% содержании тринитроэтилортоформиата соотв. 30см, 7720м/с при 1.65 г/см<sup>3</sup> (с увеличением кол-ва пластификатора до 30% чувствительность падает до уровня 72 см.) Подобные составы также предложены в качестве ракетных топлив и эффективных бездымных порохов для огнестрельного оружия.

В последнее время все более широкое применение находят составы с использованием **энергоемких (активных)** связующих и пластификаторов. Такие составы представляют особый интерес при использовании в кумулятивных боеприпасах и боеприпасах повышенной разрушающей способности, где параметрами определяющими эффективность ВВ являются скорость детонации и давление детонационной волны.

При этом активным называются те связующие компоненты, которые имеют высокую энтальпию образования, либо способны самостоятельно разлагаться (гореть) в инертной среде с выделением энергии. Таким образом, эти компоненты, в отличие от инертных, в опр. степени повышают общее энергосодержание и взрывчатые характеристики ВВ. При этом, в зависимости от требуемых свойств, один из компонентов (связующее или пластификатор) может быть инертным.

Наиболее известным активным полимерным связующим является нитроцеллюлоза, однако она не всегда удовлетворяет требованиям по чувствительности, химической и термической стойкости. Поэтому в настоящее время большое внимание уделяется синтетическим эластичным полимерам, содержащим азидо-, нитро- и тетразольные группы. В частности, используются термопластичные полимеры на основе энергоемких оксетанов: азидометилметилоксетана - АММО, бис-азидометилоксетана - ВАМО (азопентон), азидонитратометилоксетана - АНМО и др., полимеры полиглицидилазида - GAP, полиглицидилнитрата - PolyGLYN, 5-винилметилтетразола, полимерных нитраминофосфазенов и т.д.

В качестве активных пластификаторов используют нитроэфир - нитроглицерин, триэтиленгликольдинитрат. Алифатические нитро- и фторсодержащие нитросоединения - эвтектическая смесь 50:50 бис-(2,2-динитропропил)ацеталя и бис-(2,2-динитропропил)формаль (BNDPA/F), бис-(2-фторо-2,2-динитроэтил)формаль и т.д, а также некоторые жидкие нитрамины. Перспективны пластификаторы, содержащие азидо- и азиридиновые группы и т.д.

#### **Составы с энергоемким связующим:**

- 1) **Veltex 448** Октоген -70%, нитроцеллюлоза (13.15%N) -15%, нитроглицерин -10.7%, 2-нитродифениламин -1.3%, триацетин -3.0%.
- 2) **RX-08-BD** Октоген -80%, бис-(2-фторо-2,2-динитроэтил)формаль -16.84%, AFNOL (полимер получаемый конденсацией 2,2,8,8-тетранитро-4,6-диоксо-1,9-нонадиола (DINOL) и хлорангидрида пимелиновой к-ты) -3.14%.
- 3) **PAX-2A** Октоген -85%, целлюлозы ацетат-бутират (CAB) -6%, BNDPA/F -9%. Скорость детонации 8520м/с при плотности 1.78 г/см<sup>3</sup>. Мощное ВВ для боеприпасов пониженной уязвимости.
- 4) Октоген -80%, полиглицидилазид -8%, триметилолэтантринитрат -8%, триэтиленгликольдинитрат -2%, добавки (стабилизатор, сшивающий агент и катализатор сшивки) -2%. Чувств. К удару H50 = 17-19см для груза 2.5кг. Скорость детонации 8360м/с при плотности 1.74 г/см<sup>3</sup>. Термическая стабильность в вакууме 0.28мл газа/ с 1г при 100°C за 48ч. Заряды формируют заливкой.
- 5) В патенте США US4988397 приводится рецептура 78% октогена, 15.86% бис-(2-фторо-2,2-динитроэтил)формаль (FEFO), 5,29% гексафторопентандиолполиформаль и 0.85% добавок которая имеет 8460м/с при плотности 1.81 г/см<sup>3</sup>.
- 6) Октоген -90%, полинитратометил-метилоксетановый сополимер -10%. Чувств. К удару H50 = 30см для груза 2.5кг.
- 7) **LX-09-1** Октоген -93.3%, динитропропилакрилат (DNPA) -4.4%, бис-(2-фторо-2,2-динитроэтил)формаль (FEFO) -2.3% Скорость детонации 8810м/с при 1.84 г/см<sup>3</sup>. Термическая стабильность в вакууме 0.03-0.07мл газа с 0.25г при 120°C за 22ч.
- 8) HNIW -98%, связующее на основе винилового полимера, пластифицированного тротилом -2%. Скорость детонации 9350м/с при плотности 1.999 г/см<sup>3</sup>. Давление на фронте дет волны - 40 ГПа Теплота взрыва 6.0 МДж/кг. Бронепробитие относительно LX-14 (95.5% октогена и 4.5% Estan) - 115%.
- 9) **CPX413**. Октоген - 35%, NTO - 45%, polyNIMMO пластифицированный K10 (смесь 2,4-динитроэтилбензола и 2,4,6-тринитроэтилбензола 65/35) - 20 %. По эффективности достигает смеси ТГ (40/60), при этом является малочувствительной композицией.

Определенное распространение получили ВВ на связующем **пластизольного типа**, не содержащего сшивающих агентов: в отличие от термопластичных ВВ, пластизольные ВВ перерабатываются при обычных температурах, а отверждаются при нагревании. Отверждение происходит за счет набухания полимера в пластификаторе – превращения пластизоля в пластигель. Для них характерна повышенная метательная способность и низкая ударно-волновая чувствительность, кроме того они легко перерабатываются обратно на компоненты. Первые пластизольные составы в качестве связующего содержали токсичные и дорогие фторсодержащие компоненты типа ФК (FEFO), впоследствии они были заменены более дешевыми нитроэфирами.

#### **Пластизольные взрывчатые составы:**

- 1) PBXN-103 - достаточно распространенное ВВ, предназначенное для снаряжения морских боеприпасов: аммония перхлорат –40%, алюминий –27%, триметилэтантринитрат –23%, специальным образом обработанная нитроцеллюлоза (пластизольный сорт) -6%, триэтиленгликольдинитрат –2.5%, этилцентралит -1.3%, резорцин -0.2%. Скорость детонации 5900 м/с при плотности 1.89 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 8.3МДж/кг.
- 2) Октоген –70%, специальным образом обработанная нитроцеллюлоза (пластизольный сорт) – 9.6%, бутантриолтринитрат –19.2%, триацетин –1.2%. Измеренная средняя скорость детонации 8770м/с при плотности 1.73 г/см<sup>3</sup>.
- 3) Октоген –70%, специальным образом обработанная нитроцеллюлоза (пластизольный сорт) – 9.83%, бутантриолтринитрат –19.67%, метил-р-нитроанилин –0.5%. Измеренная средняя скорость детонации 8770м/с при плотности 1.73 г/см<sup>3</sup>. Чувствительность к удару 41 см, к трению 660 фунтов/кв. дюйм при скорости 8 футов в сек (ABL).

Отечественные **пластизольные составы** (серии ОЛД, ОЛА, ЛП, ОЛП) в качестве связующего содержат смесь нитроэфиров ЛД-70 (состоит из 70% диэтиленгликольдинитрата и 30% триэтиленгликольдинитрата) и полиакриловый полимер, а в качестве наполнителей могут содержать октоген, гексоген, (в том числе и флегматизированные) алюминий и ПХА. Термостойкие варианты составов содержат добавку дифениламина. например:

- 4) Флегматизированный октоген (Окфол 3.5) – 53%, алюминий – 29%, связующее (ЛД-70: сополимер метилакрилата и акриловой кислоты 1 : 0.3-0.4) – 18%, дифениламин – 0.5% сверх 100%. Скорость детонации 7530м/с при плотности 1.869 г/см<sup>3</sup>. Давление детонации 20.5ГПа

Флегматизация ВВ также возможна с помощью т.н. **“ловушек радикалов”** – добавок, способных в незначительном кол-ве (1-5%) эффективно связывать и деактивировать свободные радикалы и ионы, возникающие при механическом, электрическом, тепловом воздействии на ВВ. Подобными свойствами обладают орг. изоцианаты, олефины, иод и т.д.

Например тротил, флегматизированный с помощью ~5% толуилендиизоцианата имеет чувствительность к удару 177см для груза 2 кг. Чистый тротил в этих условиях взрывается при 100см, а тротил, флегматизированный веществом не обладающим св-вами “ловушек радикалов” – при 145см.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 257,271
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 3,8 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1966. C474-C477, P60-P77.
3. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 99,102
5. US5009728
6. US5316600
7. US4988397
8. US4088518
9. US5587553
10. US4251301
11. US3985595

12. US4699741
13. US5468313
14. US5547526
15. US4168191
16. US4092187
17. US4251301
18. US4770728
19. US3173817
20. US3296041
21. US3773572
22. US4699741
23. US4357185
24. US4097317
25. US3884735
26. US4425170
27. US4430132
28. US4392410
29. US6206988
30. US6214137
31. US6217799
32. US6673174
33. E. Hooton. EFFECT OF EXPLOSIVE FORMULATION COMPONENTS ON DETONATION PARAMETERS, in Proc. 11th Symp. (Int.) on Detonation, 1998.
34. W.R. Blumenthal, D.G. Thompson, C.D. Cady, G.T. Gray III, and D.J. Idar. COMPRESSIVE PROPERTIES OF PBXN-110 AND ITS HTPB -BASED BINDER AS A FUNCTION OF TEMPERATURE AND STRAIN RATE, in Proc. 12th Symp. (Int.) on Detonation, 2002.
35. Cesar Pruneda and others. Low-Vulnerability Explosives (LOVEX) for mass-use Warheads. Part 1: The processing and vulnerability testing of LOVEX formulations RX-35-AQ, RX-35-AS, and RX-35-AT. LLNL, Livermore, CA UCRL –ID-106441 (1991)
36. Hyoun-Soo Kim and Bang-Sam Park. Characteristics of the Insensitive Pressed Plastic Bonded Explosive, DXD-59. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 24, 217-220 (1999)
37. V.P. ILYIN, S.P. SMIRNOV, E.V. KOLGANOV, YU.G. PECHENEV THERMOPLASTIC EXPLOSIVE COMPOSITIONS ON THE BASE OF HEXANITROHEXAAZAISOWURTZITANE. VIII Забабахинские научные чтения 2005
38. Dominik Clement, Ernst-Christian Koch, Karl Rudolf and Bernd Eigenmann. COMPARISON OF THE SHOCK WAVE SENSITIVITY OF HMX-BASED EXPLOSIVES OBTAINED BY EITHER SLURRY - OR PASTE PROCESS. Proc. of 10th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2007.
39. Donald A. Geiss Jr. Keith E. Van Biert etc. 105mm DPICM, M915 Insensitive Munitions Testing. Proc. of Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium 2000. Texas.
40. Dr. Kjell-Tore Smith. **PRESSABLE THERMOBARIC EXPLOSIVES. ALUMINIUM CONTAINING COMPOSITIONS BASED ON HMX AND RDX.** Proc. of 36<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2005.
41. Jerry Hammonds, Michael J. Ervin and Charles L. Smith. PROCESS DEVELOPMENT AND PRODUCTION SCALE UP OF NEW EXPLOSIVE COMPOSITIONS AT HOLSTON ARMY AMMUNITION PLANT. Proc. of Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium 2000. Texas.
42. RU2255079
43. RU2252925
44. RU2315026
45. RU2315742
46. RU2248958
47. RU2031897

### 9.3 Пластичные ВВ (Пластиты)

Однородная мягкая тестообразная масса, легко формируется руками. Состоят из мелкодисперсного высокобризантного ВВ (гексоген, октоген, ТЭН – обычно 70-90%), связующего и пластификатора, содержат разл. добавки: антиоксиданты, красители, поверхностно-активные вещества и прочие компоненты. Связующее и пластификатор в ПВВ должны обеспечивать необходимую пластичность в максимально широком диапазоне температур, т.е. не затвердевать на холоде и не растекаться при температурах 40-60°C. Водостойчивы.

В качестве связующего современных ПВВ применяют гл. обр. различные синтетич. каучуки, пластифицированные сложными эфирами фталевой, адипиновой или себаценовой к-ты с разл. добавками.

Известны также ПВВ, в которых пластификатор и (или) связующее являются сами по себе энергоемкими или взрывчатыми веществами. Т.е. способными разлагаться с выделением энергии и обеспечивать более высокие энергетические параметры ПВВ, однако такие ВВ токсичны при каждом контакте.

ПВВ используется для инженерных взрывных работ, для перебивания стальных конструкций, в шнуровых зарядах, в боеприпасах – противотанковых и пр. минах, осколочно-фугасных снарядах, детонационном шнуре и т.п. Изготавливают ПВВ **механическим смешением** компонентов (в том числе с использованием растворителя) или, что более предпочтительно, **водно-суспензионным** методом (в водную суспензию ВВ вводят связующее и пластификатор).

Армейские ПВВ содержат, как правило, гексоген, а ПВВ для использования в промышленности более чувствительный и имеющий меньший критический диаметр ТЭН.

В последнее время пластичные ВВ маркируют добавлением 0.1-0.5% диметилдинитробутана или этиленгликольдинитрата. Это позволяет легко идентифицировать ПВВ при помощи служебных собак или спец. приборами (по содержанию в воздухе нитросоединений).

Например:

- 1) **Композиция «С»** Впервые была использована англичанами в период 2 мир. войны и впоследствии перенята американцами под шифром **С-1**. Состоит из 88.3% гексогена, 11.3% смазочного масла и 0.4% лецитина. Лецитин предотвращал формирование крупных кристаллов гексогена в смеси. Смесь была пластичной и легко формовалась руками в пределах 0-40°C, в тоже время при температурах ниже 0°C становилась хрупкой и крошилась, а выше 40°C размягчалась и из нее экссудировалась смазка. В целях расширения температурного интервала использования, пластификатор был заменен на энергоемкий, и новое ВВ получило название **С-2**. Оно состояло из 78.7% гексогена, 12% динитротолуола, 5% тротила, 2.7% моонитротолуола, 0.3% пироксилина и 1% остаточного растворителя. Смесь оставалась пластичной в диапазоне -30-50°C, однако при повышенных температурах становилась менее пластичной из-за улетучивания некоторых компонентов. Вскоре **С-2** был заменен на **С-3**, представляющий собой пластичную смесь желтого цвета, состоящую из гексогена -77%, тетрила -3%, тротила -4%, нитроцеллюлозы -1%, моонитротолуола -5% и динитротолуола -10%. Скорость детонации 7625 м/с, при плотности снаряжения 1.60 г/см<sup>3</sup>. Бризантность 112% от тротила. Мощность в баллистической мортире 126% тротила. Фугасность 117% от тротила. Наконец, в середине 50-х началось производство нового пластичного ВВ на инертном пластификаторе, названное по существующей классификации **С4**. **С4 (Harrisite)** представляло собой светло-коричневую мягкую пластичную субстанцию состава: гексоген -91% (2 фракции 60% гексоген класс В и 31% гексоген класс С), полиизобутилен м = 100000-140000 -2.1%, диоктилсебацнат -5.3%, жидкая смазка (SAE-10) -1.6%, скорость детонации 7900 - 8050 м/с. Давление на фронте детонационной волны – ок 25.7 ГПа, плотность 1.59-1.64 г/см<sup>3</sup>. Термостойкость 0.026мл газа за 22ч при 120°C – навеска 0.25г. Бризантность 116% от тротила. Мощность в баллистической мортире 130% тротила. Сохраняет пластичность в пределах -57...77°C и в отличие от **С-2** и **С-3** не токсичен при каждом контакте. Чувствительность к удару 48см для груза 2 кг. **С-4** полностью заменило собой все другие композиции «С», и используется по сей день. Известно большое кол-во почти идентичных по составу **С4** ПВВ, под разл. торговыми марками, например **HDX-106** состава: гексоген -89.9-92.0%, полиизобутилен -2.1-2.5%, диоктилсебацнат или диоктиладипинат -5.3-5.9%, индустриальное масло -1.4-1.6%.
- 2) **PE-4** (Великобритания). Гексоген – 88%, парафиновое масло – 8%, лития стеарат -3%, пентаэритритолдиолеат -1%. Скорость детонации 8027м/с при 1.59г/см<sup>3</sup>. Критический диаметр 3-4мм.
- 3) **EL-506L3 (LX-02-1)** ТЭН – 73.5%, Бутилкаучук – 17.6%, ацетилтрибутилцитрат – 6.9%, кабосил (аэросил) + краситель - 2%. Скорость детонации 7370м/с. Плотность 1.44 г/см<sup>3</sup>. Термостойкость 0.3-0.6мл газа за 22ч при 120C – навеска 0.25г.
- 4) **Semtex 1A** ТЭН – 76%, гексоген – 4.6%, Бутадиен-стирольный каучук – 9.4%, октил-фталат и бутил цитрат – 9.4%, N-фенил-2-нафтиламин (антиоксидант) и Судан 4 (красный краситель) – 1%. Фугасность – 328 мл. Бризантность по Гессу (50г) 26.1 мм, 19.1мм (25г). Скорость детонации 7280 -7487 м/с, плотность 1.45 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 4.98кДж/кг. Объем продуктов взрыва 950л/кг. Критич. диаметр детонации 3 мм.
- 5) **Semtex H** ТЭН – 38.9%, гексоген –40.1%, Бутадиен-стирольный каучук – 10.2%, октил-фталат и бутил цитрат – 9.1%, н-фенил-2-нафтиламин (антиоксидант) - 1% и Судан 4 (оранжевый краситель) – 0.7%. Фугасность – 355 мл. Бризантность по Гессу (50г.) 23.5 мм, Скорость

детонации 7280 -7490 м/с, плотность 1.48 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 4.98МДж/кг. Объем продуктов взрыва 950л/кг.

- 6) **ISD** Гексоген – 76%, мин. масло с высоким содержанием ароматич. углеводородов – 8.3%, атактический полипропилен – 4.6%, церезин 8.4%. Модификаторы: крахмал – 2.5%, алюминиевый порошок 0.7%. Плотность 1.44 г/см<sup>3</sup>, Скорость детонации 7500 м/с. Крит. диаметр 3.4 мм (КД№8) Температура эксплуатации -40+50°C.
- 7) **ПВВ-4** (Болгария) гексоген -83%, полиизобутилен -9%, минеральное масло -5.7%, краситель - 0.3%, церезин -2%.
- 8) **ПВВ-5А** гексоген – 85%, полиизобутилен П-200 - 5%, минеральное масло – 10%. Плотность 1.4 г/см<sup>3</sup>, Скорость детонации 7400 м/с. Теплота взрыва 4.6МДж/кг.
- 9) **ПВВ-7** Пластит повышенной фугасности: гексоген – 71.5 ±1,5%, полиизобутилен П-200 + смазка ГОИ-54 или индустриальное масло – 11.5 ±1,5%, алюминий – 17 ±1,5%. Плотность 1.52 г/см<sup>3</sup>, Скорость детонации 6500 м/с. Теплота взрыва 6.28МДж/кг, Т всп. 230°C, объем продуктов взрыва 840л/кг, Фугасность 480мл. брызгантность 20мм, крит.диаметр 6мм, чувств. к удару 44% (24кг\*2м - 10%), 1кг не взрывается при простреле пульей 12,7мм с 50м, при 20°C формируется от руки с трудом, удовлетворительная пластичность - при 35..45°C. Используется в шланговых зарядах для разминирования проходов для танков.
- 10) **Гексопласт ГП-87К.** гексоген – 82.5%, бутилкаучук -13%, фторопласт – 1.5%, цинковые белила – 3%, лецитин -0.1%. Скорость детонации 7500м/с. Промышленное ПВВ.
- 11) **Hardex-8011** гексоген – 80%, минеральное масло – 12%, нафтенат алюминия – 6%, эфир пентаэритрита и жирных кислот – 2% Скорость детонации 7000 м/с при 1.40 г/см<sup>3</sup>. Используется для взрывного упрочнения металла.
- 12) **Perforex -79P** ТЭН – 79%, дибутилфталат-13%, нитроцеллюлоза – 8% Скорость детонации 7850 м/с при 1.50 г/см<sup>3</sup>. Используется для взрывного упрочнения металла и ремонта доменных печей.
- 13) Гексоген (100-300мкм)-51.95%, гексоген (менее 50мкм) 38.5%, политетрафторэтилен-0.45%, сополимер гексафторпропилена и фторвинилидена – 3.64%, дибутилсебацинат – 5.46%. Скорость детонации 8130 м/с при 1.67 г/см<sup>3</sup>. При замене гексогена на октоген скорость детонации 8300 м/с при 1.72 г/см<sup>3</sup>.
- 14) Октоген – 85%, трибутил-2-ацетокси-1,2,3-пропантрикарбоксилат- 14.5%, нитроцеллюлоза (12.3% азота) – 0.5% Пигмент 0.5% (к готовой смеси) Скорость детонации 8020 м/с (диаметр заряда 3мм), 8250 м/с (диаметр заряда 6мм), Плотность 1.69 г/см<sup>3</sup>.
- 15) Гексоген – 88%, полиэтилен (м=12000) 0.9% полиизобутен (м=1300) 10.44%, диоктилсебацинат- 0.6%, антиоксидант - 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-бутилфенол) - 0.06% Плотность 1.61 г/см<sup>3</sup>. Пластичен выше -20°C.

Разновидностью **пластичных ВВ** являются т.н.

#### **Пастообразные ВВ (Paste Extrudable Explosives, PEX).**

Их свойством является способность под воздействием небольших давлений принимать необходимую форму. Обладают высокой адгезией к разл. материалам.

Перерабатываются, как правило, экструзией, используются аналогично пластичным ВВ, а в последнее время – для безопасного снаряжения боеприпасов, при этом одновременно удается улучшить сплошность зарядов. На практике получили применение смеси на основе октогена или гексогена и малочувствительных нелетучих нитроэфиров или фторосодержащих нитросоединений: бис-(2-фтор-2,2-динитроэтил)формаль, триэтиленгликольдинитрат, этилдинитропентаноат (EDNP) и т.д. Содержат структурирующие и модифицирующие добавки, например для загущения часто используют аэросил (кабосил). Некоторые пастообразные ВВ способны загустевать на воздухе.

#### **Некоторые пастообразные ВВ:**

- 1) Гексоген -84%, ди-(2-этил-гексил) себацинат -6%, полиизобутилен -1%, смазка SAE-10 -9%. Пастообразное ВВ, использующееся ВМС США для разделки списанных морских кораблей. Чувствительность близка к тротилу. Скорость детонации 7423м/с.
- 2) **RX-06-HD** состоит из 73.95% октогена, 19.33% триметилолэтантринитрата, 5.04% полиэфираTone 260 и 1.68% добавок (сшивающий агент, катализатор).
- 3) **RX-08-EL:** 73%- октоген, 25%- бис-(2-фтор-2,2-динитроэтил)формаль (FEFO), 2% - модифицирующие и связующие добавки.
- 4) **RX-08-FK:** 72.8%- октоген, FM-1\* -14.8%, EDNP (Этил-4,4-динитропентаноат) -10.3%, Cab-O-Sil- 2%, этиленгликоль – 0.1% Чувствительность к удару H50 - 120см (Comp. В – 59см, LX-14 -53см, гексоген -29см), Скорость детонации 8140м/с при 1.749 г/см<sup>3</sup>.

- 5) **RX-08-FE:** 74.5%- октоген, FM-1\* -13.5%, EDNP (Этил-4,4-динитропентаноат) -9.4%, Cab-O-Sil-2.5%, этиленгликоль – 0.1% Чувствительность к удару H50 - 120см (Comp. B – 59см, LX-14 -53см, гексоген -29см)  
\* FM-1 состоит из 25% бис-(2-фтор-2,2-динитроэтил)формаль (FEFO), 50% (2-фтор-2,2-динитроэтил)-2,2-динитропропилформаль (MF), 25% бис-(2,2-динитропропил)формаль (BNDPF)

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 281
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 3,9 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1966,1980. C484-C486, T323.
3. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants – LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 95,96
5. Генералов М.Б. Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ: Учеб. Пособие для вузов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004 с82,
6. GB2326408
7. PL180343
8. Erica von Holtz and others. Paste extrudable explosives: Their history and their current status. LLNL, Livermore, CA UCRL –JC-103244 (1990)
9. Frank Roeske and Clark Souers. Corner turning of detonation waves in an HMX-based paste explosive. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 25, 172-178 (2000).
10. M.C. Chick, L.A. Learmonth. Determination of shock initiation and detonation characteristics of PE4 in proof test geometries. Departament of defence materials reseach laboratories. Report MRL-R-979. 1985.

#### 9.4 Эластичные ВВ (Sheet explosives)

Мягкие резиноподобные материалы. Состоят из высокобризантного ВВ (Гексоген, ТЭН и др.), полимерного связующего (синтетический каучук) и пластификатора. Содержат разл. добавки: антиоксиданты, упрочнители, красители и др.

Обладают высокой эластичностью (относительное удлинение 50-150%), прочностью на разрыв 1-2МПа и диапазоном температур эксплуатации от -60 до 150°С.

Используются для изготовления подрывных зарядов различного типа, гибких удлиненных кумулятивных зарядов, для резки, сварки и поверхностного упрочнения металла, снаряжения детонационных шнуров (в т.ч. и безоболоченных). Изготовления элементов детонационной автоматики ракет и др.

Изготавливают механическим смешением компонентов или водно-суспензионным методом.

1. **LX-13 ( EXTEX, ХТХ-8003)** Состоит из 80% ТЭНа и 20% силиконовой резины Sylgard 182. Плотность 1.50-1.53 г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации 7300 м/с. Давление на фронте дет. волны 17ГПа. Используется как эластичное ВВ для спец. применений в случаях, где необходимо обеспечить малый критический диаметр. Теплота взрыва 1.05ккал/г. Крит диаметр детонации 0.36мм. Чувствительность к удару 12tool 2.5кг 50% - 31см.
2. **ХТХ-8004** Состоит из 80% гексогена и 20% силиконовой резины Sylgard 182. Плотность 1.55 г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации 7220 м/с (диаметр заряда 20мм). Используется как эластичное ВВ для спец. применений в случаях, где необходимо обеспечить повышенную термостойкость. Критический диаметр детонации 1.6мм. Чувствительность к удару 12tool 2.5кг 50% - 65-70см.
3. **SX-2**, также известный под торговыми марками **DEMEX200** и **PRIMASHEET2000**. Гексоген – 88.2%, полиизобутилен – 8.2%, бис-(2-этилгексил)себацат – 2.2%, политетрафторэтилен (тефлон) - 1.4%. Скорость детонации 8000-8150 м/с. Давление детонационной волны 27.2 ГПа. Плотность 1.63 г/см<sup>3</sup>.
4. **ЭВВ-24Р** Гексоген – 83.2%, бутадиенстирольный термоэластопласт – 5.5%, мин. масло – 4.5%, политетрафторэтилен (тефлон) - 1.9%, антиоксидант - 0.1%, краситель - 0.1%, церезин - 2.7%, стеарин - 2.0%. Скорость детонации 7500 м/с. Плотность 1.57 г/см<sup>3</sup>. Крит. диаметр детонации 3.5-4.0мм.
5. **ЭЛАС-1** ТЭН – 85%, бутадиенстирольный термоэластопласт – 6.5%, бутадиеннитрильный каучук – 6.5%, политетрафторэтилен (тефлон) - 1.5%, антиоксидант -0.5%. Скорость детонации 7500 м/с. Плотность 1.57 г/см<sup>3</sup>. Крит. диаметр детонации 0.5-0.7мм. Чувствит. к удару 52% взрывов. Фугасность 400мл. Бризантность 16мм (25г). Температура эксплуатации -55...80°С. Прочность на разрыв 4.0МПа.

6. **ЭЛАС-2** Гексоген – 85%, бутадиенстирольный термоэластопласт – 6.5%, бутадиеннитрильный каучук – 6.5%, политетрафторэтилен (тефлон) - 1.4%, антиоксидант -0.5%, сажа 0.1%. Скорость детонации 7600 м/с. Плотность 1.59 г/см<sup>3</sup>. Крит. диаметр детонации 3.0-3.5мм. Чувствит. к удару 48% взрывов. Фугасность 380мл. Бризантность 18мм (25г). Температура эксплуатации -55...160°C. Прочность на разрыв 3.0МПа.
7. **DXD-19** (Эластичное ВВ для деформируемых боеприпасов) ТЭН - 73%, НyTemp-4454 (Резина на основе сополимера этилакрилата и бутилакрилата) – 13%, BDNPA/F – 6.2%, ацетилтриэтилцитрат – 6.3%, целлюлозы ацетат-бутират – 1.5%. Чувствительность к удару 22.2 Дж (ТЭН-4.8Дж), к трению 28кгс (ТЭН- 6.6кгс). Скорость детонации 7210м/с при 1.52 г/см<sup>3</sup>.
8. 68% октоген, 14% нитрокрахмал, 18% триэтиленгликольдинитрат, 0.7% дифениламин и 70 мл на 100г смеси этилацетат. Скорость детонации 8219 м/с. Плотность 1.59 г/см<sup>3</sup>.
9. Октоген – 64%, Нитроцеллюлоза – 6%, Триэтиленгликольдинитрат – 30%, Дифениламин – 0.3% (сверх 100%). Скорость детонации 7741 м/с. Плотность 1.59 г/см<sup>3</sup>. Мощность по баллистическому маятнику 128% от тротила. Хорошо восприимчив к КД№8. Температура эксплуатации до -40°C.

#### Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 3,6 – Piccating Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1966,1974. D99-D101, F107.
2. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants – LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
3. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 102
4. US5467714
5. US4014720
6. RU2057744
7. RU2022952
8. Hee-Duk Park, Young-Gu Cheun, Jin-Sung Lee and Jeong-Kook Kim. DEVELOPMENT OF A HIGH ENERGY SHEET EXPLOSIVE WITH LOW SENSITIVITY. Proc. of 36<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2005.
9. А.А.Котомин. Эластичные взрывчатые материалы. Российский химический журнал. Том XLI (1997). №4. с 89.

### 9.5 Эвтектические литьевые смеси

Сплавы, как правило, аммиачной селитры с неорганическими нитратами и перхлоратами, а также с солями органических оснований способных образовывать эвтектические литьевые смеси – смеси, имеющие существенно более низкие температуры плавления, чем указанные компоненты по отдельности. Детонационная способность подобных композиций обычно невелика, поэтому в них часто добавляли около 15% мощных бризантных ВВ типа гексогена или ТЭНа. В порошкообразном состоянии, как для обычных АСВВ, для детонации достаточно первичных средств инициирования, в литом – необходим промежуточный детонатор.

Впервые были разработаны и использовались немцами во время 2 мир. войны. Однако причиной использования была не попытка получить составы с лучшими взрывчатыми характеристиками, а острая нехватка сырья для изготовления обычных бризантных ВВ типа тротила или гексогена. В настоящее время интерес к литьевым эвтектическим смесям продиктован следующими их свойствами:

1. Дешевизна производства и широкая сырьевая база на случай крупномасштабной войны (Замена тротила).
2. Понижение чувствительности ВВ
3. Возможность легкой переработки и утилизации.

Основные требования к подобным смесям:

1. Сравнительно низкая температура плавления (60-100°C) для возможности производства зарядов на уже существующем оборудовании.
2. Мощность на уровне тротила или выше.

- 1) Состав, разработанный до 2 мир. войны: аммония нитрат -55%, этилендиамина динитрат -45%.

Немецкие составы, использовавшиеся во время 2 мир войны:

- 2) S-19 Нитрат аммония-73.3%, нитрат натрия – 17.4%, мочевины – 9.3%
- 3) H-5 Нитрат аммония-50%, нитрат натрия – 5%, кальция нитрат тетрагидрат -15%, этилендиамин динитрат – 10%, гексоген – 20%.
- 4) Нитрат аммония-50%, кальция нитрат тетрагидрат -15%, гуанидина нитрат – 10%, гексоген – 25%.
- 5) 43С Нитрат аммония-45%, кальция нитрат тетрагидрат -15%, гуанидина нитрат – 10%, тротил – 30%.

Немецкие составы, использовавшиеся к концу 2 мир войны:

- 6) S-16 нитрат аммония -32%, нитрат натрия 6-8%, нитрат калия 0-2%, этилендиаминдинитрат -10%, гексоген -10%, алюминий -40%.
- 7) S-19 модифицированный: Нитрат аммония -55%, нитрат натрия -9%, нитрат калия – 4.2%, мочевины -1.8%, гексоген -15%, алюминий -15%. S-26 содержит вместо гексогена гексил.
- 8) S-22 нитрат аммония -44%, нитрат натрия 9%, нитрат калия 3%, этилендиаминдинитрат -14%, гексоген или гексил -15%, алюминий -15%.
- 9) Antisanzinate (ANS) нитрат аммония -60%, ТЭН -20%, нитрат гуанидина -10%, ДЦДА -10%. Исп. Итальянцами во время 2 мир войны Т пл. 104°C, встречались варианты с алюминием.
- 10) ASN нитрат аммония -70%, ТЭН -20%, ДЦДА -10%. СД 5500м/с при 1.55г/см<sup>3</sup>. Предварительно смесь нитрата аммония и дцда держится на протяжении 6-8 ч в расплавленном состоянии при этом образуется некоторое кол-во нитрата гуанидина и нитрата бигуанида. Изготавливается внесением ТЭНа при 115-118°C. Составы для подводного применения содержали 10% алюминия
- 11) Composition 1: Нитрат аммония -65.5%, нитрат натрия -10%, дициандиаמיד – 14.5%, гуанидиннитрат -10%
- 12) Composition 2: Нитрат аммония -60%, нитрат натрия -24%, дициандиаמיד – 8%, гуанидиннитрат - 8%

В США вскоре после 2 мир. войны были разработаны следующие составы:

- 13) Нитрат аммония -80.1%, ацетат натрия -9.9%, алюминий 10%
- 14) Нитрат аммония - 60.5%, нитрат натрия -18%, алюминий -11%, мочевины - 10.5%. Смесь изготавливалась литьем для использования в качестве разрывного заряда в снарядах и бомбах. Чувствительность к удару 38дюймов для груза 2 кг. Температура вспышки 294°C. Температура заливки 103°C. В литом состоянии показывала несколько худшие показатели по осколочности чем тротил и поэтому была заменена амматексами.
- 15) Эвтектика разработанная в Лос-Аламосской лаборатории и способная детонировать в идеальном режиме даже без добавок обычных ВВ: 1.38ч нитрата аммония и 1ч аммониевой соли 3,5-динитро-1,2,4-триазола (ADNT) Т пл. 112°C, чувствительность к удару 12 tool 2.5кг – 65см. Плотность 1.63г/см<sup>3</sup>. Давление дет. волны 27.3ГПа. Может быть использована как литьевая основа для гексогена, октогена, нитрогуанидина и т.д. Литьевая смесь 1.38ч нитрата аммония, 1ч аммониевой соли 3,5-динитро-1,2,4-триазола и 1.5ч гексогена имеет скорость детонации 8520м/с при 1.718г/см<sup>3</sup>.
- 16) ЕАК: нитрат аммония -46%, этилендиаминдинитрат -46%, нитрат калия -8% Скорость детонации до 7500 м/с, критический диаметр детонации 40 мм. Смесь маловосприимчива к удару, трению, огню, детонации (Не детонирует от детонатора №8), восприимчивость к детонации может быть повышена добавлением 1-2% стеклянных микросфер. Может заменять тротил в крупных боеприпасах.
- 17) NEAK Нитрогуанидин – 49.1%, этилендиамин динитрат – 25%, нитрат аммония -21.15%, нитрат калия – 3.75, стеклянные микросферы – 0.9%. Скорость детонации 7030м/с при 1.59г/см<sup>3</sup> (заряд 1.2 дюйма) и 7420м/с при 1.59г/см<sup>3</sup> (заряд 1.4 дюйма). Смесь может использоваться для заливки в боеприпасы вместо тротила. Чувств. К удару 105см (12tool 2,5 кг)(тротил -56см)
- 18) Аналогичная смесь NEAK Нитрогуанидин – 8%, этилендиамин динитрат – 46%, нитрат аммония - 39%, нитрат калия – 7%. Т пл. 98°C. Т затв 81°C. Скорость детонации 8020м/с при плотности заливки 1.64г/см<sup>3</sup>. Чувств. К удару 55см, (Композиция В -36см). Предложена в качестве литьевой основы для гексогена и алюминия.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 253,271

2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960. A341.
3. US4300962
4. US4421578
5. US4110136
6. US4419155
7. Mary M. Stinecipher. Eutectic composite explosives containing ammonium nitrate LLNL, Livermore, CA LA-UR-81-917

## 9.6 Термобарические смеси.

Термобарические боеприпасы занимают промежуточное положение между боеприпасами с обычными ВВ и объемно-детонирующими зарядами (т.н. вакуумными бомбами). Напомним, что **объемно-детонирующими зарядами** называют боеприпасы, в общем случае состоящие из центрального разрывного заряда (**ЦРЗ**) расположенного в центре боеприпаса, и жидкого, летучего топлива (обычно окиси этилена и пропилена), распределенного по периферии заряда. При срабатывании ЦРЗ топливо распыляется в окружающем воздухе (хотя в некоторых конструкциях распыление идет другим способом), образуя облако топливно-воздушной смеси, которое затем подрывается специальным устройством. В результате чего образуется мощная ударная волна с продолжительным фронтом сжатия-расширения, способная сохранять разрушительную способность на заметно больших расстояниях, чем заряды обычных ВВ такой же массы. Более того подобная взрывная волна способна «затекать» в укрытия, окопы, блиндажи, тоннели и т.п.

**Термобарические заряды** конструктивно состоят из ЦРЗ, выполненного из обычного ВВ с высокой скоростью детонации, вокруг которого находится термобарическая смесь, представляющая собой конденсированное ВВ с высоким содержанием металлического горючего. Взрыв состоит из 3х стадий:

- 1) Подрыв ЦРЗ, дающий начальную детонационную волну. (Длительность - микросекунды)
- 2) Детонационная волна от ЦРЗ инициирует детонацию термобарической смеси, которая детонирует или дефлагрирует с меньшей скоростью. (анаэробная стадия. Длительность – сотни микросекунд)
- 3) Расширение и горение продуктов взрыва за счет кислорода воздуха позади фронта ударной волны. При этом ударная волна способствует перемешиванию и сгоранию продуктов детонации за счет окружающего воздуха (аэробная стадия. Длительность – миллисекунды и более)

В отличие от объемно-детонирующих зарядов термобарические не ограничены эффективной массой, равной 20-30кг, ниже которой объемно-детонирующий боеприпас перестает эффективно работать. Это позволяет вооружать термобарическим оружием небольшие подразделения вплоть до отдельных бойцов. Термобарические боеприпасы менее подвержены атмосферным явлениям (например действию ветра), чем объемно-детонирующие, т.к. для осуществления взрыва не требуется время на формирование облака. Кроме того ударная волна от взрыва термобарического заряда тоже способна затекать в укрытия, нанося поражение. Однако эффективность термобарических боеприпасов на открытой местности сравнительно невысока, лишь в закрытых и полуоткрытых помещениях они показывают высокую эффективность благодаря интенсивному догоранию частиц металла на отраженных ударных волнах.

На практике используются жидкие (загущенные) и твердые термобарические смеси. Твердые также называют Enhanced Blast Explosives (EBW).

Исторически первыми были реализованы жидкие смеси в Советском Союзе, они нашли применение в РПО-А «Шмель», который с успехом использовался советскими войсками в Афганистане с 1984года.

Как правило жидкие смеси представляют собой составы на основе жидких летучих нитроэфиров с 40-75% порошкообразного металлического горючего. ЦРЗ составляет 10-20% от массы термобарического заряда.

Советские термобарические композиции представляли собой смеси изопропилнитрата с большим количеством порошкообразного магния (по другим данным использовалась загущенная смесь изопропилнитрата, алюминия и гексогена).

Из современных жидких и загущенных смесей следует отметить:

- 1) Смесь №5672-10 фирмы Talley, состоящую из 32% алюминия, 40% циркония, 26.75% изопропилнитрата и 1.25% загустителя.
- 2) Смеси комплексного поражающего действия из патента RU2209806 вязкопластичной консистенции (агрегатное состояние может быть переведено в твердое путем добавления нескольких процентов модификатора – ароматического нитрозамина или хинолинового эфира):
- 3) Гексоген или октоген – 15%, этилнитрат – 40%, алюминий- 38%, загуститель (полибутадиеновый каучук) – 7%. Тротильный эквивалент по давлению взрыва 2.3.
- 4) Гексоген или октоген – 8%, этилнитрат – 40%, ПХА-7% алюминий – 18.5%, минеральное масло – 19.5%, загуститель (полибутадиеновый каучук) – 7%. Тротильный эквивалент по давлению взрыва 2.3.

- 5) Перхлорат аммония – 30%, этилнитрат – 18%, алюминий – 50%, загуститель (полибутадиеновый каучук) – 1%, Синтетические жирные кислоты – 1%. Тротиловый эквивалент по давлению взрыва 2.0.
- 6) Нитрат аммония – 32.5%, октоген или гексоген – 32.5%, этилнитрат – 3%, алюминий – 30%, загуститель (полибутадиеновый каучук) – 2%, Тротиловый эквивалент по давлению взрыва 2.1. Смесь полупластичная.

Однако жидкие нитроэферы типа изопропилнитрата обладают высокой летучестью и токсичностью, вследствие чего могут возникнуть проблемы при хранении и эксплуатации боеприпасов.

Американские военные стандарты не рекомендуют использовать смеси в жидком агрегатном состоянии, поэтому были разработаны твердые термобарические составы, которые по сути представляют собой обычные флегматизированные ВВ на основе гексогена или октогена с повышенным содержанием металла. Путем размещения их по периферии ЦРЗ, удалось достичь эффекта, близкого к эффекту жидких термобарических составов. По видимому первым твердым составом, использованным в SMAW была композиция А-3 (Гексоген – 91%, воск-9%) с добавкой 30% алюминия. Несколько позже, в связи с развитием концепции боеприпасов пониженной уязвимости эта смесь была заменена составом РВХН-18, представляющим собой смесь 64.4% октогена, 30.0% алюминия, 1.4% НyTemp и 4.2% диоксиладипината. Эта же смесь была предложена для снаряжения термобарических выстрелов к гранатомету M72 LAW.

Твердые термобарические смеси имеют определенный недостаток: при увеличении количества металла более чем на 5-10% от стехиометрического максимума (когда весь кислород тратится на окисление металла), металл начинает сгорать с меньшей скоростью и его энергия становится бесполезной для создания ударной волны, поэтому согласно патенту US6969434 необходимо дополнительно вводить окислитель – нитрат или перхлорат аммония или специальным образом осаждать частицы окислителя на частицах металла. Согласно патенту твердая термобарическая смесь может состоять из 20-40% порошкообразного металла, 15-35% перхлората аммония, 10-15% полибутадиенового каучука, 30-55% октогена и 4-6% пластификатора + добавки.

Этого недостатка лишены жидкие смеси, потому что жидкие нитроэферы типа изопропилнитрата даже на анаэробной стадии реагируют лишь частично, несдетонировавшая же часть обеспечивает эффективное воспламенение металлического порошка на аэробной стадии. Следует отметить что «КПД» по созданию волны с продолжительными фазами расширения-сжатия у жидких смесей также выше: на конечной (аэробной) стадии выделяется 2/3-1/2 части запасенной энергии, тогда как у твердых смесей выделяется только 1/3-1/4 части энергии, остальная же часть выделяется на первичной стадии.

Литература:

1. Chris Ludwig. Verifying performance of thermobaric materials for small to medium caliber rocket warheads. Проспект фирмы Talley defence systems.
2. Arno Nahma, Karri Palovuori and Yair Solomon. TNT EQUIVALENCY OF THERMOBARIC EXPLOSIVES. Proc. of 36<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2005.
3. Dr. Kjell-Tore Smith. PRESSABLE THERMOBARIC EXPLOSIVES. ALUMINIUM CONTAINING COMPOSITIONS BASED ON HMX AND RDX. Proc. of 36<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2005.
4. Nancy Johnson etc. EVALUATION OF EXPLOSIVE CANDIDATES FOR A THERMOBARIC M72 LAW SHOULDER LAUNCHED WEAPON. NDIA 39th Annual Gun & Ammunition/Missiles & Rockets Conference.
5. Ruth A. Schaefer etc. Development and Evaluation of New High Blast Explosives. Proc. of 36<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2005.
6. US6969434
7. US6846372
8. RU2209806

## **Смесевые ВВ для промышленных взрывных работ**

### **10.0 Аммиачноселитренные ВВ (АСВВ)**

АСВВ - ВВ, содержащие в качестве основного компонента и одновременно окислителя аммиачную селитру. Введение аммиачной селитры в состав ВВ позволяет значительно уменьшить общую стоимость ВВ и свести кислородный баланс к 1, что позволяет повысить работоспособность и значительно уменьшить количество вредных газов, выделяющихся при взрыве (важно при проведении подземных взрывных работ). В АСВВ, предназначенные для применения в шахтах, опасных по газу и пыли вводят пламегасители – хлориды натрия, калия, аммония. Эти добавки снижают температуру взрыва и предотвращают появление остаточного пламени при взрыве. АСВВ с добавкой пламегасителей называют предохранительными или антигризунтными. АСВВ выпускаются в большом количестве для проведения промышленных взрывных работ, некоторые пригодны для военного применения. Различают следующие основные типы АСВВ:

- 1) **Аммониты** – АСВВ, содержащие в качестве основных компонентов АС и нитросоединения.
- 2) **Аммоналы** – АСВВ, содержащие в качестве основных компонентов АС, нитросоединения и порошок алюминия (в данной книге они отнесены к аммонитам, хотя часто их выделяют в отдельную группу).
- 3) **Амматолы** – АСВВ, содержащие в качестве основных компонентов АС и тротил (в данной книге они отнесены к аммонитам, хотя часто их выделяют в отдельную группу).
- 4) **Динамоны** - АСВВ, содержащие в качестве основных компонентов АС и невзрывчатые, в самостоятельном виде, горючие.
- 5) **Водонаполненные АСВВ** – ВВ, содержащие в качестве основных компонентов АС, горючее (обычно ВВ типа тротила) и загущенную воду.
- 6) **Эмульсионные АСВВ** - ВВ, содержащие в качестве основных компонентов водную эмульсию АС (в смеси с другими водорастворимыми неорг. нитратами) в жидком горючем (обычно мазут, дизельное топливо). Стабильность эмульсии поддерживается эмульгатором.

В настоящее время во всем мире наметилась устойчивая тенденция замены порошкообразных и водонаполненных ВВ на эмульсионные, которые опережают все остальные АСВВ по соотношению цены, эффективности и удобства в применении.

**Табл. 28** Потребление АСВВ на взрывных работах в Германии.

АСВВ	1978г – Западная Германия		1998г – Объединенная Германия	
	Тонн	%	Тонн	%
ANFO	11000	40.7	13000	32.5
Порошкообразные АСВВ	3000	11.1	1000	2.5
Динамиты	10000	37.0	11000	27.5
Водонаполненные АСВВ	3000	11.1	-	-
Эмульсионные АСВВ	-	-	15000	37.5
Всего	27000	100	40000	100

### 10.1 Аммониты

Взрывчатые смеси содержащие нитрат аммония и нитросоединения. Применяющиеся в настоящее время аммониты обычно состоят из 61-97% нитрата аммония, 3-21% тротила. Предохранительные сорта содержат до 20% пламегасителя (**NaCl**). В целях экономии тротила и уменьшения слеживаемости в состав вводят древесную муку, торф и т.п. разрыхляющие горючие добавки. Для увеличения восприимчивости к детонации также могут содержать до 15% добавок ТЭНа, гексогена, нитроэфиров, в США для этих целей часто используют нитрометан. В качестве веществ повышающих водоустойчивость используют стеараты железа, кальция, цинка, мел, крахмал и др. Скальный **аммонит №1** для повышения мощности и дробящего действия содержит флегматизированный гексоген. Теплота взрыва аммонитов 1.3 – 5.5 МДж/кг. Выпускают гл. обр. в патронах, шашках, гранулах, а также в порошкообразном виде. Применяются для взрывных работ, в военное время могут использоваться в боеприпасах. Аммониты, содержащие малое кол-во бризантного ВВ теряют способность детонировать при сильном уплотнении, поэтому обычно используются при плотностях 1.0-1.3 г/см<sup>3</sup>. При хранении склонны к слеживаемости, при этом заряд уплотняется и детонационная способность резко падает.

Наиболее распространенный аммонит – аммонит №6ЖВ (см. далее).

Для взрывной обработки металлов используют порошкообразные аммониты серии **АТ**, состоящие из АС и 3-7% тротила. Скорость детонации 1500-3800м/с. при насыпной плотн. 0.85-0.9 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 270-285 мл. Чувств. К удару 4-8% для груза 10кг и 25см. Безотказно детонируют от промежуточного детонатора. В опр. условиях восприимчивы к КД№8.

Грануляция аммонитов позволяет значительно улучшить водостойкость и сыпучесть (такие ВВ пригодны к механическому заряданию). Однако они менее восприимчивы к детонации и для подрыва требуют промежуточного детонатора.

Гранулированные смеси аммиачной селитры и тротила называются **граммонитами** и **зерногранулитами**. Напр. граммонит 79/21.

Гранулированные смеси, состоящие из эмульсии аммиачной селитры и др. неорг. нитратов в тротиле, образованной в присутствии ПАВ и пластификаторов называются **гранитолами**.

#### Некоторые типичные составы аммонитов:

- 1) **Аммонит скальный №1** NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> –66%, Тротил -5%, гексоген –24%, алюминий -5%. Использовался для взрывных работ для взрывания крепких и особо крепких горных пород.

- Фугасность –450-480мл. Скорость детонации 4800-5300м/с. Критический диаметр без оболочки 5-6мм. Выпускался до середины 80х годов.
- 2) **Аммонит №1ЖВ серный** (Предохранительный)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 52%, Тротил – 11.5%, хлорид аммония – 30%, нитроэфиры – 5%, древесная мука -1.5%. Фугасность –200-220мл. Скорость детонации 2500-3000м/с.
  - 3) **Аммонит№2  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  –88%, Тротил -12%.
  - 4) **Аммонит №3 нефтяной** (Предохранительный)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 52.5%, Тротил – 7%, хлорид калия – 30%, нитроэфиры – 9%, стеараты -1.5%. Фугасность –220-240мл. Скорость детонации 2800-3200м/с.
  - 5) **Аммонит АП - 4ЖВ** (Предохранительный. Класс 3)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 68%, Тротил - 17%, хлорид натрия или хлорид калия – 15%. Фугасность –285-300мл. Скорость детонации 3600-4200м/с.
  - 6) **Аммонит АП - 5ЖВ** (Предохранительный. Класс 3)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 70%, Тротил - 18%, хлорид натрия или хлорид калия – 12%. Фугасность –320-330мл. Скорость детонации 3600-4600м/с.
  - 7) **Аммонит №6ЖВ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 79%, Тротил - 21%. Скорость детонации 3600-4800м/с. при плотн. в патроне 1.0-1.2 г/см<sup>3</sup>. Бризантность 14-16 мм, Фугасность 360-365 мл. Чувств. К удару 16-32% для груза 10кг и 25см. Объем продуктов взрыва 895л/кг. Теплота взрыва аммонита №6ЖВ 4.2 МДж/кг. Восприимчив к первичным средствам инициирования (КД №8). Критический диаметр без оболочки 10-13мм
  - 8) **Аммонит №7  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 81.5%, Тротил -14%, древесная мука –4.5% Использовался для взрывных работ. Скорость детонации 4070м/с при плотн. 1.0-1.1 г/см<sup>3</sup>. Бризантность 14 мм, Фугасность –350 мл.
  - 9) **Аммонит №8** (Предохранительный)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 68%, Тротил - 10%, сосновая кора – 2%, хлорид натрия – 20% Использовался для взрывных работ. Плотн. 1.0-1.1 г/см<sup>3</sup>. Бризантность 12 мм, Фугасность –250 мл.
  - 10) **Аммонит №9  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 87%, Тротил - 5%, сосновая кора – 8%. Использовался для взрывных работ. Плотн. 0.9 г/см<sup>3</sup>. Бризантность 11 мм, Фугасность –310 мл.
  - 11) **Аммонит №10  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 86%, Тротил - 8%, сосновая кора – 6%. Использовался для взрывных работ. Плотн. 0.9 г/см<sup>3</sup>. Бризантность 12 мм, Фугасность –320 мл. Скорость детонации 3200-3600м/с Критический диаметр без оболочки 15-20мм
  - 12) **Аммонит В-3  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 82%, Тротил – 16.5%, асфальтит – 1%, парафин 0.5%. Использовался для взрывных работ. Плотн. 0.95-1.1 г/см<sup>3</sup>. Бризантность 15 мм, Фугасность – 370 мл.
  - 13) **Аммонит ПЖВ-20** (Предохранительный. Класс 4)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 64%, Тротил - 16%, хлорид натрия или хлорид калия – 20%. Фугасность –265-280мл. Скорость детонации 3500-4000м/с.
  - 14) **Аммонит Т-19** (Предохранительный. Класс 4)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 61%, Тротил - 19%, хлорид натрия или хлорид калия – 20%. Фугасность –270-280мл. Скорость детонации 3600-4300м/с.
  - 15) **Русский Беллит  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  –83%, динитробензол -17% Использовался в первую мировую войну в бомбах и гранатах
  - 16) **Аммоксил  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  –82%, Ксилит – 18% - использовался в минах и ручных гранатах.
  - 17)  **$\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 88%, тротил – 5.5%, древесная мука -4.4%, Мин масло –2.1%. Используется для взрывных работ. Скорость детонации 3200м/с при плотн. 1.0 г/см<sup>3</sup>. Бризантность 14 мм, Фугасность –350 мл.
  - 18)  **$\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 84.8%, тротил – 11.5%, динитротолуол – 2%, древесная мука -1.5%, Мин масло– 2.1%. Используется для взрывных работ. Скорость детонации 3500м/с при плотн. 1.0 г/см<sup>3</sup>. Фугасность –360 мл.
  - 19)  **$\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 88%, Ксилит – 12% - используется для взрывных работ.
  - 20)  **$\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 50%, Ксилит – 12.5%, Тротил – 37.5% - использовался для заливки снарядов.
  - 21) **«Громобой»  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 72%, Пикрат аммония - 28% Использовался в авиабомбах, минах, снарядах и для взрывных работ во время 1 мир. войны. Из-за низкой хим. стойкости (при хранении частично образуется пикриновая кислота) в настоящее время не применяется.
  - 22) **Мансит  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 72%, Пикрат аммония - 23%, битум - 5% Аналог громобоя, в настоящее время не используется.
  - 23) **Зерногранулит 70/30  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  –70%, Тротил -30%. Фугасность –330-340мл. Критический диаметр без оболочки 40-60мм.
  - 24) **Зерногранулит 50/50  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  –50%, Тротил -50%. Фугасность –340-350мл. Скорость детонации 3600-4200м/с. Критический диаметр без оболочки 40-50мм.

#### Разновидности Аммонитов:

### **Амматылы (воен.)**

Смеси, содержащие 30 – 80%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и 70 – 20% тротила. По чувствительности к удару незначительно превосходят тротил, с ростом содержания нитрата аммония восприимчивость к детонации и бризантность падает, а фугасность повышается. Во время 2 Мир. Войны составляли большую часть производимых ВВ для боеприпасов. Наибольшее применение находили **амматол 80/20**, снаряжаемый прессованием и **амматол 50/50**, предназначенный для заливки. **амматолом 80/20** также можно снаряжать боеприпасы экструзией. **амматол 80/20** имеет теплоту взрыва 4.27 МДж/кг (Вода - жидкость). скорость детонации 4000м/с. при плотн. 1.0 г/см<sup>3</sup>, 5080м/с при 1.46 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 130% от тротила. Бризантность (песочная проба) 74%. Для **A50/50** скорость детонации 5600м/с. при плотн. 1.59 г/см<sup>3</sup> Фугасность 128% от тротила. Бризантность (песочная проба) 90%. Для **A60/40** скорость детонации 5500м/с. при плотн. 1.61 г/см<sup>3</sup> Фугасность 125% от тротила. Бризантность (песочная проба) 90%. А 80/20 применяется для взрывных работ, в воен. время использовался в боеприпасах (крупнокалиберные снаряды и авиабомбы), А., содержащие более 30% тротила изготавливаются смешением расплава тротила с  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и последующим прессованием в шашки, либо заливкой. Для улучшения восприимчивости к первичным средствам инициирования литевых амматолов предложено добавлять к тротилу до 14% ТЭНа (в пределах естественной растворимости). Это позволяет использовать амматылы для изготовления промежуточных детонаторов.

При продолжительном хранении амматолов в металлическом корпусе, они становятся чувствительными к тепловым и мех. воздействиям. Из-за медленной реакции между нитратом аммония и металлом постепенно выделяется аммиак, и образуются нестабильные комплексы тротила с аммиаком, которые могут самовоспламеняться или взрываться при выплавлении или ударном воздействии. Поэтому для амматолов часто применяют футлярное зарядание или внутреннюю лакировку корпуса боеприпаса.

### **Динафталит (воен. Шнейдерит)**

Смесь  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и динитронафталина 88:12 или 80:20. Теплота взрыва 4.1 МДж/кг. Применяется для взрывных работ в т.ч. и для подземных, в воен. время в боеприпасах (авиабомбы и фугасы). Фугасность – 340мл.

### **Карбатылы.**

Литевые смеси на основе аммиачной селитры и мочевины, сенсibiliзирoванные тротилом. Могут содержать металлы – алюминий или ферросилиций, а также структурoобразователи (карбоксиметилцеллюлозу), шшиту ю хромпиком.

Для образования легкоплавкого р-ра мочевины и аммиачной селитры содержат 3-5% воды. Плавятся при температуре выше 50°C. Обладаю высокой плотностью – и могут изготавливаться непосредственно на месте проведения взрывных работ, заливаются непосредственно в скважину, где потом и застывают. Водостойчивы. Практически нечувствительны к искре, огню и мех. воздействиям. Не восприимчивы к первичным средствам инициирования. Теплота взрыва 3.43 – 5.68 МДж/кг. Скорость детонации 4000-5000 м/с. Фугасность 320-470мл. Плотность литых зарядов 1.5-1.65 г/см<sup>3</sup>.

### **Аммоналы**

Патронированные смеси, содержащие 66-80.5%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , мелкодисперсный алюминий в кол-ве 4.5-10%, повышающий теплоту взрыва и фугасное действие. Большое содержание алюминия (более 20-25%) в смесях на основе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  считается нецелесообразным, т.к. резко возрастает кол-во непрореагировавшего металла. Для улучшения водостойкости и детонационной способности обычно содержат нитросоединения (тротил, реже гексоген, ТЭН и т.д.) Восприимчивы к первичным средствам инициирования. Чувствительны к огню. Теплота взрыва 4.94 – 5.66 МДж/кг. Скорость детонации 3800-6500 м/с. Бризантность 16-22мм. Фугасность 410-460мл. Плотность прессованных 1.4-1.58 г/см<sup>3</sup>. Применяются для взрывных работ в патронированном виде, смеси с достаточно большим содержанием бризантного ВВ в воен. время могут применяться в боеприпасах.

Простейшие аммоналы это бинарные смеси  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и алюминия, которые в современной литературе рассматриваются под названием динамоны (см. также); при содержании алюминия 40% расчетная теплота взрыва достигает 9.2 МДж/кг. Однако подобные двойные смеси в настоящее время не используются, т.к. они отличаются весьма низкой детонационной способностью и при недостаточном инициирующем импульсе склонны к дефлаграции - переходу процесса детонации в неустойчивый процесс взрывного горения со скоростью взрывчатого превращения неск. сотен м/с. А их применение экономически менее эффективно, чем применение других аммиачноселитренных ВВ.

Гранулированные смеси тротила,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и алюминия называются

### **Граммоналы.**

### **Некоторые типичные составы аммоналов:**

- 1) Аммонал ВА-4**  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 80.5%, алюминий – 4.5%, тротил – 15%. Фугасность 410 - 430 мл. Скорость детонации 4000-4500м/с. Критический диаметр без оболочки 12-14мм

- 2) **Аммонал скальный №3  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 72%, Тротил - 5%, гексоген – 15%, алюминий-8%. Использовался для взрывных работ. Фугасность –450-470 мл. Скорость детонации 4000-4500м/с. Критический диаметр без оболочки 8-10мм.
- 3) **Minol 2  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 40%, алюминий – 20%, тротил – 40%. Исп. для снаряжения боеприпасов во время и после 2 мир. войны. Скорость детонации 5820 м/с при 1.68 г/см<sup>3</sup>. Бризантность 95% от тротила (песочная проба). Термическая стабильность в вакууме 0.105мл газа с 0.25г при 120°C за 22ч. Фугасность 163% от тротила. Более поздние составы содержали аммиачную селитру стабилизированную 20% нитрата калия, однако до их реального применения в боеприпасах так и не дошло.
- 4) **Граммонал А-8  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 80%, алюминий – 8%, тротил – 12%. Фугасность 420 - 440 мл. Скорость детонации 3800-4000м/с. Критический диаметр без оболочки 30-40мм
- 5) **Граммонал А-45  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 40%, алюминий – 45%, тротил – 15%. Фугасность 440 - 460 мл. Скорость детонации 5800-6300м/с. Критический диаметр без оболочки 60-80мм
- 6)  **$\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 79%, алюминий – 8.5%, пентолит – 11.5%, стеарат – 1.0. Теплота взрыва 5.38 МДж/кг. Фугасность 400мл. Скорость детонации 4300м/с. при плотн. 1.15 г/см<sup>3</sup>. Использовался для взрывных работ.
- 7)  **$\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 82.4%, алюминий – 6%, тротил – 10.6%, добавки (мин. масло, стеараты) – 1%. Теплота взрыва 5.04 МДж/кг. Фугасность 440мл. Скорость детонации 4400м/с. при плотн. 1.05 г/см<sup>3</sup>. Исп. для взрывных работ.
- 8)  **$\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 67%, алюминий – 10%, ТЭН – 19%, воск -4% Смесь РНР. Использовалась для снаряжения осколочно-фугасных снарядов.
- 9)  **$\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 65%, алюминий – 15%, тротил – 20% Использовался в боеприпасах.
- 10)  **$\text{NH}_4\text{NO}_3$**  – 25%, алюминий – 25%, тротил – 50%. (теплота взрыва 7.21 МДж/кг) Исп. для снаряжения боеприпасов.

#### Литература:

1. Т. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 266
2. Т. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 4 – Pergamon Press. Oxford. 1984- P. 515-546
3. Дубнов Л.В. Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества – 3-е изд., перераб. и доп. – М. Недра, 1988.
4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 34
5. Генералов М.Б. Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ: Учеб. Пособие для вузов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004
6. RU2202525
7. Andrzej Maranda, Barbara Golabek and Johann Kasperski. DETONATION AND APPLICATION CHARACTERISTICS OF THE LATEST GENERATION OF EMULSION EXPLOSIVES. Proc. of 5th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2002.

## 10.2 Динамоны

Патронированная смесь мелкодисперсного  **$\text{NH}_4\text{NO}_3$**  и невзрывчатого горючего, (преимущественно в стехиометрических пропорциях): древесная мука, уголь, торф, сажа, алюминий или более дешевый ферросилиций, а также мазут, нефтяные масла, парафин – для снижения гигроскопичности.

Порошкообразные прессованные Д. чувствительны к огню, в сухом виде довольно восприимчивы к первичным средствам инициирования, но при этом обладают низкой детонационной способностью (склонны к дефлаграции – взрывному горению), неводоустойчивы и имеют тенденцию к слеживаемости. Водоустойчивые динамоны имеют индекс «В» и изготавливаются с применением гидрофобного легкоплавкого горючего типа парафина или церезина. Нечувствительны к удару.

Гранулированные динамоны обладают еще меньшей детонационной способностью (для подрыва необходим вторичный заряд) и меньшей гигроскопичностью. Пригодны к механизированному заряданию. Динамоны предназначенные для подводных взрывных работ – состоят из парафина с алюминием, нанесенного в расплавленном виде на АС.

Теплота взрыва динамонов 3.0 – 4.2 МДж/кг. Скорость детонации 2500 - 4500м/с. Максимальная скорость детонации динамонов равная 3800-4000 м/с достигается при зарядании этих ВВ в скважины, выбуренные в скальных породах, диаметром 150мм. При диаметрах же близких к критическим реализуется скорость детонации равная 1500-1700 м/с. Динамоны применяются для взрывных работ. В воен. время могут применяться для снаряжения боеприпасов. Смесь АС и торфа (Динамон Т) в Велик. Отеч. войну

использовалась для снаряжения противотанк. мин (для подрыва использовался промежуточный детонатор – 50г тротиловая шашка).

На детонационную способность динамонов, оказывают влияние (больше чем для других АСВВ), степень и характер измельчения компонентов. Переизмельчение одного из компонентов может обусловить преобладание во фронте детонации продуктов разложения этого компонента и затруднить разложение другого. Неодинаковая скорость превращения в газообразные продукты компонентов смеси во фронте детонации приводит к удлинению зоны хим. превращения, к увеличению разброса частиц и газообразных продуктов отдельных компонентов и поэтому невыгодно отражается на детонационной способности ВВ. Например чрезмерное измельчение торфа в составе динамона при сохранении средних размеров частиц окислителя ухудшает взрывчатые св-ва последнего. Этот эффект объясняют флегматизацией смеси в результате обволакивания частиц селитры невзрывчатым компонентом - торфом и затруднением вследствие этого воспламенения и сгорания частиц селитры. Аналогичным способом можно объяснить худшую детонационную способность смеси аммиачной селитры с жидким горючим (мазут, дизельное топливо и т.п.); рассчитанной на нулевой кислородный баланс, по сравнению с составом с пониженным содержанием горючего. (На примере смеси АС + мазут, при содержании в смеси 3% мазута детонационная способность максимальна – крит. диаметр около 30мм. Тогда как при содержании ~6% мазута, соответствующем максимальной величине работоспособности смеси крит. диам. составляет ок. 40мм.)

При добавлении к аммиачной селитре порошкообразного алюминия, наблюдается увеличение скорости детонации, однако при содержании алюминия более 10% наблюдается постепенное снижение скорости детонации и восприимчивости к первичному импульсу при этом теплота взрыва и, соответственно фугасность продолжают незначительно увеличиваться вплоть до содержания алюминия 25-40%.

#### **Разновидности Динамонов:**

##### **Игданиты**

Аббревиатура от «Институт горного дела Академии наук». Аналоги игданитов – **ANFO, Декамон, Пермон-1, Солетрол, Аммонекс-1.**

Наиболее дешевое и самое массовое ВВ для взрывных работ. Изготавливаются на месте проведения взрывных работ; состоят из 5-6% дизельного топлива или солярового масла и гранулированного или чешуйчатого **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>**. Наилучшей детонационной способностью обладает игданит, изготовленный из пористой АС с добавкой ПАВ. ПАВ улучшают контакт между окислителем и горючим и предотвращают стекание горючего с пов-ти гранул. Предложено опудривать гранулы АС безводным сульфатом кальция (а также аэросилом или диатомитом), образующего на пов-ти гранул нитратом аммония сильнопористый комплексный продукт с хорошей впитывающей способностью.

Неводоустойчивы. При незначительном увлажнении впитывающая способность гранул АС и детонационная способность резко уменьшаются. При влажности 0.19% непористая гранулированная аммиачная селитра впитывает 13.3% дизельного топлива, тогда как при влажности 0.26% только 1.5%. При дальнейшем увлажнении впитывающая способность остается постоянной и варьируется в пределах 1.5-2%, поэтому часто в состав вводят дополнительное горючее для обеспечения кислородного баланса близкого к 1, и получая таким образом различные динамоны. Теплота взрыва игданита 3.76 МДж/кг. Плотность в скважине до 1.1 г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации 2200-2800м/с при плотн. 1.0 г/см<sup>3</sup>. фугасность 320-330мл. Критический диаметр детонации 120-150мм в бумажной оболочке и 25-30мм в стальной оболочке. Минимальный инициирующий импульс 20-30г тротила. Сухая смесь мелкодисперсной АС с 3-4% содержанием дизельного топлива может детонировать от первичных средств инициирования.

##### **Гранулиты**

Содержат гранулированную смесь **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** и жидкого горючего, опудренные древесной мукой или порошком алюминия. Теплота взрыва 3.8 – 5.2 МДж/кг. Применяются для взрывных работ.

#### **Некоторые типичные составы динамонов:**

- 1) **Динамон 1 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** – 88%, бурый уголь – 12%.
- 2) **Динамон Т NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** – 88%, торф – 12%. Бризантность 13-16мм. Скорость детонации 2900-3500м/с при плотн. 1.0-1.1 г/см<sup>3</sup> (Заряд в металлической трубе диаметром 32мм и толщиной стенок 4 мм) Фугасность 320мм. Теплота взрыва 933ккал/кг.
- 3) **Динамон СШ NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** – 85%, мука сосновых шишек – 15%. Бризантность 16-17мм. Скорость детонации 4200-4400м/с при плотн. 1.0-1.1 г/см<sup>3</sup> (Заряд в металлической трубе диаметром 32мм и толщиной стенок 4 мм) Фугасность 340мм. Теплота взрыва 939ккал/кг.
- 4) **Динамон ДМ NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** – 85%, древесная мука – 15%. Бризантность 10-13мм. Скорость детонации 2800м/с при плотн. 1.0-1.1 г/см<sup>3</sup> (Заряд в металлической трубе диаметром 32мм и толщиной стенок 4 мм) Фугасность 320мм. Теплота взрыва 937ккал/кг.
- 5) **Гранулит АС-4 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** – 91.8%, дизельное топливо – 4.2%, алюминий – 4% Теплота взрыва 1080 Ккал/кг. Объем продуктов взрыва 910л/кг. Фугасность 390-410мл. Скорость детонации

2600-3200м/с при плотн. 1.0-1.3 г/см<sup>3</sup>. (Заряд в стальной трубе диаметром 40мм, промежуточный детонатор 10г) Критический диаметр детонации 60-100мм в бумажной оболочки и 20-25мм в стальной оболочке. Минимальный инициирующий импульс 5-10г тротила.

- 6) **Гранулит АС-2 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** – 92.8%, дизельное топливо – 4.2%, Древесная мука – 3% Теплота взрыва 915 Ккал/кг. Объем продуктов взрыва 985л/кг. Фугасность 320-330мл. Скорость детонации 2400-3200м/с при плотн. 1.0-1.3 г/см<sup>3</sup>. (Заряд в стальной трубе диаметром 40мм, промежуточный детонатор 10г) Крит. диаметр в бумажной оболочке 100-120мм. Чувств. к удару 4-16%.
- 7) **Динамон АМ-10 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** – 87.7%, минеральное масло – 2.3%, алюминий – 10% Теплота взрыва 1295 Ккал/кг. Объем продуктов взрыва 800л/кг. Фугасность 425-460мл. Скорость детонации 4100-4300м/с при плотн. 1.0-1.3 г/см<sup>3</sup>. (Заряд в стальной трубе диаметром 40мм, промежуточный детонатор 10г) Промежуток передачи детонации 2-3 см для заряда диаметром 32мм, 5-8см для заряда диаметром 40мм.
- 8) **Динамон АМ-8** содержит 8% алюминия и 3% минерального масла. Теплота взрыва 1240 Ккал/кг. Объем продуктов взрыва 845л/кг. Фугасность 410-430мл. Скорость детонации 3000-3600м/с при плотн. 1.0-1.3 г/см<sup>3</sup>. (Заряд в стальной трубе диаметром 40мм, промежуточный детонатор 10г)
- 9) **Гранулит АС-8В** (водоустойчивый) имеет тот же состав и те же характеристики, что и Динамон АМ-8, только вместо минерального масла используется сплав парафина и церезина, нанесенный на гранулы аммиачной селитры. Критический диаметр детонации 80-110мм в бумажной оболочки и 20-25мм в стальной оболочке. Минимальный инициирующий импульс 5-10г тротила.
- 10) **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** – 72%, алюминий – 25%, сажа – 3%. Использовался для взрывных работ. (Составы на основе порошка алюминия и аммиачной селитры не содержащие бризантных ВВ, в старой литературе относят к аммоналам. В настоящее время как ВВ практически не применяются. Добавка сажи увеличивает полноту сгорания алюминия)
- 11) **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** – 80%, алюминий – 20%. Использовался для взрывных работ и в боеприпасах во время 2 Мир Войны. Максимальная скорость детонации 3800м/с в заряде 110мм достигается при плотности ~1.05 г/см<sup>3</sup>. Фугасность 530мл. Бризантность по Гессу 15.5мм при 1.0 г/см<sup>3</sup> (Тротил свободнасыпанный– 13мм). Объем продуктов взрыва 700л/кг.
- 12) Немецкий динамон **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** – 90%, красный древесный уголь – 10%. Скорость детонации 4100-4210м/с при плотн. 1.01 г/см<sup>3</sup>. Использовался для взрывных работ.
- 13) **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** – 89%, алюминий – 3%, древесная мука – 7%, мин. масло – 1%. Теплота взрыва 4.2 МДж/кг. Скорость детонации 3600м/с. при плотн. 0.82 г/см<sup>3</sup>.Используется для взрывных работ.
- 14) **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** – 88-90%, уголь или древесная мука – 5-7%, мин. масло или дизельное топливо – 2-3%, Na- соль КМЦ 1%. Теплота взрыва 3.79 МДж/кг. Скорость детонации 3600м/с при плотн. 1.0 г/см<sup>3</sup>. Используется для взрывных работ.
- 15) Сплав **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** – 90%, уротропин – 9%, абиетиновая кислота – 1%. Смесь готовят плавлением при 145 °С, после чего быстро охлаждают и измельчают. Скорость детонации 5700м/с при 1.24 г/см<sup>3</sup>. 4090 при 1.44 г/см<sup>3</sup>.( заряд в стальной трубе диаметром 1.5дюйма)

Литература:

1. Т. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 4 – Pergamon Press. Oxford. 1984- P. 515-546
2. Дубнов Л.В. Бахареви́ч Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества – 3-е изд., перераб. и доп. – М. Недра, 1988.
3. Генералов М.Б. Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ: Учеб. Пособие для вузов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004
4. Красельщик В.Д. и др. Динамоны М., Союзвзрывпром, 1943г.
5. US4746380
6. GB1014071
7. Lu Chunxu – THE APPLICATION OF A SURFACE ACTIVE THEORY TO ENERGETIC MATERIALS - RESEARCH ON EXPANSION AMMONIUM NITRATE EXPLOSIVES – Proc. of 8th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2005.
8. Chunxu Lu. Research and Development of Powder Industrial Explosives in China. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 24, 27-29 (1999)
9. Jozef PASZULA, Waldemar A. Trzciński. DETONATION PERFORMANCE OF ALUMINIUM ENRICHED AMMONIUM NITRATE EXPLOSIVES. Proc. of 10th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2007.

### 10.3 Водонаполненные ACBB (Slurry explosives)

Основой водонаполненных ВВ является загущенный водный раствор аммиачной селитры или смесей аммиачной и натриевой (кальциевой) селитр. Смесей нитратов натрия и аммония образуют более концентрированные водные р-ры и обеспечивают меньшую температуру замерзания чем р-ры этих солей, взятые по отдельности. Реже используют перхлораты.

Водный гель заполняет промежутки между частицами ВВ, в результате чего водосодержащие ВВ выгодно отличаются от порошкообразных повышенной плотностью и лучшими взрывчатыми характеристиками. Также они обладают пластичностью или текучестью, пригодны для подачи по шлангу и к механическому заряданию с помощью спец. машин. Однако, при определенных условиях, вода может флегматизировать ВВ, поэтому состав комбинируют таким образом, чтобы соотношение между взрывчатыми хар-ками и механическими были оптимальными. Обычно содержание воды не превышает 20-25%.

Содержат сенсибилизатор - бризантное ВВ (тротил, иногда с добавками гексогена или ТЭНа), порошок алюминия повышающий теплоту взрыва. Порошок алюминия, предназначенный для применения в водосодержащих ВВ обычно подвергают пассивированию – формированию на пов-ти прочного и хим. стойкого слоя для предотвращения разложения под действием концентрированного водного р-ра селитр. Во избежание расслоения компонентов содержат загуститель (полиакриламид, Na-соль карбоксиметилцеллюлозы, гуаргам и т.д.). Для упрочнения (сшивки) загустителя, т.е. образования поперечных хим. связей и формирования плотного геля используют структурирующие добавки солей металлов переменной валентности – напр. соединения хрома, буры, сульфат алюминия и т.д. Для дополнительного загущения и сенсибилизации также возможно использование аэросила. Могут содержать разл. добавки, напр. антифризы. Устойчивы довольно продолжительное время в обводненных скважинах, т.к. сшитый загуститель препятствует вымыванию окислителя. В зависимости от состава представляют собой текучий гель или упругую пластичную массу.

Практически не восприимчивы к удару, открытому огню и первичным средствам инициирования. Критический диаметр составляет 90-300мм. В зависимости от консистенции выпускаются в патронах, мешках, или изготавливаются на месте применения в специальных смесительно-зарядных машинах.

В последнее время наметилась тенденция использования более дешевых водонаполненных ВВ не содержащих орг. нитросоединений. Вместо нитросоединений обычно используют нитраты или перхлораты орг. аминов (напр. метиламина, этилендиамина или нитрат гексаметилентетрамина). Для придания смеси способности детонировать от первичных средств инициирования, применяют методы по уменьшению плотности ВВ – добавляют стеклянные или пластмассовые микросферы или насыщают смесь микропузырьками газов.

Однако, в последнем случае со временем происходит диффузия и укрупнение пузырьков газа (коалесценция), приводящая к постепенному снижению дет. способности, поэтому такие ВВ непригодны для продолжительного хранения (больше неск. недель, иногда месяцев). Все ВВ, сенсибилизированные газовыми пузырьками или микросферами также резко теряют детонационную способность в условиях высокого гидростатического давления (напр. в сверхглубоких скважинах). В сенсибилизированном виде они имеют крит. диаметр детонации 5-20мм, скорость детонации от 3000 до 5500м/с. Плотность в заряде 0.85-1.35 г/см<sup>3</sup>.

Могут изготавливаться непосредственно на месте проведения взрывных работ в спец. машинах. Пригодны к мех. заряданию. Пластичные – выпускаются в патронах и шланговых зарядах.

#### Отечественные водонаполненные ВВ разделяют на:

##### Акваниты

Водонаполненные пластичные или гелеобразные ВВ (могут содержать до 20-25% воды) на основе **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** иногда в сплавах или смесях с другими нитратами, разл. горючими и взрывчатыми веществами в тонкодисперсном состоянии (тротил, алюмотол, бездымный порох и т.п.). Для предотвращения расслоения компонентов смеси вводят 1-3% водорастворимого полимера-загустителя (соли карбоксиметилцеллюлозы, полиакриламид, гуаргам и др.), для сохранения текучести при пониж. темп-ре – антифризы. Теплота взрыва 3 - 5 МДж/кг. плотн. 1.4 – 1.6 г/см<sup>3</sup>. Применяют гл. обр. для подземных взрывных работ. Скорость детонации до 5500м/с.

##### Акваналы

Содержат загущенный конц. р-р **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** 80-90%, чешуйчатый тротил до 20%, а для повышения теплоты взрыва - алюминий (или силикоалюминий), могут также содержать до 25% дополнительного окислителя (нитрат калия или натрия) и до 15% доп. горючего - мочевины. В качестве структурообразователя используют бихроматы, буру, квасцы и т.д., которые сшивают молекулы загустителя, повышая вязкость и предотвращая оседание дисперсных частиц. Плотн. до 1.75 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва до 6.1 МДж/кг. По

консистенции представляют собой подвижную массу или пластичный студень. Пластичные выпускаются в виде патронов и рукавов. Текучие могут заливаться непосредственно в скважину.

#### **Акватолаы**

Содержат тротил, алюминий, воду,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ . Представляют собой как правило текучую смесь гранулированного аммонита или аммонала в загущенном водном р-ре аммиачной селитры. Наиболее известный – акватола **T20**, содержащий около 20% гранулолола и 20% воды. Плохо восприимчивы к детонации. Для подрыва требуют 2-3 шашки по 400 г тротила. Плотн. 1.4 – 1.5 г/см<sup>3</sup>. Применяют гл. обр. для подземных взрывных работ. Скорость детонации 5000-5600м/с. Критический диаметр детонации 100-120мм. Теплота взрыва 3.35-3.77МДж/кг.

#### **Ифзаниты**

Содержат гранулированный алюмотол, воду,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Применяются для взрывных работ, при достаточном содержании воды подвижны и могут подаваться в скважину по шлангу.

Составы некоторых водонаполненных ВВ:

- 1) **Акватола 63/35** Нитрат аммония – 63%, тротил – 34%, Na-КМЦ – 3%, вода -15% (сверх 100%)
- 2) **Акватола АБ** Нитрат аммония – 51%, тротил – 28%, полиакриламид – 2%, вода -14%, антифриз - 5%.
- 3) **Акватола МГ** Нитрат аммония – 26.5%, нитрат натрия – 20%, алюмотол 75/25 – 40%, гуаргам – 1.5%, вода -12%.
- 4) **Акванала М-15** Нитрат аммония – 58.5%, тротил – 25%, алюминий – 15%, Na-КМЦ – 1.5%, бура 0.02-0.04%, вода -15%(сверх 100%). Фугасность 480мл.
- 5) **Акванала №1** Нитрат аммония – 57%, нитрат кальция-10%, тротил – 20%, алюминий – 5%, Na-КМЦ – 1%, Экстракт сульфитной целлюлозы – 1.0%, вода -6%.
- 6) **Акванит №2** Нитрат аммония – 44.2%, нитрат кальция-7.4%, тротил – 5%, гексоген – 35%, Na-КМЦ – 1.1%, азросил- 0.8%, вода -6.5%.
- 7) **Акванит №3Л** Нитрат аммония – 25.5%, нитрат натрия-32%, тротил – 30%, Na-КМЦ – 0.5%, вода -12%.
- 8) **Акванит №16** Нитрат аммония – 53%, нитрат кальция-10%, тротил – 29%, Na-КМЦ – 1%, вода - 6%.
- 9) **Реолит А2** (Швеция) аммиачная селитра – 28%, натриевая селитра -25%, тротил – 23% алюминий – 7.5%, вода -15%, загуститель и структурообразователь – 1.5%. Скорость детонации 5040м/с. при плотн. 1.5 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 4.9МДж/кг. Используется для взрывных работ, имеет текучую гелеобразную консистенцию.
- 10) **Реолит Р25** (Швеция) аммиачная селитра – 62.6%, тротил – 25%, вода -12%, загуститель (гуаргам) и структурообразователь - 1.4%. Теплота взрыва 3.57 МДж/кг. Скорость детонации 5500м/с. при плотн. 1.4 г/см<sup>3</sup>. Используется для взрывных работ, имеет текучую гелеобразную консистенцию.
- 11) **Кимит** (Швеция) Аммиачная селитра – 57%, нитрат натрия – 10%, вода -16%, алюминий -8%, горючее – 3.5%, этиленгликоль – 4% загуститель (гуаргам) и структурообразователь - 1.5 (0.05)%. Теплота взрыва 4.3 МДж/кг. Скорость детонации 3800-4000м/с. при плотн. 1.1-1.2 г/см<sup>3</sup>. Используется для взрывных работ, имеет пастообразную консистенцию. Водостойчив.
- 12) Нитрат аммония – 40%, нитрат натрия – 15%, мочеина – 10%, мелкодисперсный алюминий –10%, вода – 25%. К готовой смеси добавляют 1.8% полиакриламида и 0.8% динитрозопентаметилентетрамина (порообразователь). При плотности 1.0 г/см<sup>3</sup> (в активированном состоянии). смесь имеет 4850 м/с. Теплота взрыва 3.43МДж/кг. Объем продуктов взрыва 804л/кг.
- 13) Нитрат аммония – 30%, нитрат натрия – 16%, нитрат метиламина – 20%, мелкодисперсный алюминий – 8%, вода – 26%. К готовой смеси добавляют 1.2% полиакриламида и 0.8% динитрозопентаметилентетрамина. При плотности 1.1 г/см<sup>3</sup> (в активированном состоянии). Смесь имеет 4960 м/с. Теплота взрыва 3.58МДж/кг. Объем продуктов взрыва 821л/кг. Критический диаметр для этих смесей составляет всего 3-4 мм при плотн-ти ок. 1.0г/см<sup>3</sup>. При увеличении плотности выше 1.2 г/см<sup>3</sup> критический диаметр резко увеличивается и при 1.35-1.4 г/см<sup>3</sup> смесь теряет способность детонировать.

#### Литература:

1. Т. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 4 – Pergamon Press. Oxford. 1984- P. 546-554
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 9 – Piccatinny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1980. S121-S147.
3. Дубнов Л.В. Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества – 3-е изд., перераб. и доп. – М. Недра, 1988.

4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 24,25,26
5. Генералов М.Б. Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ: Учеб. Пособие для вузов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004
6. GB1548827
7. V. E. Annikov, B. N. Kondrikov RESEARCH AND DEVELOPMENT OF THE NEW EXPLOSIVE SOURCES OF SEISMIC WAVES FOR GEOPHYSICAL INVESTIGATIONS, in Proc. 11th Symp. (Int.) on Detonation, 1998.

#### 10.4 Эмульсионные ВВ (эмульты).

В качестве окислителя, как правило, содержат пересыщенный водный р-р нитрата аммония с добавкой нитрата натрия или кальция, реже- перхлоратов.

Для повышения взрывчатых характеристик могут содержать добавки бризантных ВВ (гексоген) или соли азотной (хлорной) кислоты и орг. аминов (нитраты метиламина, этилендиамина и т.д.).

Горючим служат разл. синтетические масла, дизельное топливо, воск, парафин и т.д. Иногда используются синтетические полимеры и каучуки. Для повышения теплоты взрыва могут содержать до 15% алюминия. Содержание воды в готовой смеси составляет 5-20%. Плотность готовой смеси варьируется в пределах 0.9-1.35 г/см<sup>3</sup>. Кислородный баланс как правило нулевой или положительный.

По виду эмульсии существуют 2 типа эмульсионных ВВ: **"масло в воде"** и **"вода в масле"**. Составы типа **"масло в воде" (прямая эмульсия)** по составу и св-вам можно отнести к водонаполненным ВВ – (см также), они тоже содержат загуститель и структурирующий агент, однако горючим компонентом является эмульсия жидкого топлива в водном растворе солей-окислителей. Стабильность эмульсии поддерживается соответствующим эмульгатором.

Составы типа **"вода в масле" (обратная эмульсия)**, называемые **эмультами** представляют собой эмульсию высококонцентрированного (пересыщенного) водного р-ра солей окислителя в углеводородном горючем. Обратные эмульсии обладают лучшей водостойкостью чем прямые эмульсии, т.к. микрокапли раствора окислителя окружены тонкой водонепроницаемой пленкой углеводородного горючего. Эта пленка также в определенной мере препятствует кристаллизации нитратов, что увеличивает жизнеспособность эмульсии и позволяет использовать пересыщенные р-ры и эвтектические смеси.

Для всех типов ЭВВ характерно однородное распределение компонентов по массе вещества и заметно большая (по сравнению с простейшими смесями типа АС - дизельное топливо) площадь контакта окислителя и горючего.

В качестве эмульгаторов для **прямых эмульсий** используют гл. обр. соли алкиламинидов, алкил и арилсульфаты т.п.

Для стабилизации **обратных эмульсий** используют сложные эфиры ангидросорбита и высших жирных кислот (сорбитаны или СПАНЫ), производные оксазолинов, соли алкиламинидов и др.

В настоящее время отдают предпочтение более эффективным полимерным эмульгаторам – напр. этоксилированным сложным эфирам спиртов и высших жирных кислот, полимерным аминам и их солям, производным карбоксилированных виниловых полимеров и полиолов, продуктов конденсации полиизобутиленантарного ангидрида с триэтаноламином или полиаминами и т.д.

При этом существуют эмульгаторы, которые образуют мономолекулярные адсорбционные слои в виде пленки, препятствующей их коалесценции и эмульгаторы, образующие в непрерывной фазе вокруг капель высоковязких растворов, препятствующих сближению капель. К веществам, работающим по первому механизму следует отнести жидкие мыла, эфиры непредельных кислот и пентаэритрита. Высокомолекулярные ПАВ и эфиры предельных кислот работают в качестве эмульгаторов по второму механизму. Совместное применение ПАВ различных групп более эффективно, чем какого либо одного, при этом они способны взаимно усиливать действие друг друга (проявлять синергизм), поэтому в настоящий момент эмульгаторы применяют в виде композиций.

По консистенции могут быть твердыми, пастообразными, и текучими в зависимости от состава и типа эмульгатора. Вязкость ЭВВ определяется гл. обр. вязкостью топливной фазы. Наиболее распространены текучие ЭВВ с 12-20% содержанием воды, т.к. их можно изготавливать непосредственно на месте применения с помощью спец. машин и использовать механическое зарядание.

Для придания способности детонировать от первичных средств инициирования к смеси добавляют бризантные ВВ или различные агенты, понижающие плотность (стеклянные или пластмассовые микросферы с номинальным размером 50-60 микрон, вспененный перлит и т.п.), либо смесь содержит газообразующий агент (аэрирующая добавка), способный при нагревании насыщать твердое ВВ микропузырьками газов и понижать плотность, т.е. проводить активацию ЭВВ. "Неактивированные" ЭВВ не детонируют, либо для детонации нужен очень мощный вторичный детонатор. Безопасны при перевозке, т.к. активация может быть проведена на месте взрывных работ на специальных установках. Гелеобразные эмульсионные ВВ, состоящие из водного р-ра окислителя и жидкого горючего сенсibiliзированные пузырьками газов называются

### **Порэмиты.**

Имеют скорость детонации 3500-5500м/с. Теплоту взрыва 2.72-5.86МДж/кг. Активированные ЭВВ, в зависимости от состава сохраняют восприимчивость к КД №8 от неск. недель до полугода.

Эмульсионные ВВ выгодно отличаются низкой стоимостью, по сравнению с аммонитами и тротилом, пониженной чувствительностью к внешним воздействиям с хорошей восприимчивостью к детонации, многие детонируют от детонатора №8 и даже №6, а при взрывных работах могут успешно заменять **гранулотол** в т.ч. и в обводненных скважинах. В настоящее время ЭВВ, наряду с водонаполненными ВВ являются наиболее перспективными и быстро развивающимися типами промышленных АСВВ.

Также распространены составы –

### **Гранэмиты,**

содержащие смесь собственно эмульсионного ВВ (30-50%) и гранулированную аммиачную селитру или игданит в качестве наполнителя. Они, как правило изготавливаются на месте проведения взрывных работ, более дешевы и имеют повышенную плотность заряжения.

Технология ЭВВ, в общем случае, включает в себя:

1. приготовление концентрированного р-ра окислителя при 80-95°C
2. смешение р-ра окислителя с топливом содержащем эмульгатор.
3. эмульгирование.
4. добавку необходимого кол-ва порообразователя или микросфер
5. охлаждение.

Следует отметить, что охлаждение должно быть достаточно быстрым, т.к. при повышенной температуре эмульсия не может быть устойчивой продолжительное время. Достаточно быстрое разрушение эмульсии происходит также при хранении ЭВВ при отрицательных температурах.

Опыт применения ЭВВ показал следующие существенные их преимущества по сравнению с другими промышленными ВВ:

1. Отличная водоустойчивость, срок пребывания заряда в скважине 10-30 суток даже в проточной воде, что позволяет вести заряжение скважин вслед за их бурением.
2. Возможность регулирования мощности ЭВВ в широких пределах 3570-5880кДж/м<sup>3</sup>. за счет изменения плотности ВВ или введения в его состав энергетических добавок.
3. Крайне низкая чувствительность к механическим и тепловым воздействиям и, следовательно высокая безопасность в обращении.
4. Экологически чистое безотходное производство, полная механизация заряжения скважин и низкая газовая вредность (25-40л/кг).
5. Доступная и сравнительно дешевая сырьевая база.

### **Эмульсионные ВВ на основе прямых эмульсий:**

- 1) Нитрат аммония– 41.6%, перхлорат натрия – 16.0%, вода – 13.6%, нитрометан – 20.0%, стеклянные микросферы – 3.0%, гуаргам 0.6%, загуститель нитрометана 0.2% сшивающий агент 0.02%, алюминий – 5%. Скорость детонации 4450м/с при плотн. 1.26 г/см<sup>3</sup>. Восприимчив к детонатору №8.
- 2) Нитрат аммония – 56.3%, перхлорат натрия – 2.6%, нитрат натрия -12.9, вода – 7.2%, нитрометан – 11.2%, стеклянные микросферы – 3.6%, формамид – 3.6%, нитроцеллюлоза 0.7%, этиленгликоль 1.1, загуститель 0.8% Скорость детонации 3270м/с.

### **Эмульсионные ВВ на основе обратных эмульсий:**

- 3) Нитрат аммония (или смесь с нитратами натрия или кальция) – 74.4%, вода – 16.1%, стеклянный порошок –0.1%, стеклянные микросферы – 0.15%, остальное – смесь жидкого полиизобутилена с мин. маслом и диметилэтаноламином (эмульгатор). Плотность в заряде 1.1-1.3 г/см<sup>3</sup>.
- 4) По другой технологии готовится раствор, состоящий из 70ч. нитрата аммония, 10ч. нитрата натрия и 10ч воды, смесь нагревается и в нее добавляют 15 ч. жидкой резины, содержащей отвердители и пр. добавки. После образования эмульсии к смеси добавляют 0.14% ДНПТ. Смесь заливают в спец. пластиковые патроны и обрабатывают острым паром в течении 10-15 мин при этом резина полимеризуется. Таким образом получают твердую эмульсию, содержащую матрицу твердого полимера с включениями неорг. окислителя, газовых микропузырьков и воды в дисперсной фазе. Смесь детонирует от детонатора №8 и имеет скорость детонации 4200м/с при плотн. 1.1 г/см<sup>3</sup>(в заряде диаметром 6.4 см.) Смесь устойчиво детонирует и в зарядах диаметром 30мм.

- 5) Нитрат аммония в смеси с водой 88:12 – 76.2%, нитрат натрия –12.5%, парафин –1.8%, микрокристаллический воск – 1%, мин. масло –0.7%, алюминий –6%, эмульгатор (сорбитанмоноолеат) -1%, вода – 0.7%, нитрит натрия –0.1%, катализатор разложения нитрита (тиомочевина или роданид калия). Эмульсию экструзируют в бумажные патроны диаметром 2.5-3.2 мм. Смесь имеет оптимальную плотность 1.15-1.2 г/см<sup>3</sup> и скорость детонации до 4700 м/с. Смесь восприимчива к первичным средствам инициирования и не теряет взрывчатые свойства в течение 6 мес.
- 6) 93.5% р-ра окислителя (80% аммиачной селитры и 20% воды) и 6.0% топливной фазы (15% спец. полимерный эмульгатор, 10% неионогенный эмульгатор, 37.5 % индустриальное масло, 37.5% диз. топливо). Пластиковые микросферы – 0.5%. Скорость детонации в картридже диаметром 75мм и плотности 1.24 г/см<sup>3</sup> - 5800 м/с. Крит. диаметр 30мм. Мин инициирующий заряд – КД, содержащий 2 г ТЭНа.
- 7) Emsite нитрат аммония – 62.9%, нитрат натрия -13%, вода - 12%, гидроксид натрия – 2.5%, масло – 2.8%, олеиновая кислота – 2.8%, вспученный перлит – 4% Скорость детонации при плотности 1.06 г/см<sup>3</sup> - 4817 м/с. В аппарат для эмульгирования добавляется раствор нитрата аммония и нитрат натрия, нагретый до 80-90°С, затем подавался раствор олеиновой кислоты в минеральном масле, после чего добавляли гидроксид натрия. Смесь перемешивалась до образования эмульсии. Эмульсия сенсibiliзирова лась в гомогенизаторе путем добавления вспученного перлита.
- 8) Нитрат натрия -12-14%, вода – 9-13%, алюминий – 4-8%, масло индустриальное или мазут – 4-7%, эмульгатор- эфиры жирных кислот талового масла с пентаэритритом – 2.5-3.0%, карбамид или уротропин – 2-3%, нитрат аммония – остальное, нитрит натрия – 0.05-0.15 сверх 100%. Температура хим. сенсibiliзации 80±5°С. Допустимое время пребывания в скважине до взрыва – 10 суток.
- 9) Нитрат аммония – 65.0%, нитрат натрия -15.5%, вода - 10%, масло индустриальное – 3.9%, полиизобутадиен – 0.6%, Сорбитансесквиолеат- 2.0%, сферический кремний – 3.0% Скорость детонации при плотности 1.1 г/см<sup>3</sup> - 4186 м/с.
- 10) Нитрат аммония – 60.0%, нитрат кальция -20.9%, вода – 9.3%, масло индустриальное – 3.4%, полибутадиен с изоцианатными концевыми группами – 1.55%, Сорбитансесквиолеат- 1.94%, сферический кремний – 2.9%. Состав содержит катализатор образования поперечных связей. Скорость детонации при плотности 1.09 г/см<sup>3</sup> - 4380 м/с.

Существуют эмульсионные составы, совсем не содержащие воды. Окислителем является переохлажденная эвтектическая смесь солей, находящаяся в жидком состоянии при нормальных условиях:

- 11) Нитрат аммония – 67.8%, нитрат натрия –17.1%, нитрат калия –4.2%, ацетат аммония – 4.2%, мин. масло –2.2%, воск –1.5%, эмульгатор (смесь сорбитанмоноолеата, сорбитандиолеата и соевого лецитина) -3%. Композиция имеет пастообразную консистенцию, а из-за отсутствия воды обладает повышенными энергетическими характеристиками. Пригодна для подрыва в обводненных скважинах.

В Китае производятся т.н. порошковые эмульсионные ВВ, представляющие собой промежуточное ВВ между динамонами и ЭВВ. Технология пр-ва – распыление компонентов обеспечивает очень мелкодисперсную структуру с хорошим контактом между горючим и окислителем и прессование в шашки. Для улучшения технологии пр-ва обычно содержат 3-5% влаги и спец. полимерного эмульгатора. Подобные композиции обычно имеют след хар-ки:

Плотность – 0.85-1.05 г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации более 3400 м/с. Фугасность более 320 мл. Бризантность более 13мм.

#### Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5 – Piccatty Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972. E89.
2. Дубнов Л.В. Бахареvич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества – 3-е изд., перераб. и доп. – М. Недра, 1988.
3. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 437
4. Генералов М.Б. Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ: Учеб. Пособие для вузов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004
5. US4248644
6. US4980000
7. US4756776

8. US4722757
9. US4525225
10. US5920031
11. GB1335097
12. RU2273627
13. RU2277523
14. RU2277965
15. RU2278100
16. RU2286326
17. Yoshikazu HIROSAKI and others, DETONATION CHARACTERISTICS OF EMULSION EXPLOSIVES AS FUNCTIONS OF VOID SIZE AND VOLUME, in Proc. 12th Symp. (Int.) on Detonation, 2002.
18. В.А.Соснин, О.М.Марков, Р.Х.Сахипов, Г.А.Солодов. Изготовление эмульсионных промышленных взрывчатых веществ на конверсионных производствах. Том XLI (1997). №4. с 113.

### 11.0 Нитроглицериновые ВВ

К нитроглицериновым относят все смесевые ВВ, содержащие нитроглицерин независимо от наличия других компонентов. Различают низкопроцентные <15%, среднепроцентные 15-60% и высокопроцентные.

#### Динамиты

Смесевые бризантные ВВ содержащие нитроглицерин или др. нитроэфир в кол-ве более 15%, соли – поглотители (нитраты натрия, кальция, аммония), горючее – динитротолуол, мононитротолуол, древесная мука и т.п. и стабилизаторы – вещества увеличивающие срок хранения (карбонаты и оксалаты). Чувствительны к удару, трению, огню. Различают динамиты полупластичные 15 – 40% нитроэфиров, пластичные – более 40% нитроэфиров. Для предотвращения замерзания при низкой температуре, вводят некоторое кол-во нитрогликоля или динитродиаэтиленгликоля, образующих с нитроглицерином низкоплавикие эвтектические смеси. Специальные т.н. предохранительные сорта динамитов, т.е. предназначенные для использования в шахтах, опасных по газу и пыли, содержат до 20% солей-пламегасителей (хлориды или сульфаты щелочных металлов).

При замерзании динамитов, восприимчивость к детонации сильно падает, одновременно может повыситься чувствительность к удару. Полуоттаявший динамит опасен в обращении.

При изготовлении динамитов сначала готовят т.н.

#### “гремячий студень”,

представляющий собой бесцветную прозрачную, мягкую массу, которая сильно детонирует при ударе; по мощности превосходит нитроглицерин.  $t$  вспышки гремячего студня 205°С. плотн. 1.55-1.58 г/см<sup>3</sup>. Теплота взрыва 6.47 МДж/кг. Фугасность 600мл. Скорость детонации 7800 м/с. Бризантность по Касту – 4.8 мм (тротил - 3.6мм). Его получают осторожно нагревая нитроглицерин до 60 - 70°С, добавляют коллоксилин (7-8%), затем тщательно и аккуратно перемешивают. После чего засыпают наполнитель и охлаждают. Динамиты, содержащие в качестве наполнителя смесь нитрата аммония и древесного угля в большинстве стран запрещены из-за нестабильности свойств и высокой чувствительности. В настоящее время динамиты вытеснены аммиачноселитренными ВВ из-за опасности в обращении, частых отказов и высокой стоимости пр-ва. В СССР не применяются с 60-х годов.

#### Составы некоторых динамитов:

- 1) Стандартный 62%: Нитроглицерин или его смесь с нитрогликолем 62%, Нитроцеллюлоза 3%, Нитрат калия или натрия 27%, древесная мука 8%. (Теплота взрыва 5.3 МДж/кг,  $t$  всп. 205°С. Фугасность 380 мл. Скорость детонации 6000 м/с при 1.4 г/см<sup>3</sup>)
- 2) Нитроглицерин или его смесь с нитрогликолем 15%, Нитроцеллюлоза 1%, Нитрат аммония 73.5%, тротил 9%, полиметилметакрилат –0.5%, Древесная мука 2%. Фугасность 340 мл. Скорость детонации 5100 м/с при 1.32 г/см<sup>3</sup>
- 3) Нитроглицерин или его смесь с нитрогликолем 60%, Нитроцеллюлоза 3%, Нитрат аммония 31%, древесная мука 6%. Фугасность 410 мл. Скорость детонации 6400 м/с
- 4) Нитроглицерин или его смесь с нитрогликолем 60%, Нитроцеллюлоза 4%, Нитрат калия или натрия 28%, Древесный уголь 8%.
- 5) Нитроглицерин или его смесь с нитрогликолем 10%, Нитроцеллюлоза 1%, Нитрат аммония 58%, Древесный уголь 8%, Оксалат аммония 5%, хлорид натрия 18%.

#### Детониты

Мощные АСВВ, содержащие АС 74-78%, нитросоединения (тротил) 5-10%, алюминий 5-11% и 5-20% сенсibilизатора - труднозамерзающей смеси нитроэфиров (гл. обр. нитроглицерин + нитрогликоль).

Используются для взрывания крепких горных пород и выпускаются в патронированном виде. Наиболее известен **Детонит М**, предназначенный для взрывания крепких и особо крепких пород, который состоит из: аммиачная селитра – 78%, смеси нитроэфиров – 10%, алюминиевая пудра – 10.7%, стеарат кальция или цинка 1%, коллоксиллин – 0.3%, карбонат кальция и инд. масло – сверх 100%. Теплота взрыва 5.79 МДж/кг. Скорость детонации 4200-5000 м/с при 0.95-1.2 г/см<sup>3</sup>. Бризантность 17-18 мм. Объем продуктов взрыва 832 л/кг. Фугасность 450-500 мл.

Для взрывания в шахтах опасных по газу и пыли часто используют предохранительные и селективно-детонирующие ВВ напр.

**углениды, победиты и иониты,**

содержащие 5-15% нитроглицерина или смесей нитроэфиров и до 30% пламегасителя.

- 6) Победит ВП-4 (Класс 3).** Нитроглицерин или его смесь с нитрогликолем - 9%, Нитрат аммония ЖВ - 65.5%, тротил – 12% Древесная мука – 1.5%, Хлорид натрия 12%. Фугасность 320-340 мл. Скорость детонации 3800-4600 м/с.
- 7) Угленит Е-6 (Класс 5).** Нитроглицерин или его смесь с нитрогликолем – 14.2%, Нитрат калия или натрия - 46.3%, Древесная мука – 2.5%, Хлорид натрия или калия 7%, хлорид аммония – 29%, стеараты – 1%. Фугасность 130-170 мл. Скорость детонации 1900-2200 м/с.
- 8) Селектит гранулированный (Класс 5).** Нитроглицерин или его смесь с нитрогликолем - 10%, Нитрат аммония ЖВ - 66.5%, Древесная мука – 8.5%, Хлорид натрия 15%. Фугасность 220-240 мл. Скорость детонации 1800-2000 м/с.
- 9) Угленит №5 (Класс 5).** Нитроглицерин или его смесь с нитрогликолем - 10%, Нитрат аммония ЖВ - 14%, Древесная мука – 1%, Хлорид натрия или калия - 75%. Фугасность 60-90 мл. Скорость детонации 1750-1900 м/с.
- 10) Угленит №7 (Класс 6).** Нитроглицерин или его смесь с нитрогликолем - 10%, Древесная мука – 2%, Нитрат натрия или калия – 57%, Хлорид натрия или калия - 30%, диатомит – 1%. Фугасность 100-120 мл. Скорость детонации 1600-1800 м/с.

Недавно были получены патенты позволяющие эффективно флегматизировать жидкий НГЦ при помощи веществ, являющихся ловушками радикалов - 2-8% бензотрифуроксана или 7-10% 2,2,5,5-тетраметил-3-оксид-4-фенилимидазолин-1-оксила.

Литература:

1. Т. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 395-527
2. Т. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 4 – Pergamon Press. Oxford. 1984- P. 515-546
3. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1980. D1584-D1748.
4. Дубнов Л.В. Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества – 3-е изд., перераб. и доп. – М. Недра, 1988.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 91,92
6. Генералов М.Б. Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ: Учеб. Пособие для вузов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004

## 12.0 Астралиты

Группа смесевых ВВ (жидких или твердых), представляющих собой растворы неорг. и орг. окислителей в безводном гидразине или смеси нитрата или перхлората гидразина с разл. горючими и взрывчатыми в-вами. Обладают низкой водоустойчивостью и малой чувствительностью к мех. воздействиям. Составы, содержащие гидразин высокотоксичны при каждом контакте, к тому же гидразин способен улетучиваться в процессе хранения, что ведет к ухудшению физических св-в. Достаточно мощные ВВ с высокой скоростью детонации и повышенной работоспособностью. Фугасность стехиометрич. смеси перхлората гидразина с алюминием составляет 650-700 мл. Жидкие астралиты хорошо впитываются в пористые материалы, замерзают при –30-40°С.

Ограниченно применяются для взрывных работ. Также могут использоваться для снаряжения боеприпасов, в т.ч. и в бинарных смесях. Для повышения энергетических характеристик могут содержать до 25% порошка алюминия.

### Составы некоторых астралитов:

- 1) **Астралит RX-23-AA** (79% гидразиннитрата и 21% гидразина) имеет скорость детонации 8580 м/с при 1.421 г/см<sup>3</sup>. Давление детонации 20.9ГПа.
- 2) **RX-23-AB** (70% гидразиннитрата и 5.9% гидразина, остальное - вода) 7480 м/с при 1.384 г/см<sup>3</sup>. Давление детонации 18.6ГПа.
- 3) **RX-23-AC** (30% гидразиннитрата и 70% гидразина) соотв. 7870 м/с при 1.135 г/см<sup>3</sup>. Давление детонации 16.9ГПа.
- 4) В качестве бинарной взрывчатой смеси, годной к снаряжению непосредственно на месте проведения взрывных работ можно отнести: Твердая фаза: 91.5% (90% нитрат аммония, 10% перхлорат аммония). Жидкая фаза 8.5% (гидразин 43.48%, вода 25.22%, метанол 18.26%, нитрат аммония 13.04%). При пропитывании твердой фазы жидкой, смесь становится восприимчивой к первичным средствам инициирования.

#### Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960. A497-A498.
2. Дубнов Л.В. Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества – 3-е изд., перераб. и доп. – М. Недра, 1988. С282

### 13.0 Перхлоратные ВВ

Группа смесевых ВВ, содержащих в качестве окислителя перхлорат аммония, реже перхлораты калия и натрия. По сравнению с составами на основе нитрата аммония обеспечивают лучшие энергетические характеристики, но они высокочувствительны к удару и трению. В качестве горючих используют разл. орг. и неорг. в-ва: сажу, алюминий и ферросилиций, тротил, динитронафталин, жидкие нитросоединения и т.п. По составу и свойствам схожи с аммиачноселитренными и применялись для тех же целей. Также как и АСВВ, перхлоратные ВВ, не содержащие нитропроизводных при плотности выше 1-1.1 г/см<sup>3</sup> показывают снижение скорости детонации и восприимчивости к детонационному импульсу. Недостатком ПВВ является то, что многие низкоплавкие орг. вещества типа парафина и церезина, не только не флегматизируют перхлоратные смеси, но и напротив, значительно повышают чувствительность к удару и трению. В настоящее время перхлоратные ВВ практически не применяются из-за опасности в обращении.

- 1) **Шеддит I** Перхлорат аммония -82%, динитротолуол -13%, касторовое масло – 5% скорость детонации 4020м/с при оптимальной плотности 1.04г/см<sup>3</sup>. Предельная плотность 1.33 г/см<sup>3</sup>.
- 2) **Шеддит II** Перхлорат аммония -50%, нитрат натрия – 30% динитротолуол - 15%, касторовое масло – 5% скорость детонации 3361м/с при оптимальной плотности 1.04г/см<sup>3</sup>. Предельная плотность 1.38 г/см<sup>3</sup>.

Менее слеживающиеся составы с парафином:

- 3) **Пераммон** - Перхлорат аммония -90%, парафин – 10% скорость детонации 3400м/с, фугасность 470мл. Применялся во Франции и Италии для снаряжения боеприпасов ближнего боя во время 1 мир. войны.
- 4) **«Бластин»** Перхлорат аммония -60%, нитрат натрия – 22% тринитротолуол - 11%, парафин - 7%. С успехом использовался англичанами во время 1 мир войны.
- 5) Перхлорат аммония -86%, парафин – 14% скорость детонации 3700м/с, Бризантность по Гессу 20мм. Применялся во Франции и Италии для снаряжения боеприпасов ближнего боя во время 1 мир. войны.

Японские промышленные перхлоратные ВВ (карлиты).

- 6) №5 Kuzo Carlite Перхлорат аммония -73-75%, древесные опилки – 6-11%, ферросилиций -13-18%. Скорость детонации 4000-4500м/с при плотности 1.10-1.15г/см<sup>3</sup>. Фугасность 440-470мл.
- 7) Akatsuki Carlite Перхлорат аммония -22-27%, Нитросоединения – 2-7%, Неорганические нитраты – 60-70%, древесные опилки – 8-13%, ферросилиций -2-7%. Скорость детонации 4000-4500м/с при плотности 1.10-1.15г/см<sup>3</sup>. Фугасность 390-440мл.
- 8) АО Carlite Перхлорат аммония -17-22%, Нитросоединения – 2-7%, Неорганические нитраты – 60-70%, древесные опилки – 8-13%, ферросилиций -2-7%. Скорость детонации 3700-4200м/с при плотности 1.05-1.10г/см<sup>3</sup>. Фугасность 380-440мл.

Литература:

1. Блинов И.Ф. Хлоратные и перхлоратные взрывчатые вещества. Оборонгиз 1941.
2. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 4 – Pergamon Press. Oxford. 1984- P. 544

#### 14.0 Гранипоры

Гранулированные промышленные ВВ, изготовленные на основе утилизируемых пироксилиновых и баллиститных порохов. Обычно представляют собой обмасленную мех. смесь пироксилиновых зернистых порохов и отрезков трубчатых артиллерийских порохов. Такие смеси обладают хорошей водоустойчивостью и успешно заменяют гранулотол. Вместо мин. масел иногда используют кремнеорганические жидкости. Для повышения детонац. способности могут содержать добавки гексогена. Некоторые в качестве окислителя содержат гранулированную аммиачную селитру. Возможно снаряжение в водонаполненном состоянии. Теплота взрыва 3.43 – 5.68 МДж/кг. Скорость детонации 3500-4100 м/с. Фугасность 270-380мл. Плотность 0.8-0.95 г/см<sup>3</sup>. Крит диаметр детонации 40-120мм. Для подрыва необходим вторичный детонатор.

Литература:

1. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 190
2. Генералов М.Б. Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ: Учеб. Пособие для вузов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004

**Табл. 29** Некоторые характеристики промышленных ВВ.

Промышленное ВВ	Плотность г/см <sup>3</sup>	Фугасность мл.	Скорость детонации м/с	Теплота взрыва МДж/кг
1) Аммонит №9	0.8-0.9	300-330	3000-3500	3.58
Аммонит №10	0.85-0.95	300-330	3200-3600	3.78
Тол чешуированный	0.8-1.0	270-300	4000-4500	4.19
Тол прессованный	1.45-1.55	270-300	5700-6000	4.19
Тол шнекованный	1.45-1.55	270-300	5500-6800	4.19
Тол литой	1.52-1.59	270-300	6700-6800	4.19
2) Аммонит №6 пор.	1.0-1.1	360-380	3600-4200	4.2
Аммонит №6 зерн.	1.0-1.15	360-380	3600-3800	4.2
Аммонит №6 пресс.	1.25-1.35	360-380	4600-5500	4.2
Аммонит №7	1.0-1.1	350-370	3600-3900	4.0
3) Динафталит №1	1.0-1.1	320-360	3500-4500	4.1
Аммонит В-3	0.95-1.1	360-370	3600-4000	5.02
Аммонит №6 ЖВ	1.0-1.2	360-380	3600-4200	4.28
Аммонит №7 ЖВ	0.95-1.1	350-370	3500-3900	4.1
4) Аммонит №1 патр.	0.95-1.1	450-480	4000-5000	5.3
Аммонит №1 пресс.	1.45-1.5	450-480	6000-6500	5.3
Аммонит №1 ЖВ патр.	0.95-1.1	450-480	4000-5000	5.4
Аммонит №1 ЖВ пресс.	1.45-1.5	450-480	6000-6500	5.4
Аммонит №2 пресс.	1.5-1.6	420-440	6500-7000	4.88
Аммонал ВА-2; 4; 5;	1.0-1.1	400-430	4000-4500	4.83
Динамит 62%	1.4-1.45	380-420	6500-7000	5.1
5) Аммонит №14 малоплотн.	0.75-0.8	320-350	1800-2500	3.76

- 1)- предназначены для открытых горных работ.
- 2)- для пород средней крепости в сухих забоях.
- 3)- водоустойчивые для пород средней крепости в мокрых забоях.
- 4)- водоустойчивые для крепких и весьма крепких горных пород.
- 5)- малоплотные пониженного дробящего действия.

## Метательные взрывчатые вещества (Пороха)

### 15.0 Пороха. Основные принципы, свойства и характеристики.

Пороха – это твердые смеси разл. соединений, способных устойчиво (без перехода в детонацию) гореть в широком интервале давлений (1 – 10000 атм). Пороха – источники энергии для сообщения снарядам, ракетам и т.п. необходимой скорости полета к цели.

Для создания режима устойчивого горения с регламентированной скоростью тепло- и газовой выделений П. формируют в виде монолитных плотных зарядов с высокой мех. прочностью, не допускающей их разрушения в момент выстрела в стволе орудия или при горении в ракетном двигателе. При сохранении сплошности заряда горение П. происходит послойно-параллельными слоями в направлении, перпендикулярном поверхности горения заряда. Скорость тепло- и газовой выделений определяется величиной пов-сти заряда и линейной скоростью горения. Поверхность заряда П. определяется размером и формой его элементов, выполненных в виде цилиндров с одним или несколькими каналами, пластин, лент, сфер и т. д. В зависимости от формы элементов величина пов-сти заряда при горении изменяется по-разному. Горение с уменьшением пов-сти заряда наз. дегрессивным и сопровождается уменьшением скорости газовой выделений, горение с увеличением поверхности наз. прогрессивным. В случае постоянной или слабо увеличивающейся пов-сти горящего заряда давление в стволе орудия или ракетной камере остается приблизительно постоянным.

Скорость горения П. увеличивается с повышением давления окружающего газа и т-ры заряда. В ракетной камере с рабочим давлением ок. 100 атм скорость горения П. обычно составляет ок. 0.2 - 5 см/с, в ствольных системах с рабочим давлением 1000-10000 атм. 10-100 см/с. Время сгорания порохового заряда определяется не только скоростью горения, но и величиной наим. размера отдельного элемента, т. наз. толщиной горящего свода, которая может колебаться от 0,1 мм для короткоствольных систем до неск. дм для ракетных двигателей. В ствольных системах П. сгорает за сотые и тысячные доли секунд, в ракетных двигателях - за десятки секунд. При горении П. выделяется большое кол-во газов (до 1 м<sup>3</sup>/кг при н.у.) с т-рой 1000-3700 °С.

В зависимости от хим. состава обычно различают **нитроцеллюлозные (т.н. бездымные или коллоидные), смесевые пороха** и пороха **смешанного типа**.

Основа всех **нитроцеллюлозных порохов** – нитраты целлюлозы типа пироксилина пластифицированные разл. растворителями. В зависимости от вида нитрата целлюлозы и летучести р-рителя различают пироксилиновые П., баллиститы и кордиты.

**Смесевые пороха** - гетерогенные композиции, состоящие, как правило, из кристаллич. окислителя (нитраты и перхлораты), связанного в монолитный заряд полимерным горючим-связующим (обычно синтетич. каучуки и смолы). Кроме того, смесевые П. содержат пластификаторы, дополнительное высокоэнергетическое горючее – напр. порошкообразный алюминий (10-20%), катализаторы горения, отверждающие и др. добавки. Изготовление смесевых П. включает тщательное смешение всех компонентов (связующее находится в вязкотекучем состоянии), заполнение полученной массой изложницы или непосредственно ракетного двигателя, отверждение заряда, например при нагревании. В этом отношении смесевые пороха более выгодны, чем нитроцеллюлозные, которые изготавливаются, как правило, экструзией. Смесевые пороха применяют в качестве твердых ракетных топлив (ТРТ).

К смесевым П. относят также дымные (черные) пороха, состоящие из мех. зерненной смеси нитрата калия, серы и древесного угля.

Пороха **смешанного типа** - представляют собой промежуточные по составу композиции между нитроцеллюлозными и смесевыми порохами. В качестве связующего используются пластифицированные нитраты целлюлозы, а в качестве окислителя и горючего компоненты смесевых порохов (кристаллический окислитель и металлическое горючее). Пороха смешанного типа, как и смесевые, используются в качестве твердых ракетных топлив, но отличаются от последних большей энергоемкостью.

Наиболее важными характеристиками порохов являются сила пороха (для ствольных систем) и удельный импульс (для ракетных топлив).

**Сила пороха** [кгм/кг] или [Дж/г] комплексно характеризует состав продуктов сгорания и их температуру, определяя удельную работоспособность пороха и наряду с теплотой сгорания является основной энергетической характеристикой пороха. Может быть определена по формуле:  $f_p = 831 \cdot T_p / u$ , где  $T_p$  – максимальная температура сгорания пороха [К],  $u$  – кажущийся (средний) молекулярный вес продуктов сгорания. Для бездымных порохов составляет в среднем – 90000-100000 кгм/кг. Как видно из формулы, сила пороха тем выше, чем больше температура горения и меньше молекулярная масса продуктов сгорания. На практике увеличение силы пороха выгоднее производить за счет уменьшения молекулярной массы продуктов сгорания, например добавлением в состав веществ с высокой энтальпией образования и высоким содержанием «легких» элементов типа водорода и азота. Потому что повышение силы пороха за счет температуры сгорания ведет с одной стороны к повышению кислородного баланса смеси и, соответственно к повышению опасности в обращении, а с другой стороны к быстрому износу ствола в

артиллерийских системах, или необходимости использования системы принудительного охлаждения в ракетных системах.

**Удельным единичным импульсом** (удельной тягой)  $j$  [сек] называют параметр, характеризующий эффективность пороха с точки зрения приращения количества движения ракеты за счет сгорания 1 кг топлива. Строго говоря, единичный импульс является характеристикой не столько топлива, сколько всего ракетного двигателя в целом, поэтому более правильно говорить об единичном импульсе двигателя. Однако для удобства сравнительной оценки разных топлив принято пользоваться этой характеристикой, определяя ее величину сжиганием заряда топлива в некотором эталонном двигателе при некотором давлении (обычно 40 или 70 атм.) Для нитроцеллюлозных порохов составляет при 70 атм в среднем 200-220 сек, для смесевых 200-270сек.

Также большое значение имеют другие характеристики: **теплота сгорания** [кДж/кг], **температура горения** [K], **удельный вес** [г/см<sup>3</sup>], **граница аномального горения** [кг/см<sup>2</sup>], **зависимость скорости горения от давления**  $U(p)$  и **начальной температуры**  $U(T)$  и др.

**Теплота сгорания** – определяет запас тепловой энергии, выделяемой при горении пороха. Обычно определяется при экспериментальных сжиганиях. Величина ее равна количеству тепла, выделяемого 1кг пороха, сгорающим в замкнутом объеме, при условии охлаждения продуктов сгорания водой до температуры +18°C. Следует иметь ввиду, что из-за отрицательности кислородного баланса пороховых составов, т.е. из-за недостатка кислорода в обычных бездымных порохах, при горении их в ракетном двигателе, выделяется лишь часть полного запаса внутренней тепловой энергии (20-40%), а остальная энергия высвобождается при доокислении продуктов сгорания в факеле газовой струи за соплом или при выстреле. Для бездымных порохов эта величина составляет 2.5-5.0 МДж/кг, для смесевых – до 7.0МДж/кг.

Для ствольных систем также установлено, что при выстреле только 32% энергии непосредственно переходит в кинетическую энергию снаряда, 42% рассеивается в виде тепловых потерь, 3% в виде кинетической энергии газов, 20% потери за счет теплопроводности ствола и снаряда, 3% механические потери.

При сгорании твердого ракетного топлива развиваются **температуры** 2000-2500°C (для некоторых смесевых рецептур до 3500°C). При таких температурах почти все конструкционные материалы плавятся, а специальные жаропрочные составы и сплавы теряют свои прочностные свойства. Однако из-за непродолжительности работы обычных пороховых ракетных двигателей опасного разогрева, как правило, не наблюдается, и приходится принимать специальные меры охлаждения только в районе критического сечения сопла. Высокая температура сгорания становится проблемой для ракетных двигателей с временем работы более 30 сек.

В ствольных системах высокая температура продуктов сгорания резко увеличивает разгарно-эрозионное воздействие на ствол оружия и вызывает преждевременный износ или перегрев ствола (напр. в скорострельных пушках).

**Удельный вес** (плотность) – достаточно важная характеристика, т.к. при большей плотности можно сосредоточить больший запас энергии в единице объема или существенно уменьшить габариты ракетного двигателя. Для бездымных порохов составляет 1.55-1.65г/см<sup>3</sup>, для смесевых до 1.8г/см<sup>3</sup>.

**Граница аномального горения** [кг/см<sup>2</sup>] (параметр, значимый гл. обр. для ракетных порохов) – минимальное значение давления в камере сгорания, при котором топливо способно к устойчивому горению. Существование такой границы объясняется тем, что при горении, область основного тепловыделения находится на определенном расстоянии от поверхности горящего пороха. При уменьшении давления в камере сгорания, это расстояние заметно увеличивается, что в свою очередь, приводит к ослаблению тепловой отдачи на поверхность горящего пороха и соответственно к снижению скорости горения вплоть до затухания. При определенных условиях горение может опять возобновиться. В результате наблюдается несколько характерных "чиханий", после которых происходит либо окончательное затухание, либо устанавливается неустойчивый режим горения с сильными вибрациями низкой частоты. К тому же, могут возникать проблемы при воспламенении порохового заряда. Поэтому граница аномального горения должна быть по возможности низкой.

**Зависимость скорости горения от давления** может быть записана в виде функции  $U(p)$ . Желательно чтобы эта зависимость, а также зависимость скорости горения от начальной температуры были выражены как можно слабее. Это позволяет улучшить баллистические характеристики топлива (т.е. повысить устойчивость процесса горения к случайным факторам и тем самым обеспечить минимальные отклонения от требуемых законов горения).

### 15.1 Коллоидные (нитроцеллюлозные или бездымные) пороха.

Горючей основой для бездымных порохов является нитроцеллюлоза типа коллоксилина и пироксилина (см. **5.8**), способная желатинизироваться в некоторых растворителях с образованием коллоидного раствора. При охлаждении такого раствора получается пластическая пороховая масса, легко поддающаяся прессованию в шашки, используемые в дальнейшем в качестве элементов порохового заряда.

### **Растворители (пластификаторы):**

В качестве растворителей нитроклетчатки могут быть использованы разные вещества. В принятой классификации эти вещества обычно делят на т.н. **летучие** и **нелетучие** растворители. При этом летучим называется растворитель, который почти полностью удаляется из пороха в процессе производства пороховой массы и изготовления заряда. Составы на летучем растворителе получают свое название по типу используемой нитроклетчатки (напр. пироксилиновый порох).

Из нелетучих растворителей наилучшими энергетическими свойствами обладает нитроглицерин. Однако из-за склонности к взрывному разложению он не может вводиться в порох в больших количествах, и обычно приходится использовать другие растворители, чтобы нитроклетчатка была полностью растворена, а пороховая масса при этом оставалась невзрывоопасной. В качестве таких растворителей широко используются динитродиаэтиленгликоль и динитротолуол, реже – динитротриэтиленгликоль и бутантриолтринитрат (для порохов ориентированных на тропическое применение). Количество дополнительного растворителя может варьироваться в широких пределах в т.ч. и полностью заменять нитроглицерин. Следует отметить, что нитроглицерин способен переохладиться в составе пороха, в результате чего порох сохраняет заметные пластические свойства даже при отрицательных температурах. В условиях военного времени т.е. при небольшом времени между производством и применением в качестве пластификатора может быть использован заметно более летучий чем нитроглицерин этиленгликольдинитрат, при этом пороха на нем горят примерно в 2 раза медленнее.

Кроме того, в состав часто вводят дополнительный т.н. “инертный” пластификатор, который способствует улучшению пластических св-в пороховой массы, а также уменьшению температуры и скорости горения пороха и, соответственно, эрозионного воздействия на ствол оружия. В качестве дополнительных пластификаторов применяют дибутилфталат, диэтилфталат, диоктилфталат, триацетин (глицерол триацетат) и др.

### **Добавки ВВ и металлов:**

В целях увеличения силы пороха или повышения удельного импульса в состав пороха часто вводят нитроамины с положительной теплотой образования – гексоген и октоген, реже – дазин и ТЭН. Однако эти добавки не могут вводиться в значительных количествах (более 20%) т.к. это увеличивает взрывоопасность и повышает уязвимость боеприпасов (стойкость к кумулятивной струе, прострелу пуль и осколками). Некоторые американские артиллерийские рецептуры содержат в своем составе нитрогуанидин в кол-ве до 55%. Его добавка уменьшает эрозию ствола, устраняет вспышку при выстреле при практически неизменной силе пороха. Из недостатков нитрогуанидина следует отметить повышенную дымность порохов на его основе.

В состав некоторых ракетных коллоидных порохов для повышения удельного импульса иногда вводят порошки металлов – гл. обр. алюминий-магниевые сплавы.

Наконец, кроме этих основных компонентов, как правило, порох содержит большое количество специальных для каждой рецептуры присадок:

### **Стабилизаторы:**

Бездымные пороха без добавок склонны к медленному термическому распаду, которое носит самоускоряющийся характер, в результате чего даже может произойти самовоспламенение.

Поэтому для обеспечения термической стойкости пороха в его состав вводятся **стабилизаторы** — вещества, затормаживающие скорость химических реакций разложения, протекающих в пороховой массе при хранении шашек, и предотвращающие старение пороха. Их химическое действие основано на связывании выделяющихся при разложении нитроцеллюлозы окислов азота. Наиболее распространенными стабилизаторами являются дифениламин (в порохах, содержащих нитроглицерин не рекомендуется применять дифениламин, т.к. это ведет к образованию смолообразных продуктов разложения пороха), N-нитрозодифениламин, 2-нитродифениламин, этилфенилуретан и др. централиты, акардиты и некоторые другие вещества. В новых рецептурах используются трифениламин и некоторые производные фенолов (напр. Три- и ди-трет-бутилфенолы). Следует отметить, что централиты также играют роль дополнительного растворителя, т.к. способны желатинизировать нитроцеллюлозу.

### **Упрочнители**

Помимо химической стойкости, первостепенное значение для оценки сроков служебной годности пороховых зарядов имеет свойство физической стабильности шашек. Физическая стабильность, как показывает опыт, зависит от размеров шашки, состава пороха и технологии изготовления пороховой массы и шашки. Основным дефектом шашек с точки зрения физической стабильности считается растрескивание шашек при хранении. Установлено, что растрескивание шашек является следствием не только физических процессов, но и некоторых химических реакций, протекающих в пороховой массе при хранении зарядов. Введение в состав пороха некоторых специальных присадок благотворно сказывается на физической стабильности зарядов. Для этих целей используют вещества, способные при нагревании, в процессе изготовления топлива сополимеризоваться с нитроцеллюлозой, повышая тем самым механические свойства

топлива, уменьшая вероятность растрескивания и т.п. Для этих целей используют ангидриды метакриловой и акриловой кислот, эпоксидные смолы и некоторые другие добавки.

**Технологические добавки:**

Свойства пороховой массы с точки зрения технологии изготовления зарядов, например изготавливаемых экструзией, значительно улучшаются, если в состав пороха ввести вазелин, воск, мел, сажу, разл. стеараты, ПАВ и некоторые другие так называемые технологические добавки.

**Флегматизаторы (Ингибиторы):**

Снижают скорость и температуру горения пороха (камфора, полиоксиметилен, фенантрен, фторопласты, оксамид и др.). В порохах, предназначенных для использования в ствольных системах флегматизатор вводят только в поверхностные слои пороховых элементов. Это обеспечивает прогрессивность их горения и способствует более продолжительному поддержанию нужного давления в стволе. В результате повышается эффективность использования пороха.

**Катализаторы.**

Увеличивают скорость горения пороха (соединения свинца и меди: салицилаты, резорцилаты, стеараты, оксиды). Применяются гл. обр. в ракетных порохах, т.к. кроме ускорения горения обладают важным свойством образовывать так называемое «плато горения» т.е. в определенном диапазоне давлений скорость горения перестает меняться в зависимости от давления, что самым благотворным образом влияет на стабильность характеристик пороха в ракетных системах. Соединения свинца также вводят в пороха, предназначенные для использования в артиллерийских системах. В этом случае они играют роль «противоомеднителей» ствола. Дело в том, что в результате движения снаряда по стволу, на внутренней поверхности ствола отлагается медь, содержащаяся в направляющих поясах снарядов и негативным образом влияющая на срок службы стволов. Соединения свинца образуют с этой медью хрупкие сплавы, которые удаляются при выстреле.

**Стабилизаторы горения**

Снижают чувствительность горения пороха к изменениям начальной температуры заряда и параметров внутренней баллистики ракетного двигателя за счет демпфирования случайно возникших колебаний. Для этих целей обычно применяют порошки тугоплавких оксиды металлов – оксиды алюминия, магния, титана, порошки металлов, карбид циркония и т. д.

**Пламегасители**

Для ослабления дульного пламени или ослабления свечения за соплом ракетного двигателя вводят пламегасители. Для этих целей как правило применяют соединения калия (гексанитрокобальтат, сульфат, нитрат калия, оксамид, фтороборат калия, железоаммонийфосфат, криолит и др.),

**Затемнители.**

При горении некоторых ракетных пороховых рецептур тепловое излучение факела может проникать вглубь шашки вызывая ее разогрев, это может привести к неконтролируемому процессу горения и даже разрушению двигателя. Во избежание этого в состав вводят графитовый порошок.

**Табл. 30** Компоненты современных ракетных порохов на коллоидной основе:

Класс компонентов	Содержание в смеси		Наименование компонента
	Для ствольных	Для ракетных	
Связующее	20-98%	30-50%	Нитроцеллюлоза
Энергоемкий пластификатор	0-50%	20-50%	Нитроглицерин, Диэтиленгликольдинитрат, Триэтиленгликольдинитрат, Пропандиолдинитрат, Триметилолэтантринитрат, Динитротолуол
Дополнительный пластификатор	0-10%	0-10%	Диэтилфталат, Диметилфталат, Диоктилфталат, Триацетин, Дибutilфталат
Стабилизатор хранения и антиоксидант	1-5%	1-9%	Дифениламин и его нитро- и нитрозопроизводные, Этилцентралит, Диэтилбифенил
Катализатор	0-3% (Противо-омеднитель)	0-3%	Свинцовые и медные салицилаты и стеараты, окись и др. соединения свинца.

Ингибитор	0-3%	0-12%	Оксамид, полиоксиметилен, камфора
Стабилизатор горения	-	0-3%	Окись магния, титана, карбид циркония, порошок алюминий-магниевый
Пламегаситель	0-5%	0-5%	Соли калия, криолит
Технологическая добавка, облегчающая экструзию	0-1%	0-1%	Воск, сажа, мел
Затемняющий агент	-	0-3%	Сажа или графит
Металлическое горючее	-	0-20%*	Алюминий, Порошок алюминий-магниевый
Окислитель	-	0-20%*	Аммония перхлорат или нитрат
ВВ	0-20% Нитрогуанидин – до 55%	0-20%	Октоген, гексоген, дазин, нитрогуанидин (Только в ствольных системах)

\* - Смеси на основе нитроцеллюлозы с этими компонентами называют порохами смешанного типа или смесевыми порохами на двухосновном связующем – см. далее.

По виду используемого растворителя различают **пироксилиновые, баллиститные и кордитные** пороха.

По количеству основных компонентов (американская классификация): **одноосновные, двухосновные и трехосновные.**

По назначению: **артиллерийские пороха, низкотемпературные топлива, медленногорящие топлива, беспламенные топлива, топлива с уменьшенной зависимостью скорости горения от давления, топлива с повышенными энергетическими характеристиками, топлива среднего энергетического уровня.**

**Пироксилиновые пороха** содержат пироксилин (12,2-13,5% азота) до 98%, следы летучего растворителя-пластификатора (чаще всего смеси этанола с диэтиловым эфиром, реже ацетон или этилацетат), небольшие кол-ва (до 2%) стабилизатора хим. стойкости П. (напр. дифениламин или этилцентралит) и пр. добавки. беспламенные сорта ПП содержат в своем составе 3-5% пламегасителя (сульфат и хлорид калия, канифоль). В зависимости от технологии изготовления и состава могут содержать до 1.1% гигроскопической влаги.

При изготовлении пироксилиновых П. после смешения компонентов и их пластификации полученную массу формируют в элементы с небольшой толщиной горящего свода (до 2.0 см), из которых затем удаляют растворитель. При изготовлении эмульсионным способом получают сферический порошок, имеющий сферическую или эллипсоидную форму. Сферический порошок применяют гл. обр. для снаряжения патронов к ручному огнестрельному оружию. Теплота сгорания пироксилиновых П. ок. 3250-4000 кДж/кг, объем газообразных продуктов до 1000 л/кг, сила пороха до 90000кгм/кг, температура горения 2500-3100К. Применяют их только в ствольных системах, т.к. при изготовлении элементов с большими длинами горящего свода, требуемых для ракетных систем, невозможно обеспечить равномерное улетучивание растворителя из более глубоких слоев пороховой шашки. Вследствие чего возможны отклонения от требуемых законов горения или деформация заряда при хранении. Специальные сорта пироксилиновых порохов с пониженной гигроскопичностью содержат 9-10% смеси тринитро- и динитротолуолов и 5-6% дибутилфталата.

Флегматизированные ПП содержат также 1-1.8% камфоры, которая вводится в поверхностные слои пороховых элементов, что обеспечивает прогрессивность их горения и некоторое постоянство давления в стволе.

Быстрогорящие ПП содержат до 5% остаточной калиевой селитры, основное количество которой удаляется вымачиванием из пороховых элементов, что обеспечивает их повышенную пористость и за счет этого увеличенную скорость горения.

Пороха для стрелкового оружия состоят из: Нитроглицерин 0-25%, дифениламин 0.5-1.0%, влага 0.1-0.3%, остаточный растворитель 0.1-0.3%, Дибутилфталат и динитротолуол 3-8%, графит 0.2-1.5% остальное нитроцеллюлоза 12-13.6%N.

Например в 5.56мм амуниции для винтовок М16 используется навеска из 1.65г пироксилинового пороха WC 844, состоящий из: Нитроглицерин -8.0-11.0%, дифениламин – 0.75-1.50%, дибутилфталат – 3.0-6.0%, графит – 0.4%, натрия сульфат -0.5%, кальция карбонат – 0.2%, остаточный растворитель – менее 2%, нитроцеллюлоза (13.05-13.20% азота) – остальное.

### **Баллиститные пороха**

Обычно изготавливаются на основе коллоксилина, содержащего 11,8-12,3% азота и нелетучего растворителя типа нитроглицерина. При этом коллоксилин полностью пластифицирован труднолетучим растворителем. В этом отличие баллиститных порохов от кордитных.

Теплота сгорания баллиститов находится в пределах 2.5-5.0 МДж/кг.

**Кордитные пороха** – Являются “промежуточными” по составу между баллиститными и пироксилиновыми порохами. Содержат ок. 30% нитроглицерина и пироксилин. Для достижения необходимой степени пластификации пироксилин смешивают с р-ром нитроглицерина в летучем растворителе (ацетон или спирто-эфирный р-р). Для облегчения переработки пороховой массы добавляют вазелин. Из полученной массы выпрессовывают порох, удаляют летучий растворитель и сушат при повышенной температуре. Теплота сгорания кордитов находится в пределах 3.0-5.0 МДж/кг.

Кордиты и баллиститы используются в ствольной артиллерии и в качестве твердых ракетных топлив для небольших двигателей. Обладают сильным разгарно-эрозийным действием на ствол оружия, что является их недостатком.

Кроме основных компонентов в состав пороховой массы вводятся некоторые добавки, позволяющие получить порох с желаемыми физико-химическими свойствами и баллистическими параметрами.

По американской классификации:

**Одноосновные пороха** – бездымные пороха, имеющие в своем составе нитроцеллюлозу (пироксилин) в качестве основного компонента. По сути тоже самое, что и **пироксилиновые пороха**.

**Табл. 31** Одноосновные пороха.

	M6	M10	IMR	EC-NACO
Пироксилин (13.15%N)	87	98	100	91.4
Этилцентралит				3.8
Основной карбонат свинца				1.0
Остаточный растворитель				3.8
Калия сульфат		1	1(сверх 100%)	
Дифениламин	1(сверх 100%)	1	0.7(сверх 100%)	
Динитротолуол	10		8 (покрытие)	
Дибутилфталат	3			

**Двухосновные пороха** – бездымные пороха, в качестве двух основных компонентов содержащие нитроцеллюлозу типа пироксилина или коллоксилина и нелетучий растворитель (гл. обр. нитроглицерин), либо несколько нелетучих растворителей. По сути тоже самое, что **кордиты** и **баллиститы**.

**Табл. 32** Двухосновные пороха.

	M2	M5	M8	M21	N5
Пироксилин (13.15%N)	77.45	81.95	52.15	53.00	50.00
Нитроглицерин	19.50	15.00	43.00	31.00	34.90
Калия нитрат	2.15	2.15	1.25		
Этилцентралит	0.6	0.6	0.6	2.00	
Графит	0.3	0.3			
Триацетин				11.00	
Свинца салицилат				2.50	
Свинца стеарат				0.50	
Сажа				0.03	
Диэтилфталат			3.00		10.50
2-Нитродифениламин					2.00
Соли свинца					2.40
Воск					0.20

**Трехосновные пороха** – бездымные пороха, в качестве двух основных компонентов содержащие нитроцеллюлозу типа пироксилина или коллоксилина, нелетучий растворитель (гл. обр. нитроглицерин) и нитрогуанидин, устраняющий вспышку при выстреле и понижающий разгарно-эрозийное действие пороха на ствол орудия. Однако, пороха, содержащие нитрогуанидин, обладают повышенной дымностью.

По сути тоже самое, что **кордиты** и **баллиститы с добавкой ВВ**.

**Табл. 33** Трехосновные пороха.

	M15	M16	M17	M31
Нитрогуанидин	54.7		54.70	54.70
Нитроцеллюлоза (13.15%N)	20.00	55.50(12.6%N)	22.00	20.00
Нитроглицерин	19.00	27.50	21.50	19.00
Этилцентралит	6.00	4.00	1.50	
Криолит	0.30		0.30	0.30
Дибутилфталат				4.50
2-Нитродифениламин				1.50
Динитротолуол		10.50		
Сульфат калия		1.50		
Сажа		0.50		
Стеарат свинца		0.50		

По назначению баллистические и кордитные пороха можно разделить на:

**Артиллерийские пороха** – используются в ствольной артиллерии в качестве метательных зарядов. Обычно содержат 40.9 – 62.0% нитроцеллюлозы, 25.0-35.0 нелетучего растворителя (нитроглицерин, динитродиаэтиленгликоль), 0-15% доп. пластификатора и 3.2-5.0% добавок.

**Табл. 34** Характеристики некоторых артиллерийских порохов.

	НТД-2	НТД-3	ДГ-3	ДГ-4	АПЦ-235П <sup>1</sup>	НДТГО <sup>2</sup>	JA-2 <sup>3</sup>	PRD22 <sup>4</sup>
Коллоксилин	56	56	62	62	34.1	20.9		31.1
Нитроглицерин	25	26.5			33.7	18	14.9	12.6
Доп. нелет. р-тель			33	34.5		17	24.8	
Динитротолуол	9	9						
Дибутилфталат	6	4.5						
Добавки	4	4	5	3.2	5.2	4.1	0.8	0.7
Плотность г/см <sup>3</sup>	1.54	1.53	1.54	1.55	1.62	1.62		
Сила Кгм/кг	9610 0	9760 0	9870 0	10250 0	112200	118700		
Теплота сгор. КДж/кг	2970	3200	3430	4580		4060	4700	4880
Температура К	2474	2526	2500	2668	3060	3400	3390	3550

1 - содержит 27% вещества Ц-2 (тетранитрозотетразадекалин – см 6.4)

2 - также содержит 20.9% пироксилина и 20% октогена.

3 - также содержит 59.5% пироксилина (13.15%N), в качестве добавок используются 0.7% этилцентралит, 0.05% - графит, 0.05% магнезия оксид. Сила пороха 1140Дж/г.

4 - Экспериментальный состав. Также содержит гексоген – 34.1%, метилнитратоэтилнитрамин – 12.6%, этилнитратоэтилнитрамин – 8.9%. Сила пороха 1250Дж/г.

**Низкотемпературные и медленногорящие топлива** – Обладают пониженной температурой (1430-1800К) и скоростями горения, содержат ингибиторы горения, разлагающиеся в области температур разложения конденсированной фазы топлива с эндотермическим эффектом. Применяют для снаряжения пороховых аккумуляторов давления, газогенераторов, изготовления ВВ (гранипоров).

Обычно содержат 43.0 – 57.0% нитроцеллюлозы, 17.3 - 33.0% нелетучего растворителя (нитроглицерин, динитродиаэтиленгликоль), 2.1 - 20.7% доп. пластификатора, 0 - 13.0% ингибитора горения, 0 - 20% гексогена или октогена и до 5 – 11.2% разл. добавок

**Табл. 35** Характеристики низкотемпературных порохов.

	НДТ-ОМК	РСК-6К	НБГ-8	СТЛ-4М	НДП-5А
Нитроцеллюлоза	57.0	57.0	45.0	38.3	43.0
Нитроглицерин	17.3	18.3	12.0	18.6	30.0
Диэтиленгликольдинитрат			11.0		
ДНТ, ДБФ	20.7	17.0	6.0		
Дифениламин, централиты	3.0	2.7	3.0	2.0	2.5
Гексоген, октоген			8.0	23.0	
Полиоксиметилен					12.0

СФД*, ПММА**			12.0		
Этилацетат, триацетин				14.2	
Др. добавки	2.0	5.0	3.0	3.9	8.7
Плотность г/см <sup>3</sup>	1.53	1.57	1.53	1.55	1.54
Теплота сгор. КДж/кг	2556	2599	2180	2929	2577
Температура К	1597	1659	1430	1862	1685
Уд. импульс сек	180.3	186.5	182.9	196.9	189.2

\* - сополимер формальдегида с диоксоланом, \*\* - полиметилметакрилат.

**Беспламенные топлива** – пороха, содержащие в своем составе пламегасящие добавки, обеспечивающие снижение пламеобразования при догорании пороховых газов на воздухе за соплом ракетного двигателя (или срезом ствола артиллерийского орудия) за счет ингибирования цепных реакций горения. Применяются в авиационных ракетах, где появление пламени за соплом ракетного двигателя может привести к неустойчивой работе авиационного двигателя. В качестве пламегасящих добавок используют соли калия, гл обр. гексанитрокобальтат калия, калий виннокислый кислый, нитрат, сульфат, сорбат, барбитурат, криолит и т.д. Для изготовления беспламенных и низкотемпературных порохов также используют мелкодисперсное ВВ с низкой температурой горения – нитрогуанидин.

Беспламенные ракетные топлива обычно содержат 55.0 – 56.0% нитроцеллюлозы, 24.5 - 28.6% нелетучего растворителя (нитроглицерин, динитродиаэтиленгликоль), 6.5 - 10.3% доп. пластификатора (чаще всего смесь ДНТ и ДБФ), 4.2 – 5.5% пламегасителя, 12-27% ВВ типа гексогена или октогена, 1.9-3.0% стабилизатора и до 3.2– 3.3% разл. добавок.

**Табл. 36** Характеристики некоторых беспламенных ракетных порохов.

	БНК-Р-2	Б19К	БНК	БНК-8	-	-	-	-
Нитроцеллюлоза	56.6	55	56	53.5	52.2	53.6	53.8	56.25
НГЦ, ДГДН	28.6	25	24.5	26.7	26.0	25.0	21.0	18.0
ДНТ, ДБФ	6.5	10.3	8.3	6	8.5	10.3	16.3	7.2
ДФА, централит	3	1.9	2.5	2.3	2.5	1.9	2.5	2.0
2,4-динитразапентан								10.0
Нитрат калия		4.2			6.0			
Гексанитрокобальтат калия			5.5			4.5	3.2*	3.5*
Калий виннокислый кислый				6.0				
Прочие добавки	5.3	3.5	3.2	4.6	4.8	4.7	3.2	3.05
Плотность г/см <sup>3</sup>	1.6	1.61	1.62	1.61	1.62	1.64		
Уд. Ед. Импульс сек.	196.5	202.7	204.7	196.8				
Теплота сгор. КДж/кг	3100	3460	3520	3280	3530	3490		
Температура К	1928	2155	2197	2007				

\* - вместе с баллистическим модификатором.

### Топлива с уменьшенной зависимостью скорости горения от давления.

Для улучшения баллистических характеристик (уменьшения зависимости скорости горения от давления) и регулирования скорости горения в состав топлива вводятся катализаторы горения, в качестве которых используются как неорганические окислы и соли свинца, меди, кобальта, кадмия, так и сложные органические комплексы соединений свинца, меди, никеля (фталаты, салицилаты и т.д.). Наиболее эффективно применение комбинированной катализирующей системы.

Обычно содержат 54.0 – 59.0% нитроцеллюлозы, 27.5 - 36.0% нелетучего растворителя (нитроглицерин, динитродиаэтиленгликоль), 1.0 - 7.5% доп. пластификатора (обычно смесь ДНТ и ДБФ), 1.0-3.0% стабилизатора, 1.7-3.6% катализатора и до 1.5– 4.0% разл. добавок.

**Табл. 37** Характеристики топлив с уменьшенной зависимостью скорости горения от давления.

Нитроцеллюлоза	57.0*	47.75	54.0	50.0**	54.22***
Нитроглицерин	16.5	40.7	28.0	33.1	36.0
Диэтиленгликольдинитрат	15.5				
Динитротолуол/диэтилфталат	2.5/0		8.0/0	0/12.4	2.0/0
Дифениламин/централит	0/2.5	0.3/1.2	0/3.3	2.5	0/1.0
Салицилат свинца				1.2	1.5
Оксид или гидроксид свинца	2.0	3.5	2.0		
Др. добавки	3.5	6.55	4.7	0.15	1.78

Плотность г/см <sup>3</sup>	1.60		1.63		
Теплота сгор. КДж/кг	3600		3565		
Температура К	2230	2620	2105		
Уд. импульс сек Рк/Р = 40:1	209	218	205		

\*- также содержит 0.5% оксид кобальта.

\*\* - также содержит 2.0% 2-нитродифениламина и 1.2% свинца резорцината.

\*\*\* - также содержит 1.5% салицилат меди основной и 2% диоксид титана.

### Топлива с повышенными энергетическими характеристиками.

Для увеличения энергетических свойств топлива (повышение уд. Импульса до 250 сек) применяются мощные кристаллические ВВ (гексоген и октоген) и порошкообразные металлические горючие (сплавы магния и алюминия).

Содержат 22.0 – 63.5% нитроцеллюлозы, 14.0 - 35.5% нелетучего растворителя (нитроглицерин, динитродиаэтиленгликоль), до 2.5% доп. пластификатора (ДНТ, ДБФ), 0.2-2.5% стабилизатора, до 3.0% катализатора, до 20.0% металлического горючего, до 30% октогена или гексогена и 0.5– 3.2% разл. добавок.

**Табл. 38** Составы топлив с повышенными энергетическими и улучшенными баллистическими характеристиками.

Нитроцеллюлоза	47.37	35.0*	36.2**	21.15***
Нитроглицерин	32.7	33.1	29.1	44.74
Диэтиленгликольдинитрат				
Динитротолуол/триацетин	3.0/0			0/6.09
Дифениламин/централит	0.3/1.0	1.0	0.4/0.7	
Катализаторы	3.4	5.5	2.3	2.5
Гексоген или октоген	10.0	17.0	10.0	19.6
Др. добавки	2.23	5.4	2.2	1.72
Уд. импульс сек Рк/Р = 40:1	221			

\* - 3.0% динитразапентан

\*\* - 19.0% дазин (см 4.9)

\*\*\* - в качестве стабилизатора содержит 0.3% 2-нитродифениламин и 0.68% р-нитро-N-метиланилин, в качестве доп. связующего содержит 3.21% поликапролактона, шитого диизоцианатом.

### Топлива среднего энергетического уровня.

**Составы некоторых коллоидных ТРТ среднего энергетического уровня, использовавшихся в 60-х годах:**

- 1) JPN** Нитроклетчатка –51.5% (13.25%N), нитроглицерин –43.0%, этилцентралит – 1.0%, диэтилфталат -3.0%, сульфат калия –1.25%, сажа –0.2%, воск –0.05%.
- 2) H** Нитроклетчатка –57.0% (12.2%N), нитроглицерин –28.0%, динитротолуол -11.0%, этилцентралит –3.5%, сажа – 0.4%, воск – 0.1%.
- 3) BACA** Нитроклетчатка –59.9% (13.0%N), нитроглицерин –26.9%, этилцентралит – 2.9%, нитронафталин –6.1%, сульфат калия –2.0%, TiO<sub>2</sub> –0.9%.
- 4) R – 61** Нитроклетчатка –61.5% (13.25%N), динитродиаэтиленгликоль –35.0%, Дифенилуретан – 2.1%, Этилфенилуретан –1.4%.
- 5) SC** Нитроклетчатка –49.5% (12.2%N), нитроглицерин –41.5%, этилцентралит –9.0%, карбонат кальция –0.35%, воск –0.07%.
- 6) HES4016** Нитроклетчатка –54.0% (13.25%N), нитроглицерин –43.0%, этилцентралит -3.0%.
- 7) M-7** Нитроклетчатка –56.5% (13.25%N), нитроглицерин –32.0%, этилцентралит -2.0%. перхлорат калия -8%, Сажа -1.4%, воск -0.1%.

### Более современные рецептуры:

- 8) HM-2** Нитроклетчатка –53.5% (12.2%N), нитроглицерин –27.0%, динитротолуол – 15.0%, MgO-2.0%, вазелин -2.0%, остаточная влага -0.5%.
- 9) HMФ-2** Нитроклетчатка –56.5% (12.2%N), нитроглицерин –26.0%, динитротолуол – 12.0%, дибутилфталат - 2.0%, MgO-2.0%, вазелин -1.0%, остаточная влага -0.5%.

- 10) ПСИ-12К** Нитроклетчатка –55.5% (12.2%N), нитроглицерин –27.0%, динитротолуол – 11.0%, этилцентралит - 3.0%, **РbO**-1.0%, мел – 1.0%, вазелин -1.0%, остаточная влага -0.5%.
- 11) НБ** Нитроклетчатка –56.2% (12.2%N), нитроглицерин –40.0%, этилцентралит - 1.0%, вазелин - 0.3%, остаточная влага -0.5%.
- 12)** Пластизольное (литьевое) бездымное топливо. Нитроцеллюлоза (12.6%N) - 59%, нитроглицерин - 24%, триацетин – 9%, диоктилфталат – 3%, стабилизатор – 2%, свинца стеарат – 3%. Удельный импульс – 210сек. Энергосодержание- 2.93 МДж/кг, скорость горения при 70 атм – 0.65см/сек. Температура горения – 1925К.

**Табл. 39** Некоторые характеристики коллоидных ТРТ **среднего энергетического уровня.**

Марка	Плотн. г/см <sup>3</sup>	Теплота сгор. КДж/кг	Темпер. горения К	Сила Кгм/кг	Уд. Ед. Импульс сек.
<b>JPN</b>	1.61	5150	3160	103400	230
<b>HES4016</b>	-	5270	3220	-	-
<b>R – 61</b>	1.62	-	-	-	240
<b>SC</b>	-	4000	2535	90700	190
<b>H</b>	1.60	3700	2310	86900	220
<b>M-7</b>	1.62	5200	3210	104000	220, 231 (100:1)
<b>HM-2</b>	1.57	-	2320	-	218(100:1)
<b>HMФ-2</b>	1.58	-	2380	-	220(100:1)
<b>ПСИ-12К</b>	1.58	-	2280	-	217(100:1)
<b>НБ</b>	1.6	-	2700	-	231(100:1)

**Технология производства пироксилиновых порохов** (пироксилиновый и кордитный порох для мало- и крупнокалиберного оружия с толщиной горящего свода менее 13мм) включает в себя:

1. Обезвоживание смесового пироксилина.
2. Приготовление пороховой массы (пластификация пироксилина и смешение его с другими компонентами пороховой массы)
3. Формование (прессование или вальцевание пороховой массы)
4. резка порохового шнура или порохового полотна.
5. Удаление растворителя из пороховых элементов: провяливание, вымачивание, сушка, увлажнение.
6. размывка или сортировка.
7. Флегматизация и повторная сушка мелкозерненных порохов.
8. Мешка и укупорка.

**Сферические пороха**, предназначенные для использования в малокалиберном оружии (патроны к ручному огнестрельному оружию и амуниция для малокалиберных пушек), производят по эмульсионной технологии, основанной на полном растворении компонентов в этилацетате или другом ограниченно-совместимом с водой растворителе, эмульгирование полученного раствора в воде с последующим удалением растворителя из образовавшихся капель с фиксированием их формы.

**Технология изготовления баллиститного пороха**, предназначенного для использования в сравнительно небольших ракетных двигателях и в артиллерии включает в себя:

1. Измельчение НЦ и перемешивание ее с водой до состояния суспензии (вода используется как безопасная среда для измельчения компонентов и как агент, вытесняющий пузырьки воздуха из НЦ).
2. Смешение подогретого до 60-70°C нитроглицерина с вспомогательными добавками и перемешивание этой смеси в течение примерно одного часа с водной суспензией НЦ.
3. Предварительный отжим воды от топливной массы до остатка в 6-10%
4. Термообработка и пластификация топливной массы в течение 30-50мин между горячими (80-90°C) вальцами, подсушка топлива до минимально возможной остаточной влажности (менее 1%)
5. Прессовка заряда (возможный диаметр до 1м)
6. Механическая обработка заряда (обтачивание наружного диаметра, фрезеровка канала и т.д.)
7. Контроль качества с помощью ультразвуковой или рентгеновской дефектоскопии.

**Литьевая (пластизольная) технология**, позволяющая изготавливать топливный заряд из баллиститных порохов непосредственно в камере двигателя крупных ракет (в отечественной практике баллиститных топлив начала использоваться сравнительно недавно):

1. Загрузка «сухой части топлива» - гранул НЦ с добавками, изготовленной по технологии пироксилиновых порохов.
2. Вакуумирование камеры в течение примерно суток для удаления влаги и газов из зерен топлива.
3. Заливка нитроглицерина с растворенными в нем вспомогательными компонентами топлива при нормальной температуре.
4. Выдержка массы в течение примерно 2х суток для пластификации и растворения твердых элементов топлива.
5. Термостатирование топлива при ~50°C в течение 15-16 суток путем обдува камеры воздухом с такой температурой для полной желатинизации и упрочнения топлива.
6. Медленное (~5суток) охлаждение топлива до комнатной температуры.
7. Удаление оправки и конструктивная доработка топливного заряда.
8. Дефектоскопия заряда.

Ведутся работы по разработке более эффективных коллоидных пороховых составов. В частности по внедрению растворителей, содержащих как нитро-, так и азидогруппы (это обеспечивает заметное снижение эрозионного воздействия на ствол оружия и дульного пламени при выстреле, при значительном энергосодержании пороха). Наиболее перспективным ожидается использование в качестве пластификаторов высокоэнергетических бис-азидоалкилнитраминов, например бис-азидонитразапропана (DANP), диазидодинитразапентана (DADZP) и диазидодинитразагексана (DADNH). В некоторых составах предложена частичная замена нитроглицерина на жидкий глицидилазидный полимер или применение в качестве наполнителя для двухкомпонентных коллоидных составов высокоэнергетических ВВ –TNAZ, CI-20, нитрофуразанов и др.

Для использования в качестве низкотемпературных порохов предложены составы на основе НЦ 55-85% и 45-15% полиглицидилазида. Состав может содержать до 70% наполнителя – октогена и/или триаминогуанидиннитрата. В качестве добавок вводят 0.2-0.5% резорцина.

Для изготовления гильз, сгорающих при выстреле (Используются в танковых боеприпасах, гаубицах и безгильзовых патронах) используются составы на основе НЦ и полимерных волокон. Например: НЦ(12.6%N) -55%, крафт-волокна – 9%, волокна акрилового полимера – 25%, поливинилацетатная смола - 10%, дифениламин -1%. Прочность на разрыв 24МПа, температура пламени 1619К.

#### Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 4 – Pergamon Press. Oxford. 1984- P. 577-599
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 8 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1978. P402-P473.
3. «Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition» Vol 10.
4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 398-437
5. Куров В.Д., Должанский Ю.М. Основы проектирования пороховых ракетных снарядов. М., Оборонгиз, 1961.
6. Пономаренко В.К. Ракетные топлива. ВИККА им А.Ф. Можайского. СПб 1995.
7. US5652409
8. RU2121470
9. US4521261
10. US3951704
11. US6607617
12. US4416712
13. RU2090545
14. US6241833
15. US3943209
16. US4002514
17. US5254186
18. US5385619
19. US6042663
20. RU2185356
21. RU2169722
22. RU2203872
23. RU2191765
24. RU2167137
25. US3951706

26. RU2090544
27. US5520756
28. RU2175957
29. Michael Niehaus. Compounding of Glycidyl Azide Polymer with Nitrocellulose and its Influence on the Properties of Propellants Propellants, Explosives, Pyrotechnics 25, 236-240 (2000)
30. Stephan Wilker and Gabriele Pantel STABILITY STUDIES OF MIXTURES OF STABILIZED WITH UNSTABILIZED PROPELLANTS – IS A 'HOT SPOT' THEORY REALISTIC? Proc. of 10th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2007.
31. Naminosuke Kubota. Propellants and Explosives. Thermochemical aspects of combustion. Wiley-VCH. GmbH, 2002.
32. George P. Sutton, Oscar Biblarz. Rocket propulsion elements. 7<sup>th</sup> edition. Wiley 2001
33. RU2280634

## 15.2 Смесевые пороха

Смесевые пороха – гетерогенные композиции, состоящие как правило из **неорганического окислителя:  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  (ПХА),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**  и др., **горючего – связующего** (полибутADIЕНОВЫЕ, полиуретановые, полисульфидные и др. каучуки, разл. синтетические смолы и энергоемкие полимеры) в количестве 10-25%. Для повышения **энергетических** характеристик ракетного топлива добавляют до 25% порошка металла – например алюминия. Впервые были изготовлены в США перед 2 мир. войной. 1940г - состав GALCIT, представляющий собой перхлорат калия скрепленный асфальтом.

Важнейшей особенностью смесевых порохов является то, что заряды из этих порохов могут быть получены методом отливки, причем состав может заливаться непосредственно в камеру двигателя. Это позволяет изготавливать из смесевых порохов шашки практически любых размеров, тогда как при прессовании шашек из бездымного пороха уже при диаметре их 500 — 550 мм возникают существенные производственные затруднения и требуется специальное прессовое оборудование. Изготовление смесевых порохов включает тщательное смешение компонентов (связующее находится в вязкотекучем состоянии), заполнение готовой массой формы, или непосредственная заливка в корпус двигателя с последующим отверждением. При отверждении (под действием специальных реагентов) молекулы полимера сшиваются, при этом формируются поперечные связи с образованием в итоге резиноподобного эластичного материала. При заливке смесевых порохов непосредственно в камеру по мере охлаждения и отверждения заряда между стенками камеры сгорания и зарядом образуется прочная связь, благодаря которой отпадает необходимость в специальных устройствах для восприятия нагрузок, действующих на заряд в полете. Более того, при схеме двигателя с горением по поверхности внутреннего канала в этом случае отпадает необходимость бронирования шашки (нанесение покрытия предотвращающего горение шашки по опр. поверхностям) и предупреждается нагрев стенок камеры при больших временах горения, чем исключается необходимость нанесения на стенку слоя специального теплоизолирующего материала или использования системы охлаждения. Все это позволяет максимально использовать объем камеры сгорания двигателя для заполнения топливом и получить двигатель с повышенными весовыми характеристиками.

Соотношение горючего и окислителя в смесевом порохе может варьироваться в довольно широких пределах. Это позволяет получить желаемую величину кислородного баланса топливной смеси, тогда как для бездымных порохов соотношение горючего и окислителя определяется химическим составом компонентов и закономерностями образования коллоидных растворов. Наконец, номенклатура исходных продуктов для получения смесевых порохов почти не ограничена, тогда как для изготовления бездымного пороха могут быть использованы только некоторые нитроклетчатки и ограниченный круг растворителей.

К основным недостаткам смесевых порохов следует отнести сильную зависимость параметров их горения от размеров частиц (см. табл. 40), веществ, входящих в состав пороха, гигроскопичность и взрывоопасность.

**Табл. 40** Зависимость скорости горения модельного топлива от среднего размера частиц окислителя.

Размер частиц ПХА мкм	Скорость горения см/сек
75	5.1
35	6.1
15	7.6
5	9.2

По запасу внутренней энергии пороха смесевых типа превосходят бездымные пороха и в некоторых случаях даже штатные взрывчатые вещества; в силу этого они взрывоопасны. Нормальное горение этих порохов может переходить в детонацию. Детонацию смесевых порохов можно вызвать также действием различных внешних импульсов.

Смесевые пороха, как правило, **более пластичны**, т.е. не разрушаются при колебаниях температуры, что выгодно отличает их от освоенных бездымных порохов, которые, могут растрескиваться при хранении в условиях переменной температуры.

В связи с более высокими, по сравнению с бездымными порохами, энергетическими и механическими показателями, возможностью широкого диапазона регулировки их физико – химических характеристик с помощью присадок, а также возможностью заливки непосредственно в камеру двигателя, смесевые ракетные топлива находят все большее применение, особенно в крупногабаритных ракетных двигателях.

#### **Окислители:**

Наибольшее распространение в качестве окислителя смесевых ТРТ получил перхлорат аммония **NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>** (ПХА). Он обладает наиболее удачным сочетанием физико-химических, энергетических и эксплуатационных характеристик топлива по сравнению с другими окислителями. К недостаткам топлив на основе ПХА следует отметить повышенную токсичность продуктов сгорания из-за образования в больших количествах хлороводорода.

Нитрат аммония (**NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>**) обладает худшими энергетическими показателями и меньшей плотностью чем перхлорат аммония, однако он примерно в 10 раз дешевле и не содержит в продуктах сгорания токсичных веществ, эти качества в последние десятилетия возвращают интерес разработчиков к этому окислителю. К тому же скорость горения таких топлив имеет довольно слабую зависимость от размеров частиц окислителя, т.к. горению предшествует плавление. Среди недостатков следует отметить пониженную реакционную способность продуктов термического разложения нитрата аммония, приводящую к тому, что топлива на нитрате аммония имеют очень низкую скорость горения, и, как правило, требуют наличия в своем составе катализатора (соединений хрома, например дихромата аммония). Нитрат аммония при хранении в условиях изменяющейся температуры претерпевает фазовые переходы, сопровождающиеся изменением плотности вещества, что приводит к растрескиванию таких топлив. Для предотвращения фазовых переходов нитрат аммония стабилизируют соединениями калия, например нитратом или динитрамидом калия. При отсутствии металлического горючего топлива на основе нитрата аммония характеризуются очень малой температурой горения, что может быть использовано и используется в двигателях с продолжительным временем работы и в газогенераторах.

В последние десятилетия находят все большее применение ТРТ на основе динитрамида аммония **NH<sub>4</sub>N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** в качестве окислителя. Такие топлива энергетически более эффективны, чем перхлорат аммония, но при этом не содержат в продуктах сгорания токсичных веществ. Например разработано топливо состоящее из аммония динитрамида, гидроксида алюминия и нитроэфирного связующего, которое обеспечивает ед. импульс до 288 сек. Массовому применению динитрамида аммония мешают высокая стоимость и довольно сложная технология изготовления, хотя в России он наработан в весьма большом кол-ве.

Топлива на других окислителях (нитраты калия и натрия, перхлораты калия и лития), применяются все реже и реже из-за низких энергетических характеристик, сравнимых с характеристиками бездымных ракетных топлив среднего энергетического уровня. Однако они достаточно дешевы и находят применение в стартовых и разгонных двигателях повышенной тяги.

Лишь топлива на основе перхлората лития обладают удельными импульсами, сравнимыми с уд. импульсами топлив на основе перхлората аммония. Однако перхлорат лития приблизительно в 10 раз дороже перхлората аммония и поэтому практического применения не находит.

#### **Горючие.**

Для повышения энергетических характеристик смесевых топлив и удельного импульса в состав вводят до 25% алюминия. Гораздо реже применяют магний, бериллий, литий или их сплавы. Магний обладает меньшей плотностью чем алюминий и меньшим энергосодержанием, порошок бериллия слишком дорог и чрезвычайно токсичен, а литий обладает низкой плотностью, агрессивен в присутствии влаги и тоже достаточно дорог. Поэтому на практике распространены гл. обр. составы с алюминием. Экспериментальные ТРТ спец. назначения, обеспечивающие высокие значения уд. импульса могут содержать гидрид алюминия, бор и полиборгидриды.

Кроме того в качестве **второго энергетического компонента** и одновременно дополнительного окислителя используются некоторые ВВ: октоген и гексоген, реже тринитротолуол, пикрат аммония и др. Введение нитраминов в состав топлива позволяет понизить температуру горения при одновременном сохранении, или даже увеличении, удельного импульса. Октоген по энергетике идентичен гексогену, но обладает большей плотностью, поэтому ему обычно отдается предпочтение. Однако введение большого кол-ва ВВ типа октогена или гексогена (более 25-30%) не приводит к заметному увеличению уд. импульса и увеличивает опасность перехода горения в детонацию.

## Горючие-связующие

Для связывания кристаллического окислителя и других наполнителей используется пространственная матрица из пластифицированного полимера. В качестве полимеров в современных смесевых ракетных топливах используют гл. обр. полибутадиеновые и полиуретановые каучуки, реже – полисульфидные каучуки (тиоколы), пластифицированные эпоксидные и полиэфирные смолы и др.

Для достижения оптимальных механических характеристик объемное соотношение твердой фазы к связующей (полимер + пластификатор) должно быть в районе 2.5-3.0. Путем варьирования размерами фракций окислителя этот параметр можно поднять до 3.5. При показателе наполнения выше этой величины, топливо становится хрупким, при меньших значениях топливо будет склонно к ползучести.

### Полиуретаны:

Состоят из длинных полимерных цепей полиэфиров или других полимерных соединений, содержащих концевые гидроксильные группы, сшитых органическими диизоцианатами и трехатомным спиртом (агентом образующим поперечные связи), в результате чего образуется пространственный полимер с характерной химической связью  $-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ . Диизоцианат берется с недостатком от теории, в результате чего получается хорошо хранящийся жидкий полимер. При добавлении наполнителя и недостающего кол-ва отвердителя (тот же диизоцианат или эпоксидная смола), топливо окончательно отверждается.

В отвержденном состоянии полиуретаны представляют собой полупрозрачную коричневого цвета высокоэластичную прочную каучукообразную массу, стойкую против действия кислых и щелочных сред, хорошо смешивающуюся с твердыми компонентами топлива. Одним из достоинств полиуретанов является значительное (до 30% и более) содержание кислорода в их составе, что способствует, при ограниченном соотношении компонентов в топливе, получать соотношения окислительной и горючей фазы близких к оптимальным. Сохраняют хорошие мех. свойства в широком диапазоне температур (-50...+125°C) Заметным недостатком подобных топлив является низкая энтальпия образования. Примеры – НТРЕ, НТПС, каучуки марки СКУ (См. «Полиуретаны»).

Полибутадиены и другие полимерные соединения с концевыми карбоксильными группами:

Состоят из длинных полимерных цепей полибутадиенов, их сополимеров с другими веществами или других полимерных соединений, содержащих концевые карбоксильные группы  $-(\text{C}=\text{O})-\text{OH}$ , сшитых эпоксидными соединениями либо азиридинами, в результате чего образуется характерная пространственная структура. Полимер бутадиена, благодаря наличию ненасыщенных связей обладает высокой хим. активностью и способен сополимеризоваться с различными веществами (изоцианатами, акрилатами). Широкое практическое применение в качестве горючих-связующих получили модифицированные варианты полибутадиенов с улучшенными вязкостными и смачивающими свойствами. Этим обеспечивается получение топлива с уменьшенным содержанием связующего при сохранении хороших литьевых свойств топливной массы и механических качеств отвержденного топливного заряда. В чистом виде отвержденный полибутадиен представляет собой упругую полупрозрачную массу плотностью  $0.92\text{г/см}^3$ .

На практике применяются следующие полибутадиены:

РВАА (ПБАК) – сополимер полибутадиена с акриловой кислотой, РВАН (ПБАН) – сополимер полибутадиена с акрилонитрилом, НТРВ (ПБКГГ) – полибутадиен с концевыми гидроксильными группами. Сшивается диизоцианатами или эпоксидной смолой, подобно полиуретанам, СТРВ (ПБККГ) – полибутадиен с карбоксильными концевыми группами. Каучук СКН – сополимер бутадиена, акрилонитрила и акриловой кислоты (Вулканизатор - сера). Каучук СКД (Синтетический каучук дивинильный) – сополимер бутадиена и метакриловой кислоты, отвержденный эпоксидной смолой.

Эпоксидные смолы:

Представляют собой терморективные полимеры, содержащие в молекулах концевые функциональные группы  $-\text{CH}(-\text{O})-\text{CH}_2$ . Являются продуктами поликонденсации эпихлоргидрина с двухатомными фенолами, чаще всего с дифенилолпропаном и резорцином. Низкомолекулярные смолы представляют собой прозрачные жидкости от желтого до светло-коричневого цвета. Отвердители – полиэтиленполиамин и малеиновый ангидрид. В производстве смесевых ТРТ полиэтиленполиамин не применяется, т.к. затвердевание происходит слишком быстро. Эпоксидные смолы отличаются высокими адгезионными свойствами по отношению к наполнителям, но они достаточно хрупкие и требуют наличия пластификатора в своем составе (до 20%). Эпоксидные смолы нередко применяются как упрочняющий сополимер и одновременно отвердитель в полиуретановых и полибутадиеновых связующих. Например смола ЭД-5 (Условная формула  $\text{C}_{55.3}\text{H}_{58.1}\text{O}_{17.4}$ ) и смола на основе резорцина ( $\text{C}_{49.2}\text{H}_{47}\text{O}_{22.6}$ ). Растворяются в ацетоне. По энергетической эффективности соответствуют полиуретановым топливам.

Кроме сшивающихся полимерных композиций, в качестве горючих-связующих иногда применяются различные термопласты – полимеры способные обратимо приобретать текучее состояние при нагревании. Первые смесевые ракетные топлива были термопластичными: в них использовался пластифицированный полистирол, поливинилхлорид, а также асфальт и битум. В современных термопластичных топливах чаще

всего используется высокомолекулярный полиизобутилен, пластифицированный этилолеатом или дибутилсебацатом. Такие топлива очень просты в изготовлении и дешевы. Их технология включает смешение компонентов при 70°C, вакуумирование смеси и экструзию непосредственно в двигатель. Эти топлива обладают худшими механическими свойствами чем топлива на шитых полимерах, т.к. становятся хрупкими при отрицательных температурах и текут при повышенных. В связи с ползучестью под действием собственной массы их применяют ограниченно и лишь в сравнительно небольших ракетных двигателях диаметром не более 150мм. Однако с другой стороны они очень технологичны и легко перерабатываются обратно на компоненты.

**Энергоемкие полимеры:**

При введении в горючее-связующее нитрогрупп или азидогрупп (с целью повышения энтальпии образования) облегчается задача обеспечения энергетически оптимального соотношения компонентов топлива, этим также удастся повысить общее энергосодержание топлива. В современных смесевых ТРТ начинают использовать полимеры, содержащие нитро- и азидогруппы. Стоит отметить, что попытки использовать энергоемкие связующие предпринимались на протяжении всей эволюции смесевых ракетных топлив, но такие топлива носили больше экспериментальный характер, т.к. технология подобных топлив не была отработана и вплоть до последнего времени не удавалось создать связующее в полной мере соответствующее требованиям по безопасности, обеспечении требуемых механических свойств, устойчивости при хранении и стоимости. Поэтому обычно приходят к некоторому компромиссу используя обычное, как правило полиэфирное или полиуретановое связующее, но с применением энергоемкого пластификатора типа нитроглицерина.

На практике получили некоторое распространение лишь высокоэнергетические смесевые топлива с использованием уже отработанного на практике двухосновного связующего на основе нитроцеллюлозы и нитроглицерина (ТРТ смешанного типа см. далее).

Наиболее перспективными энергоемкими связующими на данный момент являются оксетановые полимеры - поли-3,3-бис-(азидометил)оксетан (азопентон, ВАМО), термопластичный сополимер азидометилметилоксетана и бис-азидометилоксетана (АММО/ВАМО) с низкой температурой стеклования, полимеры глицидилазида (GAP), глицидилнитрата (PGN, Poly-GLYN), сополимера 2-метил-5-винилтетразола с 2% метакриловой кислоты ( $C_4N_4H_4$ , ПВМТ, теплота образования 1255 кДж/кг, плотность 1.28 г/см<sup>3</sup>). Поливинилметоксидазен-N-оксида ( $C_3H_6N_2O_2$ , ПВМОДАО, теплота образования -46кДж/кг, плотность 1.31 г/см<sup>3</sup>). Большинство из указанных энергоемких связующих имеют гидроксильные концевые группы и сшиваются органическими диизоцианатами в присутствии трехатомного спирта в энергоемкие полиуретаны.

### **Пластификаторы:**

Пластификатор – это вещество, вводимое в состав горючего-связующего с целью уменьшить его вязкость в исходном состоянии и повысить эластичность в отвержденном, т.е. обеспечить хорошую технологичность топливной массы в процессе изготовления заряда и приемлемые механические свойства готового топлива. Жидкий пластификатор растворяют в жидком связующем и далее, после отверждения топлива, он входит в него как составная часть горючего-связующего. Эффект пластификации состоит в том, что молекулы пластификатора, взаимодействуя своими активными функциональными группами атомов с соответствующими группами молекул связующего, создают экранирующий эффект, ослабляя силовое взаимодействие последних.

В качестве пластификаторов применяют высококипящие или легкоплавкие вещества – сложные эфиры многоосновных неорганических, дикарбоновых органических кислот, минеральные масла нефтяного происхождения, ненасыщенные жирные кислоты.

Трикрезилфосфат –  $(C_6H_4CH_3O)_3PO$ , дибутилфталат –  $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$ , диоктилфталат –  $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$ , олеиновая кислота, трансформаторное масло, в том числе и просто разбавители связующего (стеарин, парафин).

В целях увеличения энергетической составляющей топлива в состав иногда вводят энергоемкие пластификаторы – нитроглицерин, более термостойкие бутантриолтринитрат, 2,4-динитро-2,4-диазапентан, BNDPA/F и др.

### **Сшивающие агенты (Отвердители)**

Для образования поперечных связей в горючих-связующих, с целью образования вместо жидких субстанций эластичной полимерной матрицы используют добавки различных отвердителей. Отверждение обычно проводят при нагревании. Для отверждения полимеров с концевыми гидроксильными группами используют различные органические диизоцианаты, например 2,4-толуилендиизоцианат, гексаметилендиизоцианат и др. Для отверждения полимеров с концевыми карбоксильными группами применяют соединения с эпоксидными группами (например эпоксидную смолу, агенты ERLA-0510, EPON-X801, DER-332) и соединения с азиридиновыми группами Трис-(1-(2-Метил)азиридирил)фосфин оксид –

MAPO, BITA, BISA, TEAT). Для регулировки процесса отверждения используют катализаторы и ингибиторы отверждения.

### Катализаторы горения.

Часто скорости горения топлив без добавок бывает недостаточно для обеспечения требуемых характеристик ракетного двигателя и необходимо введение катализатора. Более того, путем добавления катализатора или ингибитора можно подобрать состав таким образом, чтобы он удовлетворял требованиям, предъявляемым к двигателю.

Катализаторами разложения ПХА являются – хромит меди (кроме каталитического действия также понижает зависимость скорости горения от давления, поэтому ему отдают предпочтение), окись железа, Раньше использовали соединения меди, однако впоследствии было установлено, что они ухудшают термическую стабильность топлива. При этом установлено, что соединения хрома и меди ускоряют разложение собственно окислителя, тогда как окись железа способствует разложению крупных молекул полибутадиена. Твердые порошкообразные катализаторы вводят в кол-ве не более 1-2%, т.к. дальнейшее увеличение его количества не приводит к заметному увеличению скорости горения, но при этом разбавляет топливо инертными добавками.

Более эффективны жидкие катализаторы - производные ферроцена, способные растворяться в горючем-связующем (Диэтилферроцен, дибутилферроцен) – они могут вводиться в топливо в кол-ве до 5% и играть роль пластификаторов.

Еще более эффективно совместное действие твердого порошкообразного катализатора и производного ферроцена.

Катализаторами разложения нитрата аммония являются соединения хрома – например дихромат аммония, а также некоторые соединения железа – берлинская лазурь.

Ингибиторами горения являются фторид лития и хлорид аммония.

Также любое топливо содержит большое количество других добавок – катализаторы или ингибиторы процесса сшивки (отверждения) – металлоорганические соединения, позволяющие вести процесс отверждения согласно оптимального с точки зрения технологии времени затвердевания. Антиоксиданты – предотвращают окисление кислородом воздуха и старение горючесвязующих компонентов топлива, технологические добавки и эмульгаторы – лецитин.

**Табл. 41** Компоненты современных смесевых ракетных порохов:

Класс компонентов	Содержание в смеси	Наименование компонента
Кристаллический окислитель	0-80%	Аммония перхлорат, Аммония нитрат, Калия перхлорат, Калия нитрат, Аммония динитрамид
Металлическое горючее	0-30%	Алюминий, Цирконий (также играет роль модификатора горения), Алюминия гидрид (Эксп. топлива), Бериллий и бор (Эксп. топлива),
Горючее-связующее полибутадиенового типа	5-18%	Полибутадиен с гидроксильными или карбоксильными концевыми группами (НТРВ, СТРВ), Сополимер полибутадиена с акрилонитрилом и акриловой кислотой (РВАН), Сополимер полибутадиена с акриловой кислотой (РВАА)
Горючее-связующее полиэфирного типа	0-15%	Полиэтиленгликоль (РЕГ), Поликапролактон-полиол (РСР), Полигликоль адипат(РГА), Полипропиленгликоль(РРГ, НТРЕ), Полиуретан (PU)

Сшивающие агенты и агенты, образующие поперечные связи в полимерах.	0.2-3.5%	Трис-((метил)азиридинил)фосфин оксид (МАРО), Изофорон диизоцианат (IPDI), Толуол-2,4-диизоцианат (TDI), Гексаметилендиизоцианат (HMDI), Димерилдиизоцианат (DDI), Триметилпропан (TMP), Тримезоил-(2-этил)-азиридин (ВИТА), эпоксидные смолы
Катализаторы горения	0.2-5%	Оксиды железа, меди, хрома, Хромит меди, Производные ферроцена (Бутилферроцен)
Модификаторы горения	0.2-3%	Карбонаты и сульфаты щелочноземельных металлов, Двуокись титана, Металлоорганические соединения
ВВ	0-40%	Октоген, Гексоген, Нитрогуанидин
Пластификаторы	0-7%	Диоктилфталат (DOP), Диоктиладипинат(DOA), Диоктилсебацат (DOS), Диметилфталат (DMP), Изодецилпеларгонат (IDP)
Энергоемкие пластификаторы	0-14%	Глицидилазидный преполимер (GAP), Нитроглицерин (NG), Диэтиленгликольдинитрат (DEGDN), Бутантриолтринитрат(BTTN), Триэтиленгликольдинитрат (TEGDN), Триметилолэтан тринитрат (ТМЕТН)
Энергоемкие связующие (Пока используются гл. обр. в экспериментальных топливах)	0-15%	Глицидилазидный полимер (GAP), Полиглицидилнитратный полимер (PGN), ВАМО/АММО сополимер, ВАМО/НИММО сополимер.
Агенты, улучшающие адгезию связующего к наполнителю	0.1-1%	МТ-4 (конденсат МАРО - тартаровой и адипиновой кислоты), НХ-752 (Бис-изофталъ-метил-азиридин)
Стабилизаторы и антиокислители	0.5-1%	Дифениламин, Фенилнафтамин, N-метил-p-нитроанилин, Динитродифениламин.
Технологические добавки	0.5-1%	Лецитин, Лаурилсульфат натрия

### Составы некоторых смесевых ТРТ использовавшихся в 60х годах:

- 1)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 80%, орг. связующее (полибутадиеновый каучук) –10%, спец. добавки (катализаторы (соед. хрома), вулканизаторы, пластификаторы) –10% (состав для твердотопливных управляемых мишеней)
- 2)  $\text{KClO}_4$  – 80%, асфальт –10%, орг. связующее –8%, спец. добавки - катализаторы (оксиды марганца и железа, пластификаторы –2% (термопластичный состав для разгонных ступеней некоторых ракет)
- 3) пикрат аммония –45%, пикрат натрия –45%, полиэфирная смола –10%.
- 4)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  –74-76%, орг. связующее (полиуретановый каучук пластифицированный дибутилсебацанатом) –10%, алюминий –15%, спец. добавки: катализаторы (окись железа) – 1%. (топливо для второй ступени ракеты «Минитмен»)
- 5)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  –64%, орг. связующее (СТРВ - полибутадиеновый каучук с концевыми карбоксильными группами Butarez CTL) –8.28%, алюминий –21%, пластификатор (Изодецилпеларгонат) -5.41%, сшивающий агент (трис-[1-(2-метил)азиридинил]фосфин оксид - MAPO)-0.31%, Катализатор (хромит меди)-1%
- 6)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  –68%, орг. связующее (НТРВ - полибутадиеновый каучук с концевыми гидроксильными группами) –7.82%, алюминий –18%, пластификатор (диоксилазелат) -4.48%, сшивающий агент (толуилендиизоцианат)-0.46%, триэтанолламин – 0.38%, стабилизатор (сим-Ди-бета-нафтил-Р-фенилендиамин)-0.2% Катализатор (окись железа)-1%
- 7)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  –68%, орг. связующее (PBAA- сополимер бутадиена с акриловой кислотой) –14.30%, алюминий –12%, эпоксидная смола EPON-562 - 2.85%, 5,8,11,13,16,19 – гексоза трикозан – 2.85%.
- 8)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  –68.2%, орг. связующее (PBAN- сополимер бутадиена с акриловой кислотой и акрилонитрилом) – 10.886%, алюминий –15%, эпоксидный сшивающий агент - 5.914%.
- 9)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  – 42%, пикрат аммония – 38%, полиизобутилен + пластификатор - 12%, алюминий - 5%, оксамид -2%, лецитин – 1%. Термопластичное топливо.
- 10)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  – 57%, пикрат аммония – 30%, полиизобутилен + пластификатор - 12%, лецитин – 1%. Термопластичное топливо.

Литьевые топлива, разработанные в 62-65 годах и содержащие в качестве дополнительного окислителя гексоген:

- 11) ПЭКА-18 ПХА-53.5%, алюминий – 18%, гексоген – 15%, каучук СКД-СТР –11.5%, добавки – 2%
- 12) ПЭКА-54 ПХА-36.2%, алюминий – 17%, гексоген – 35.5%, каучук СКД-СТР –9.2%, добавки – 2.1%

Эти топлива обеспечивают соотв. удельный импульс 247 и 245 сек, плотность 1.78 и 1.8 г/см<sup>3</sup>.

**Табл. 42** Некоторые характеристики смесевых ТРТ.

№	Плотность г/см <sup>3</sup>	Температура горения К	Уд. Ед. Импульс сек. При 70 атм
1	1.60	1500	200
2	1.94	2700	210
3	1.77	1750	200
4	1.68	3300	255
5	1.70	3800	265

**Из патентов можно также отметить следующие современные составы:**

- 13) Состав с улучшенными деформационными характеристиками в области отрицательных температур (до -70°C):  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  –69.92%, связующее: полидивинилизопреновый каучук с концевыми эпоксидными группами –5.03%, пластификатор: эфир фосфорной кислоты -4.5%, полибутадиеновый каучук с концевыми карбоксильными группами – 0.4%, алюминий –20%, спец. добавки (отвердитель и катализатор отверждения) –0.15%
- 14)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  –58.9%, связующее: поливинилхлорид –8.62%, пластификатор: диоксиладипинат - 10.79%, алюминий –21.1%, спец. добавки (стабилизатор и ПАВ) –0.59%. Скорость горения при 70 атм 1.02см/сек Термопластичное топливо.
- 15)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  –69.6%, связующее: сополимер бутадиена, акрилонитрила и акриловой кислоты (PBAN) + эпоксидный сшивающий агент –14%, алюминий –16%, спец. добавки (катализатор

- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) –0.4%. Топливо, применяющееся для разгонных ступеней космических челноков. Скорость горения при 70 атм 1.09см/сек, удельный импульс 262 сек. Плотность 1.744 г/см<sup>3</sup>.
- 16)**  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 59%,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  –10%, связующее: полибутадиен с гидроксильными концевыми группами + сшивающий агент – 7.2%, пластификатор: диоктиладипинат -4.8%, алюминий – 15%, спец. добавки (катализатор – хромит меди и аммония дихромат) –4.0%. Скорость горения при 70 атм 0.53см/сек. Удельный импульс 247 сек. Плотность 1.62 г/см<sup>3</sup>.
- 17)**  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  –53%, октоген -12%, связующее: сополимер этиленоксида и тетрагидрофурана – 5.05%, пластификатор: ацетил-три-(н-бутил)цитрат -6.5%, алюминий –22%, спец. добавки (сшивающие агенты, катализаторы сшивки и др.) –1.45%. Удельный импульс 263 сек. Плотность 1.855 г/см<sup>3</sup>. Топливо для авиационных ракет малой дальности.
- 18)**  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  –46%, октоген -25%, связующее: полибутадиен + пластификатор + сшивающий агент – 8.5%, алюминий –20%, спец. добавки (Катализатор - ферроцен) –0.5%. Топливо для баллистических ракет.
- 19)**  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  –49.75%, гексоген -20%, алюминий –15%, дивинилнитрильный каучук с концевыми карбоксильными группами – 10%, эпоксидная смола – 2%, диэтилферроцен -1%, окись свинца – 0.2%, лецитин – 0.05%. Топливо для малогабаритных зенитных ракет типа «Игла», «Стрела 2М».

### Смесевые топлива с использованием энергоемких связующих компонентов:

- 20)** ВАМО/АММО –термопластичный эластомер на основе бис-(азидометил)-оксетана и азидометил-(метил)-оксетана - 20%.  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  – 63.37%, алюминий – 14.63. регулятор скорости горения – двуокись титана – 2.0%. Расчетный ед. импульс 260 сек. Плотность 1.84 г/см<sup>3</sup>. Топливо обеспечивает возможность легкой переработки и обратной утилизации топлива на компоненты.
- 21)**  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  –60%, связующее: полибутадиен с гидроксильными концевыми группами + сшивающий агент + дифениламин + катализатор сшивки – дибутилолово-дилаурат –5.67%, пластификаторы: 2-этигексилнитрат – 5.66%, 2-этил-1,3-динитратогексан – 5.66% алюминий – 23%. Скорость горения при 70 атм 1.05см/сек, удельный импульс 265 сек. Плотность 1.807 г/см<sup>3</sup>.
- 22)**  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 60%, связующее: полибутадиен с гидроксильными концевыми группами + сшивающий агент + дифениламин + катализатор сшивки – дибутилолово-дилаурат –5.34%, пластификаторы: 2-этигексилнитрат – 5.33%, 2-этил-1,3-динитратогексан – 5.33% алюминий – 12%, магний – 12%. Скорость горения при 70 атм 0.69см/сек, удельный импульс 260 сек. Плотность 1.63 г/см<sup>3</sup>.
- 23)**  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  –51%, гексоген -10%, полиэфирное связующее: сополимер этиленоксида и тетрагидрофурана – 8.8%, пластификатор: n-бутил-2-нитратоэтилнитрамин (Bu-NENA) -8.0%, алюминий –19%, спец. добавки (стабилизатор, сшивающие агенты, катализаторы сшивки и др.) –1.45%. Удельный импульс 266 сек. Плотность 1.78 г/см<sup>3</sup>. Топливо для зенитных ракет.
- 24)**  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  – 9%, октоген - 46%, связующее: полиэтиленгликоль – 6.25%, целлюлозы ацетат бутират 0.06% пластификатор: нитроглицерин -19.02%, алюминий –18%, спец. добавки (стабилизатор, сшивающие агенты, катализаторы сшивки и др.) –1.69%. Скорость горения при 70 атм 1.24см/сек Удельный импульс 271 сек. Плотность 1.84 г/см<sup>3</sup>.
- 25)**  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 41%, октоген - 12%, связующее: полиглицидилнитрат + сшивающий агент + стабилизатор + катализатор сшивки - 25%, алюминий –22%, Расчетный удельный импульс 264 сек. Плотность 1.76 г/см<sup>3</sup>.
- 26)** Октоген -37%, алюминий -13%, связующее (38% - нитроцеллюлоза (12.6%N), 39% - пентаэритритолтринитрат (petrin), 20% - дибутилфталат, 1% - адипонитрил, 2% - этилцентралит) - 50%. Скорость горения при 70 атм – 0.15 дюйма в сек.
- 27)** Аммония динитрамид – 59%, полиглицидилнитрат - 24.4%, алюминий – 13%, сшивающий агент, стабилизатор – 3.6%. Расчетный удельный импульс в вакуум при 70 атм 293.5сек. Плотность 1.737 г/см<sup>3</sup>. Скорость горения при 70 атм 1.93см/сек.

Продукты сгорания ТРТ, содержащих алюминий и ПХА образуют дымовой шлейф, обладающий сильным демаскирующим действием. Такие топлива непригодны для использования ракет с оптическим и лазерным наведением. К тому же, дымовой след продуктов сгорания на активном участке движения крупной баллистической ракеты может быть идентифицирован с помощью радиолокационных средств обнаружения. Поэтому особый интерес представляют бездымные смесевые ракетные топлива. Такие топлива обычно содержат перхлорат аммония в качестве окислителя, октоген и связующее. В качестве связующих весьма эффективно использовать пластификаторы, содержащие высокоэнергетические дифтороаминные группы -

**NF<sub>2</sub>.** Эти пластификаторы также способствуют снижению излучения от факела истекающих из сопла продуктов сгорания ТРТ.

#### **Бездымные смесевые ракетные топлива:**

- 28)** Перхлорат аммония – 19.21%, октоген – 48.56%, 1,2,3 – трис-[1,2-бис-(дифторамино)-этокси]пропан (TVOPA) – 25.68%, сшивающий агент (сополимер этилакрилата и акриловой кислоты) – 4.63%, спец. структурирующие добавки и стабилизаторы – 1.44%, сажа – 0.48%. Плотность – 1.56 г/см<sup>3</sup>, Ед. импульс – ок. 250 сек. Температура горения 2910 К.
- 29)** Октоген – 50%, сополимер акрилата пентаэритриттринитрата и акриловой кислоты – 18.5%, триэтиленгликольдинитрат – 9.3%, триметилпропантринитрат – 18.6%, сшивающий агент – 2.4%, катализатор сшивки - железа ацетилацетонат 0.2%, свинцовый сурик – 1%.
- 30)** Октоген – 70%, бис-(динитропропил)формаль/ацеталь (BDNPF/A) – 10%, полиглицидилазидный эластомер – 17%, сажа – 0.75%, цитрат свинца – 2.25%. Скорость горения – 1.23 см/сек при 100атм.
- 31)** Октоген – 65.5%, полибутадиеนนитрильный или полиуретановый каучук – 5.25%, нитроизобутилтринитратглицерин – 25.55%, коллагеновый белок – 1.0%, соед. свинца или меди – 1.0%, отвердитель (сера или MnO<sub>2</sub>)- 1.7%. Расчетный удельный импульс при 40:1 242сек. Плотность 1.71 г/см<sup>3</sup>.
- 32)** NM: Перхлорат аммония 51.0%, петринакрилат 34.3%, триэтиленгликольдинитрат – 11.8%, гликоль диакрилат -2.9%, гидрохинон -0.015%.
- 33)** Гексоген -62%, Связующее (PGA + сшивающий агент N100) -7.48%, пластификатор (бутантриолтринитрат + триметилэтантринитрат) -27%, нитроцеллюлоза –0.46%, метилнитроанилин -0.50%, цитрат свинца – 1.50%, карбид циркония – 1.00%, TPB/MA -0.06%.

#### **Повышение эффективности смесевых ракетных топлив:**

Предложены окислители еще более эффективные чем динитрамид аммония – гидразиннитроформат **N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>•NC(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>** и бис-(2,2-динитро-2-дифтораминоэтил)-нитрамин **[F<sub>2</sub>NC(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]NNO<sub>2</sub>** (Вещество АБ) Однако они достаточно чувствительны к мех. воздействиям, дороги и их широкое применение затруднительно в силу ряда причин. Для обеспечения большей полноты сгорания в камере сгорания разрабатываются топлива с использованием нано-алюминия (размером частиц менее 10мкм), а для повышения энергоемкости топлива – гидрид алюминия, хотя его практическому применению препятствует отсутствие промышленной технологии производства и тенденция к выделению водорода при хранении топлив на его основе. Для предотвращения разложения гидрида алюминия предложено обрабатывать его солями хрома, при этом частицы покрываются тонким слоем металлического хрома.

Литература: см. **15.4**

### **15.3 Пороха смешанного типа**

В отдельную группу обычно отводят пороха смешанного типа (или смесевые твердые ракетные топлива с двухосновным связующим), которые состоят из окислителя (перхлораты), порошка алюминия или др. горючего, а в качестве горючего-связующего используется коллоидный раствор нитроклетчатки в нитроглицерине. По сути они представляют собой смесевые ракетные топлива с энергоемким связующим, только в качестве энергоемкого полимера используется нитроцеллюлозная композиция по типу бездымного пороха. Нитроцеллюлозное связующее давно освоено промышленностью в отличие от более современных энергоемких полимерных связующих и изготавливается по литьевой (пластизольной) технологии. Различают 2 типа таких топлив: собственно смесевое ракетное топлива с двухосновным связующим (СМСДВ) и смесевое ракетное топлива с двухосновным связующим, модифицированным эластомером (ЕМСДВ). ЕМСДВ содержит большее количество пластификатора и специальный полимер, способный сополимеризоваться с нитроцеллюлозой и при сшивании образовывать поперечные связи. Эти топлива не растрескиваются при хранении, а по эластичности аналогичны обычным смесевым ракетным топливам.

#### **Смесевые твердые ракетные топлива с двухосновным связующим:**

- 34)** KClO<sub>4</sub> – 55.4%, сажа – 9.0%, нитроцеллюлоза – 21.0%, нитроглицерин – 13.0%, централит – 1%, магния оксид – 0.3%, магния стеарат – 0.3%
- 35)** NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> – 32%, алюминий – 17%, коллоксилин – 13.5%, триэтиленгликольдинитрат – 33.0%, нитроглицерин – 1.3%, 2-нитродифениламин – 0.2%, резорцин – 1.0%, ферроцен – 2.0%.
- 36)** NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> – 26.78%, алюминий – 23.22%, нитроцеллюлоза – 21.5%, нитроглицерин:дибутилфталат 3:1 – 25.02%, дибутилсебацат – 2.48%, 2-нитродифениламин – 1.0%.

- 37)** Топливная основа:  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  – 21 %, алюминия гидрид – 29%, нитроцеллюлоза – 12.5%, диэтиленгликольдинитрат – 20%, триметилэтантринитрат – 17.5%. Удельный импульс 273 сек. Теплота взрыва 7.43 МДж/кг. Топливо изготавливается в атмосфере инертного газа.
- 38)** Нитроцеллюлоза (12.6%N) -20%, нитроглицерин -30%, триацетин – 6%, октоген – 11%, стабилизатор – 2%. Алюминий – 20%, перхлорат аммония – 11%. Удельный импульс –270сек. энергосодержание- 7.72 МДж/кг, скорость горения при 70 атм – 1.4см/сек. Температура горения – 3850К.
- 39)** Нитроцеллюлоза (12.6%N) -22%, нитроглицерин -30%, триацетин – 5%, стабилизатор – 2%. Алюминий – 21%, перхлорат аммония – 20%. Удельный импульс –265сек. энергосодержание- 7.43МДж/кг, скорость горения при 70 атм – 2.0см/сек. Температура горения – 3900К.
- 40)**  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  – 35%, алюминий - 15%, пентаэритритолтринитрат (petrin)-35%, пластизольная нитроцеллюлоза (12.6%N)-14.25%, этилцентралит – 0.75%. Пластизольное топливо H3515. Уд импульс 255 сек. Плотность 0.064 ф/кв дюйм.
- 41)** Нитроцеллюлоза – 10.1%, нитроглицерин – 0.95%, 2-нитродифениламин – 0.2%, триэтиленгликольдинитрат-28.75%, Бутантриолтринитрат – 15.5%, октоген – 40%, двуокись свинца – 4%, резорцин – 0.5%, толуилендиизоцианат – 1%. Скорость горения при 70 атм – 0.35 дюйма в сек. Бездымное ракетное топливо с использованием сшивающего агента (EMCDB)
- 42)** Нитроцеллюлоза – 15%, нитроэфиры – 30%, октоген – 43%, Баллистический модификатор – 5%, стабилизаторы – 2%, полимер – 5%. Бездымное ракетное топливо с использованием сшивающего агента (EMCDB)
- Литература: см. **15.4**

#### **15.4 Артиллерийские пороха для боеприпасов пониженной уязвимости (LOVA propellants).**

В начале 70х годов 20В в США с целью увеличения безопасности порохов и снижения уязвимости боеприпасов были разработаны специальные смесевые артиллерийские пороха на основе гексогена, скрепленного полимерной матрицей. Под уязвимостью боеприпасов понимают стойкость к целому комплексу воздействий: (нагревание, попадание осколков, прострел пульей, воздействие кумулятивной струи и т.п.).

Использование смесевых композиций для замены бездымных порохов в ствольных системах также представляет определенный интерес с точки зрения обеспечения повышенной эффективности, технологичности и расширения эксплуатационных свойств пороха. Кроме того, подобные пороха более термостойки и имеют пониженную зависимость скорости горения от температуры, по сравнению с обычными нитроцеллюлозными порохами. Это может быть использовано в боеприпасах к скорострельным пушкам.

Существуют некоторые практические ограничения в величине силы пороха, которая может быть достигнута традиционными бездымными порохами, основанными на нитроглицерин/нитроцеллюлозной матрице. Увеличение силы пороха за счет повышения содержания в составе нитроглицерина или высокоэнергетического наполнителя типа гексогена ведет к недопустимо высокой уязвимости боеприпасов. Например добавление к обычным баллиститам порядка 40% гексогена привело к созданию порохов типа JAX, которые хотя и обладали хорошей мощностью, но в то же время отличались повышенной уязвимостью. Вследствие чего применения они практически не нашли.

Смесевыми порохами для ствольных систем первого поколения были простейшие смеси гексоген-полимерное связующее с возможным применением энергоемкого пластификатора. По составу они были близки к смесевым ВВ с большим (до 25%) содержанием флегматизатора, а по силе даже несколько уступали традиционным баллиститным порохам. Такие пороха уже некоторое время применяются гл. обр. в танковых боеприпасах (пороха XM-39 и M43). В смесях второго поколения кроме пластификаторов начали применять энергоемкие связующие, что положительным образом сказалось на увеличении силы пороха. Однако на данный момент такие пороха еще не до конца освоены. По расчетам при использовании в качестве пластификаторов азидонитраминных соединений типа удастся добиться силы пороха до 1400Дж/г при сохранении пониженной уязвимости боеприпасов.

В качестве окислителей в бездымных смесевых композициях второго поколения для ствольных систем могут быть использованы некоторые ВВ, частично растворенные и скрепленные связкой из нитро- или азидополимера в кол-ве 5-30% (предпочтительно использование оксетановых эластичных термопластов, содержащих азидогруппы). А также некоторые типы "аморфных" ВВ (см 9.2). Заряды из подобных смесей могут быть выполнены в виде нескольких пороховых слоев с разным составом и скоростью горения (напр. скорость горения соотносится как 2-3:1). Это позволяет дольше "поддерживать" высокое давление в стволе и обеспечить заметно более высокую скорость полета снаряда при том же количестве пороха. В качестве "окислителей" для таких пороховых смесей могут быть использованы: гексоген, октоген, CI-20, TNAZ и др. На данный момент известно, что в американской армии применяются как минимум 2 LOVA состава - XM39 и M43, оба представляют собой гексоген скрепленный пластифицированной матрицей из ацетат-бутирата

целлюлозы (СAB) и нитроцеллюлозы, первый отличается от второго использованием инертного пластификатора вместо энергоемкого.

**Табл. 43** Расчетные характеристики порохов.

Рецептура	Сила Дж/г	Теплота сгор. Дж/г	T (K)	U г/моль
Пироксилиновый порох А5020 (92%НЦ)	1011	3759	2916	23.98
Баллистит JA-2 (59.5%НЦ, 15%НГЦ, 25%ДЭГДН)	1141	4622	3397	24.76
Трехосн. порох (28%НЦ, 22.5%НГЦ, 47.5%НГУ)	1073	3980	2996	23.20
70% Гексоген, 30% полибутадиен	874	3702	2046	17.16
70% HNIW, 30% полибутадиен	930	4008	2286	17.99
70% АДНА, 30% полибутадиен	915	3329	1935	17.58
Порох типа JAX (30%НЦ, 30%НГЦ, 40%гексоген)	1248	5700	3921	26.11
Порох типа JAX (30%НЦ, 30%НГЦ, 40% HNIW)	1224	5972	4042	27.46
70% гексоген, 30% полиглицидилазид	1190	4116	2838	19.83
70% HNIW, 30% полиглицидилазид	1280	4409	3332	21.64
70% АДНА, 30% полиглицидилазид	1294	5454	3604	23.15

Например:

- 1) М46 Гексоген – 76%, целлюлозы ацетат-бутират 12%, пластификатор - эвтектика бис-(2,2-динитропропил)ацеталь/формаль - 7.6%, НЦ (12.6%N) -4.0%, этилцентралит – 0.4%, сшивающий агент – 0.5%, сверх 100%. Теплота сгорания 820ккал/кг. Сила – 1070кДж/кг Температура горения 3065К.
- 2) ХМ-39 имеет тот же состав, но вместо энергоемкого пластификатора применяется ацетилтриэтилцитрат.
- 3) КНР-168 Гексоген – 42.5%, нитрогуанидин – 42.5%, нитрат калия – 4%, полибутадиеновое связующее -11%.
- 4) Гексоген – 74%, нитроцеллюлоза -10%, Elwax-40w (сополимер поливинилацетата)- 6.0%, пластификатор (2,6-динитроэтилбензол-2%, 2,4-динитроэтилбензол – 64%, 2,4,6-тринитроэтилбензол – 34%) – 5.0%, дибутилфталат – 4.5%, централит -0.5%. Сила пороха - 1184кДж/кг.
- 5) Гексоген -60%, НТО-20%, Полибутадиен с гидроксильными концевыми группами R45M – 11.31%, полиэфир -0.34%, толуилендиизоцианат – 0.94%, диоктилазелаинат -7.10%, метилнди(орто-трет-бутил-параметилфенол) -0.12%, лецитин – 0.19%. Сила пороха - 970кДж/кг.
- 6) Гексоген -76%, ВАМО/АММО – эластичный термопласт -26%. Сила пороха 1182Дж/г.
- 7) КНР-305 Гексоген – 79%, триаминогуанидиннитрат – 8%, полиглицидилазидное связующее – 13%.
- 8) Гексоген - 80.4%, поли-(3-нитратометил-3-метил)оксетан (PolyNIMMO) -14.16, сшивающий агент (диизоцианат desmodur N100) – 0.54%, VNDPA/F – 4.9%. Катализатор сшивки (Дибутилолово дилаурат)- сверх 100%. Сила пороха 1200-1250Дж/г.

Литература:

1. Т. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 4 – Pergamon Press. Oxford. 1984- P. 602-620
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 8 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1978. P402-P473.
3. «Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition» Vol 10.
4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 483
5. Куров В.Д., Должанский Ю.М. Основы проектирования пороховых ракетных снарядов. М., Оборонгиз, 1961.
6. Пономаренко В.К. Ракетные топлива. ВИККА им А.Ф. Можайского. СПб 1995.
7. RU2183607
8. US3844856
9. RU2170722
10. US3779826
11. GB1279961
12. US3856590
13. RU2183608

14. RU2170721
15. US5578789
16. H1,341
17. US6613168
18. US4158583
19. US5801325
20. US5798480
21. US5554820
22. US6682615
23. US3957549
24. US4482411
25. US3953258
26. US3933543
27. US5498303
28. US5741998
29. US6452049
30. US5596168
31. US5783769
32. US5348596
33. US4938813
34. US6066214
35. US6238499
36. US6740180
37. US6805760
38. US5292387
39. US5043031
40. US3953258
41. US6171530
42. RU2258057
43. Fred Volk and Helmut Bathelt. Performance parameters of explosives: equilibrium and non-equilibrium reactions. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 27, 136-141 (2002)
44. Aleksander Gromov THE MECHANISM OF ALUMINUM NANOPARTICLES BURNING IN OXIDIZING MEDIA. Proc. of 10th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2007.
45. Brassey's world military technology. Explosives, Propellants and Pyrotechnics. Editor Colonel R. G. Lee. London 1989.
46. Energetic Materials. Particle Processing and Characterization. Edited by U.Teipel. Wiley-VCH 2005 p.10.
47. George P. Sutton, Oscar Biblarz. Rocket propulsion elements. 7<sup>th</sup> edition. Wiley 2001
48. R. C. Hatcher, R. L. Stanley, and J. A. Allen Evaluation of SNPE I-RDX as a Solid Rocket Propellant Ingredient. Proc. of Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium 2000. Texas.
49. Beat Vogelsanger, Hanspeter Andres, Ulrich Schadel, Alexander Huber, Alice Skriver and Kurt Ryf. TOMORROW'S LOVA-PROPELLANTS – POLYMER-BONDED OR NITROCELLULOSE-BASED?. Proc. of 35<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2004.
50. GB2371297
51. US4726919
52. US5034072
53. Chris Leach and David Debenham. Advances in PolyNIMMO Composite Gun Propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 23, 313-316 (1998)
54. Д.Б. Лемперт, Г.Н. Нечипоренко, С.И. Согласнова. Зависимость удельного импульса композиций ракетных топлив, содержащих окислители на базе атомов С, N и O, от энтальпии образования и элементарного состава окислителя. *Хим. Физика*, 2004. том 23, №5, с. 75-81.
55. FR2691963

### 15.5 Дымные (черные) пороха.

Смесевые пороха, содержащие окислитель **KNO<sub>3</sub>** 70 - 80%, горючее древесный уголь 10 - 20%, серу 8 - 20%, (сера улучшает воспламеняемость и понижает гигроскопичность). При содержании 2% влаги трудно воспламеняется. Обычный дымный порох содержит **KNO<sub>3</sub>** 75±1%, древесный уголь 15±1%, серу 10±1%. Шнуровой состоит из **KNO<sub>3</sub>** 77±2%, древесного угля 11±1.5% и серы 12±1.5%.

Д. п. легко воспламеняется под действием искры, чувствителен к удару и трению.  $t$  вспышки 270- 310°C. Теплота сгорания до 2.9 МДж/кг. Формально горение происходит в 2 стадии: 1:  $2\text{KNO}_3 + \text{S} + 3\text{C} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2 + 2\text{C} + \text{CO}_2$ , с увеличением давления увеличивается доля вступившего в реакцию угля: 2:  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} = \text{K}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$ . Реальный состав продуктов сгорания Д.П. намного сложнее и сильно зависит от плотности заряда и давления. Чувствительность к удару 70-100см для груза 2 кг. Объем продуктов сгорания для стандартного состава до 280л/кг. Специфическая плотность для различных составов 1.5-1.85 г/см<sup>3</sup>. Насыпная – 0.9-0.98 г/см<sup>3</sup>. Удельный импульс 120-125сек для 40атм. Температура горения 1900-2100К. Плотность зерен гранулированного ДП ок. 1.75 г/см<sup>3</sup>. Прессованного под давлением 5000кг/см<sup>3</sup> - 1.88 г/см<sup>3</sup>. Сила дымного пороха до 40000кгм/кг При инициировании ДП с помощью капсуля-детонатора возникает "детонация" со скоростью ок. 400м/с (в трубе диаметром 40мм). Взрывное превращение ДП обычно рассматривается как промежуточный процесс между детонацией и горением. Фугасность в бомбе Трауцля 30мл. Раньше производили дымный порох содержащий нитрат натрия и нитрат аммония в качестве окислителя и т.н. бессерный порох ( $\text{KNO}_3$  80%, древесный уголь 20%) Однако пороха такого состава более гигроскопичны и хуже воспламеняются.

В пром-ти различают 2 способа изготовления ЧП – "сухой" и "мокрый". Первый (традиционный) процесс изготовления черного пороха включает: тщательное измельчение исходных компонентов, их смешение, уплотнение на прессах и зернение смеси, полирование и сортировку. Второй – измельчение смоченных водой компонентов, их грануляция, сушка и сортировка. Преимущества этого способа – возможность получения сферического ЧП и повышенная безопасность пр-ва, однако процесс требует повышенных энергозатрат. Следует отметить что в Д.П. используется древесный уголь, получаемый в процессе неполного пиролиза мягких пород древесины (напр. ольха) и содержащий ок. 75% углерода (бурого цвета). Такой уголь обеспечивает более быстрое сгорание пороха из-за наличия орг. и неорганических в-в, служащих катализаторами горения и лучшую стабильность при хранении. Дымный порох применяется в ружейных патронах, разл. запальных приспособлениях (огнепроводный шнур, огнепроводные трубки), в пиротехнике. Раньше использовался для добычи штучного камня. Скорость горения (при атм. давлении) запрессованных Д.П. 8 -10 мм/сек.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 2 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1962. B165-B179.
2. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 415

## 16.0 Пиротехнические составы

### 16.1 Ударные, электровоспламенительные и терочные составы

Группа смесевых ВВ, очень чувствительных к удару и трению. Применяются в капсулях-воспламенителях, пиропатронах, для ударного воспламенения порохов. Обычно состоят из окислителя (нитрат бария, хлорат калия), горючего (сера, тиоцианат свинца, антимоний (сульфид сурьмы) и т.д.) и некоторого количества инициирующего ВВ (азид свинца, ТНРС). Также могут содержать разл. добавки, повышающие чувствительность, улучшающие сыпучесть и прессуемость, связующие компоненты и т.д. Очень опасны в обращении.

Различают **составы для инициирования детонаторов** ударного действия (stab primers) и **составы для ударного воспламенения порохов** (percussion primers), при этом первые, при ударном или тепловом воздействии должны эффективно инициировать и передавать детонационный импульс заряду инициирующего ВВ. Вторые же при ударном инициировании воспламеняются с образованием луча огня, воспламеняющего, например, заряд пороха или воспламенительный состав. **Составы для электровоспламенения** должны обеспечивать минимальную задержку между подачей напряжения и воспламенением, такие составы могут обладать некоторой электрической проводимостью, благодаря содержанию спец. добавок типа диоксида свинца.

Следует отметить, что такие широко распространенные инициирующие ВВ как азид свинца и гремучая ртуть не совместимы в одной смеси. В настоящее время составы содержащие гремучую ртуть практически полностью вытеснены составами на основе азид свинца и ТНРС, а смеси содержащие хлораты и перхлораты для ударного воспламенения порохов не используются т.к. вызывают повышенное оржавление стволов огнестрельного оружия.

#### Составы для ударного инициирования детонации:

- 1) **M27** Гремучая ртуть -44.5%, хлорат калия -28.5%, сульфид сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) -27%.

- 2) **ASA** Азид свинца –68%, ТНРС –29%, мелкодисперсный сферический алюминий –3%. Использовался в детонаторах с тетриллом.
- 3) **NOL-130** Нитрат бария -20%, азид свинца -20%, основной ТНРС -40%, тетразен -5%, сульфид сурьмы -15%. Состав также чувствителен к наколу.
- 4) **PA-100** Азид свинца –5%, хлорат калия –53%, свинца тиоцианат –25%, свинца сульфид –17%.
- 5) Нитрат бария 15-20%, азид свинца 20-22%, ТНРС 40-42%,  $Sb_2S_3$  15-20%, карборунд 1-3%.
- 6) Азид свинца –28.3%, хлорат калия –33.4%, антимоний –33.3%, карборунд –5%.

#### Составы для ударного воспламенения порохов:

- 1) **M-39** Хлорат калия -37.05%, нитрат бария -8.68%, свинца тиоцианат –38.13%, стекло –10.45%, тротил -5.69%. В качестве связующего используется гуммиарабик и трагакантовая камедь в водном растворе или нитроцеллюлоза в орг. растворителе.
- 2) **M39A1** Хлорат калия –37.1%, свинца тиоцианат –38.1%, нитрат бария –8.7%, тротил –5.7%, молотое стекло -10.4%.
- 3) **XS-1A** Нормальный стифнат свинца -98%, нитроцеллюлоза -2%.
- 4) **K-75** Основной стифнат свинца -40%, нитрат бария -42%, антимоний –11% нитроцеллюлоза –6%, тетразен -1%, в качестве связующего используется гуммиарабик в водном растворе.
- 5) **No90A** Хлорат калия –53%, свинца тиоцианат –25%, сурьмы сульфид –12, тэн -10%.
- 6) **XC-9** ДАНФ -75%, хлорат калия -25%, 2.4% нитрокрахмал в бутилацетате сверх 100%
- 7) **OS 891** Хлорат калия –45%, свинца тиоцианат –33%, сурьмы сульфид –22%.
- 8) **NOL-60** Нитрат бария -25%, основной стифнат свинца -60%, тетразен -5%, сульфид сурьмы -10%.
- 9) **PA-100** Нитрат бария -39%, нормальный стифнат свинца -38%, тетразен -2%, сульфид сурьмы -5%, кальция силицид –11%, диоксид свинца –5%.
- 10) **PA-101** Нитрат бария -22%, основной стифнат свинца -53%, тетразен -5%, сульфид сурьмы -10%, алюминий –10%.
- 11) **FA-70** Хлорат калия –53%, свинца тиоцианат –25%, сурьмы сульфид –17%, тротил –5%. Связка – трагакантовая и аравийская камедь. FA-70A отличается иным составом связующего – натрия альгинат, клей, тимол в виде водно-спиртового р-ра
- 12) **FA-675** Нитрат бария –82%, красный фосфор -18%.
- 13) **FA-716** Нитрат бария –77%, красный фосфор -18%, тротил –5%. Связка – трагакантовая и аравийская камедь.
- 14) **FA-878** Ударный состав, использующийся в мелкокалиберной амуниции. Нитрат бария –20%, Свинца диоксид –20%, порошок циркония -32.5%, пудра циркония –7.5%, ТЭН -20%.
- 15) **FA-956** Тетразен –4%, стифнат свинца -37%, нитрат бария -32%, антимоний –15%, алюминий –7%, ТЭН -5%, гуммиарабик –0.2% (сверх 100%) 105 мл 1% р-ра на 3.5кг смеси. Часто используемый ударный состав для капсулей-воспламенителей, в частности в 5.56 мм патронах для винтовок М-16.
- 16) **FA-959** Нитрат бария -31%, стифнат свинца -35%, тетразен -3.1%, сульфид сурьмы -10.3%, цирконий –10.3%, свинца диоксид -10.3%.
- 17) **FA-972** Стифнат свинца -37%, тетразен –4%, нитрат бария -32%, сульфид сурьмы –15%, тэн -5%, алюминий -7%.
- 18) **G-11** (термостойкий ударный состав пригоден до 200С) Хлорат калия –53%, сурьмы сульфид –25%, силицид кальция –12%, ТАСОТ -10%.
- 19) **G-16** (термостойкий ударный состав) Хлорат калия –53%, сурьмы сульфид –30%, силицид кальция –17%.
- 20) Гремучая ртуть 16 - 28%, хлорат калия 36 - 55%, сульфид сурьмы ( $Sb_2S_3$ ) 28 - 37%. (Наиболее известный из ударных составов. В качестве добавки увеличивающей чувствительность к мех. воздействиям может содержать стекл. порошок), например: Гремучая ртуть 28%, хлорат калия –14%, антимоний -21%, стекло –35%, шеллак –2%. В настоящее время не применяется.
- 21) Гремучая ртуть -67.8%, нитрат бария –29.6%, антимоний –2.6%. Использовался в капсулях -воспламенителях для винтовочных патронов.
- 22) Хлорат калия –50%, перекись свинца –25%. сульфид сурьмы -20%, тротил –5%
- 23) Перхлорат калия -52%, свинца тиоцианат -25%, ТНРС -10%, сульфид сурьмы -13%.
- 24) Тетразен 2-3%, стифнат свинца 30-35%, нитрат бария 40-45%, силицид кальция 6-12%, свинца диоксид 5-8%, антимоний 6-9%. Использовался в патронах для ручного стрелкового оружия.

- 25) Тетразен –5%, стифнат свинца -45%, нитрат бария -30%, антимоний –20%. Использовался в капсулах - воспламенителях для пистолетных патронов.
- 26) Стифнат свинца – 10.8, азид свинца – 13.2, перхлорат калия – 18%, сульфид сурьмы – 58%. Накольный термостойкий состав.

Подавляющее большинство штатных ударных составов содержат в своем составе тяжелые металлы (свинец, ртуть) высвобождающиеся после выстрела. При регулярном посещении закрытых стрельбищ, тиров и т.п. возможно накопление вредных соединений в организме. Использование активной вентиляции и т.п. средств не позволяет полностью устранить эту проблему. Поэтому проводят изыскания эффективных составов не содержащих тяжелых металлов. Например на основе динитродиазофенола (ДАНФ), щелочных солей нитробензофуороксанов (KDNBF), стронция диазодинитрорезорцината, орг. азидов и др. В качестве окислителя в таких смесях используют перекись цинка, а в качестве добавок тетразен и титан.

#### Составы для ударного воспламенения порохов, не содержащие тяжелых металлов:

- 1) Динитродиазофенол 25-35%, тетразен 2-5%,  $KNO_3$  5-14%, стеклянный порошок 49-60%, связующее 0.75-2.0%, краситель 0.1-0.2%.
- 2) Динитродиазофенол -28%, тетразен -5%, антимоний ( $Sb_2S_3$ ) –11%, НЦ -6%, нитрат бария-50%, связующее (гуаргам) -0.5% (сверх100%). По эффективности состав эквивалентен смесям на основе ТНРС.
- 3) KDNBF –45%, окислитель ( $KNO_3$ ) –15%, добавка повышающая чувствительность (стекло) – 35%, горючее (алюминиевый порошок) –5%.
- 4) Диазодинитрофенол -20%, тетразен -5%, перекись цинка –50%, порошок титана -5%, сферический бездымный порох -20%.
- 5) Стронция диазинат (соль динитродигидроксидазобензола) -28%, тетразен -8%, стронция сульфат -7%, перекись цинка -40%, стеклянный порошок -16%, поливинилацетат -1%
- 6) Динитродиазофенол 25%, тетразен 8%, калиевая соль азидодинитрофенола - 35%, жильный кварц 15%, связующее (синтетический каучук) -1%, перманганат калия -16%.

#### Составы для электровоспламенителей:

- 1) FA 874 Норм. стифнат свинца -40%, Нитрат бария -44.2%, силицид кальция –13.0%, газовая сажа –0.8%, тринитрорезорцин -1.0%, гуммиарабик -1.0%. Безмостиковые электр. КД
- 2) Хлорат калия -55%, свинца тиоцианат -45%.
- 3) Хлорат калия -25%, диазодинитрофенол -75%. В качестве связующего используется 2.4% нитрокрахмала в бутилацетате.
- 4) Хлорат калия -60%, диазодинитрофенол -20%, древесный уголь -15%, нитрокрахмал -5% (состав комбинированный – кроме воспламенения предназначен также для передачи огня).
- 5) Стифнат свинца -40%, Нитрат бария -37.2%, тротил -10%, титан –11.2% газовая сажа – 1%, Безмостиковые электр. КД
- 6) ДАНФ -20%, хлорат калия -60%, нитрокрахмал -5% древесный уголь -15%.
- 7) Хлорат калия –40%, свинца тиоцианат –32%, древесный уголь -18%, Египетский лак № 567X –10%.
- 8) Нитрат бария -50%, калия перхлорат -5%, цирконий -33%, алюминий сферический -8.9%, алюминий чешуйчатый -3.0%, связующее -0.1%.
- 9) Калия перхлорат -47%, цирконий -45%, связующее -7%, графит -1%.
- 10) Стифнат свинца -35%, цирконий -19.5%,  $PbO_2$  –45.5%, акароидная смола –0.8.
- 11) Хлорат калия –8.5%, свинца мононитрорезорцинат -76.5%, нитроцеллюлоза -15%
- 12) Хлорат калия –66.7%, алюминий –33.3%.
- 13) Хлорат калия -66.7%, титан –33.3%.

**Терочные составы** – воспламеняются от трения и применяются напр. для инициирования воспламенения в дымовых шашках и некоторых сигнальных средствах. Сравнительно безопасны в обращении. Рецепты терочных составов примерно аналогичны рецептам составов для спичек т.е. содержат например хлорат калия -60%, антимоний –30% и идитол -10%. А терка представляет собой смесь красного фосфора -56%, молотого стекла – 24%, феноло-формальдегидной смолы – 20%

- 1) Хлорат калия -53%, антимоний -22%, сера -9%, кальция карбонат -1%, стекло -10%, гуммиарабик -5%. Фосфорная масса, наносимая на терку, состоит из красного фосфора -56%, стеклянного порошка -24%, идитола -20%.
- 2) Хлорат калия -56.2%, антимоний -24.6%, сера -9%, стекло -10.2%, связующее – водный 5% р-р гуммиарабика. Терка: Красный фосфор -50%, кальция карбонат -5%, клей -16%, сажа -4%, стекло -25%.
- 3) 14ч. Хлорат калия, 1.6ч уголь, 0.3ч декстрин – модифицированный состав с добавкой компонентов термита. Применялся для запаливания дымовых составов без использования промежуточных воспламенителей. Фосфорная масса наносимая на терку состояла из красного фосфора и связующего – шеллака.
- 4) Американский терочный воспламенитель М1 хлорат калия -50%, антимоний -30%, декстрин -20%. Терка: Красный фосфор -50%, декстрин -20%, кварцевый песок -30%.
- 5) Терочный состав горящий красным пламенем: Нитрат стронция -40%, шеллак -3%, кварцевая пыль -6%, древесный уголь -2%, перхлорат калия – 14%, хлорат калия – 28%, древесная мука – 5%, мел – 2% Терка: Лак – 61%, пемза – 2.2%, фосфор красный -26%, бутилацетат – 10.8%.
- 6) Современный терочный состав: Хлорат калия -32%, карбид циркония или карбид титана -29%, трехсернистая сурьма – 37%, нитроцеллюлоза – 2%.

#### Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1-10 – Piccating Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960-1983.
2. Herbert Ellern. Military and civilian pyrotechnics. New York. 1968.
3. US5557061
4. US5993577
5. US4581082
6. RU2269503
7. RU2175652
8. RU2110505
9. John A. Conkling Chemistry of pyrotechnics. Basic principles and theory. Marcel Dekker 1985.
10. RU2253647
11. RU2309138
12. RU2269503

## 16.2 Воспламенительные составы

Смеси для поджигания разл. пиротехнических составов и твердого ракетного топлива. Отличаются высокой теплотой сгорания, легко воспламеняются от инициирующего импульса, генерируемого электрозапалом. Содержат окислитель ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{BaO}_2$  и др.), горючее (порошкообразный металл – **Ti, Zr, Mg**) и связующее (канифоль, камедь, каучуки, эпоксидные смолы и др.) Для воспламенения твердых ракетных топлив также часто применяют разл. баллиститы и дымный порох. Основные требования к В.С.: легкость воспламенения от сравнительно небольшого теплового импульса, высокая температура сгорания, устойчивость горения к изменению внешних условий (например к давлению). В.С. производят в виде гранул, шашек, иногда в виде порошка или пасты, наносимых на поджигаемый материал. Зажигательное действие тем выше, чем выше температура горения и чем больше остается шлаков на поверхности поджигаемого материала. На практике установлено, что для надежного воспламенения температура горения должна быть не менее чем на 200°C выше температуры воспламенения поджигаемой смеси.

Составы содержащие алюминий обладают достаточно высокой температурой воспламенения и требуют воспламеняющего состава содержащего металл.

Когда даже мощными ВС не удастся зажечь основной состав, применяют так называемые переходные (промежуточные) составы. Переходные составы получают, смешивая в известных пропорциях воспламенительный и основной составы. Для зажигания наиболее трудно воспламеняющихся составов приходится иногда применять несколько переходных составов.

### Для воспламенения пиротехнических составов используют следующие смеси:

- 1) **FIC-2**  $\text{KClO}_4$  –74%, аммония дихромат -10.5%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –5%, нитроцеллюлоза (раствор в бутилацетате или метаноле)– 10.5% состав для воспламенения осветительных и сигнальных звездок.
- 2)  $\text{KClO}_4$  –68%, мелкодисперсный алюминий –25%, орг. связующее –7%.
- 3)  $\text{KNO}_3$  –48%, мелкодисперсный цирконий –52%.
- 4)  $\text{KNO}_3$  –28%, мелкодисперсный бор –12%, цирконий–60%.

- 5)  $\text{PbO}_2$  – 60-80%, цирконий – 40-60% - воспламенительный состав повышенной чувствительности к пламени.
- 6)  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  – 35%,  $\text{FeO}$  – 22%, кремний -26%, алюминий -13%, уголь -4%. Связующее – НЦ или целлулоид.
- 7)  $\text{KNO}_3$  –75%, уголь –15%, идитол –10% Состав для воспламенения звездок.
- 8)  $\text{KNO}_3$  –75%, мелкодисперсный магний –15%, идитол –10%.
- 9)  $\text{KNO}_3$  –78%, мелкодисперсный бор –15%, связующее (полиакриламид)–7%.
- 10)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  -50%, кремний -20%, гидрид циркония – 15%, тринитрокрезол – 10%, ламинак -5% Смесь подпрессовывается к осветительным составам на основе магния, нитрата натрия и связующего а также к другим пиросоствам.
- 11)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  -75%, магний -25% связующее – НЦ сверх 100%.
- 12)  $\text{KNO}_3$  –52%, магний –46%, связующее (этилцеллюлоза)–2%.

В отдельных случаях используют составы **термитного типа**, которые обладают хорошей воспламеняющей способностью, но и высокой температурой воспламенения и для поджигания требуют дополнительного воспламеняющего состава:

- 13)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –69%,  $\text{Mg}$  – 31%,  
 14)  $\text{SiO}_2$  –55%,  $\text{Mg}$  – 45%,  
 15)  $\text{SiO}_2$  –28%,  $\text{Mg}$  – 60%, полибутадиен – 12%.

**Для воспламенения малогазовых замедлительных составов используются малогазовые воспламенительные составы:**

- 16)  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  – 55%, кремний – 33%, титан – 12%.
- 17)  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  – 85-80%, кремний – 15-20%.
- 18)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –50%, титан –32.5%, цирконий –17.5% - (в качестве связующего добавляется нитроцеллюлоза пластифицированная камфорой)
- 19)  $\text{BaCrO}_4$  –90%, бор -10%, безгазовый воспламенительный состав, способный гореть при очень низких давлениях, в качестве добавки используют молотое стекло и раствор НЦ в ацетоне.
- 20)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –25%, superfloss (сверхтонкий диатомит) –10%, цирконий –65% смесь А1А – смесь весьма опасна в обращении и чувствительна к статическому электричеству.
- 21)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –39%, superfloss (сверхтонкий диатомит) –10%, цирконий –51%
- 23) **F33B**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –49%, superfloss (сверхтонкий диатомит) –10%, цирконий –41% Безгазовый воспламенительный состав повышенной чувствительности к пламени.
- 22)  $\text{PbO}_2$  – 70%, бор – 30% - воспламенительный состав для воспламенения безгазового воспламенительного состава хромат бария 90% - бор 10% в детонаторах.
- 23) Кремний -25%, свинцовый сурик – 50%, титан -25% может содержать в качестве добавок 0.6% графита и 1.8% целлулоида (сверх 100%) Состав для воспламенения некоторых безгазовых составов.
- 24)  $\text{PbO}_2$  – 30%, кремний – 40%, окись меди – 30%. безгазовый воспламенительный состав в детонаторах

Для воспламенения составов в малогабаритных изделиях, напр. трассирующих составов использовали гл. обр. смеси на основе перекиси бария. Следует отметить, что воспламенительные составы для трассеров не должны содержать большого количества легкоплавких веществ, иначе в момент прохождения снаряда в канале ствола при горении будет происходить выдавливание жидкости из горящего слоя.

В качестве воспламенительных составов для трассеров используют смеси, дающие мало газовой фазы, и сильно нагретые шлаки. Скорость горения таких смесей мало зависит от давления, что важно для предотвращения преждевременного выгорания состава в канале ствола:

**Составы для воспламенения трассеров:**

- 25) Нитрат бария – 32.7%, магний 36.7%, пикрат натрия 11.9%, связующее 18.7% - воспл. сост для трассеров.
- 26)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  -48%,  $\text{BaO}_2$  -30%, магний -13%, идитол -9%.
- 27)  $\text{Mg}$  -25%,  $\text{SrO}_2$  -70%,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  -5%.
- 28) Composition K:  $\text{BaO}_2$  -78%, магний -20%, асфальтит -2%.
- 29) Composition K29  $\text{BaO}_2$  -80.5%, магний -17.5%, резинат кальция -2% – воспламенитель для трассеров 40мм снарядов.
- 30) I-237  $\text{SrO}_2$  -70%,  $\text{BaO}_2$  -4%, магний -25%, цинка стеарат -1% (I-237 с добавкой 2% дехлорана известен как I-531). В.С. для трассеров крупнокалиберных патронов.
- 31) **I-276**  $\text{BaO}_2$ -83%, 15% магний, 1% цинка стеарат, 1% красный краситель.

32) I-280 85% I-136, 15% магния.

33) I-508  $\text{BaO}_2$  -79%, магний -14%, цинка стеарат -0.9%, красный краситель -0.5%, парлон (хлоросодержащее связующее) -5.6%.

Для предотвращения демаскировки бойцов существуют также малогазовые воспламенительные составы, которые при сгорании дают мало света (Dim), напр:

34) Свинцовый сурик  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  -90%, мелкодисперсный титан и кремний -10%.

35) Пероксид стронция -88%, полиуретан -12%.

36) I-136: пероксид стронция -90%, резинат кальция -10%.

37) I-194 I-136 -94%, магний -6%.

38) марганец -34, хромат бария -28, тиокол (полисульфидный каучук) -38;

39) кремний -30%, нитрат бария -50%, гидрид циркония -15%, связующее -5%.

40)  $\text{BaO}_2$  -78%, марганец -20%, резинат кальция -2%.

#### Воспламеняющие составы для термитов:

41) Алюминий -40%, оксид железа -29%, перекись бария -31%.

42) Перекись бария -91%, магний -9%.

43)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -29%,  $\text{BaO}_2$  -31%, алюминий -40%.

44)  $\text{BaO}_2$  -91%, магний -9%.

45)  $\text{KNO}_3$  -66.69%, титан -14.96%, кремний -7.78%, алюминий -8.67%, связующее -1.99%.

46)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -25%,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  -25%, титан -25%, кремний -25%, связующее - нитроцеллюлоза в ацетоне сверх 100%. Состав для поджигания термита в зажигательных гранатах AN-M14.

47)  $\text{KNO}_3$  -66%, титан -11%, кремний -6%, алюминий -8%, сера -2%, древесный уголь -5%, полиакриловое связующее -2%. Состав для поджигания термита в зажигательных гранатах XM-89.

#### Для воспламенения твердых ракетных топлив используют:

48)  $\text{KNO}_3$  -70.7%, мелкодисперсный бор -23.7%, орг. связующее (ламинак) -5.6% Состав легко воспламеняется при низких давлениях, скорость горения слабо зависит от давления.

49)  $\text{KClO}_4$  -64%, мелкодисперсный алюминий -35%, растительное масло -1%. Смесь Alclo. Обладает хорошей воспламеняющей способностью, но плохо воспламеняется при низких давлениях, скорость горения сильно зависит от давления.

50)  $\text{KNO}_3$  -51.34%, мелкодисперсный бор -18.3%, нитроцеллюлоза (12.2%N) -29.86%, акардит -0.5%. Теплота сгорания 8.78 кДж/г

51) магний 35-52%, политетрафторэтилен (тефлон) и (или) фторорганический каучук 65-48% Могут содержать добавки (напр. аэросил и графит). Например. Магний -61%, политетрафторэтилен (тефлон) -34%, Витон-А -5%. Широко используются в системах воспламенения ракетных двигателей типа Polaris, Phoenix, Sidewinder и т.д. Скорость горения слабо зависит от давления. Основное излучение при горении приходится на инфракрасную часть спектра. Подобные составы также используются также для изготовления инфракрасных мишеней-ловушек.

52) магний 30%, политетрафторэтилен (тефлон) -45%, полихлоротрифторэтилен -10%, NaF -7.5%, дихромат калия -7.5% Теплота сгорания 7.73 кДж/г.

53)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  -30.5%,  $\text{PbO}_2$  -7%,  $\text{TiH}_x$  ( $x=0.2$ ) -21% нитроцеллюлоза (13.1%N) -41%, акардит -0.5%, Теплота сгорания 4.56 кДж/г

54)  $\text{KClO}_4$  26-50%,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  15-17%, сплав Zr-Mg 50:50 32-54%, Этилцеллюлоза -3%.

55)  $\text{CuO}$  -75-80%, алюминий -20-25% Быстрогорящая безгазовая смесь, однако развивает высокое давление благодаря сублимации меди.

56) "Tichloral":  $\text{KClO}_4$  -63%, алюминий -20%, титан -13%, полиизобутилен -4%.

57) Benite:  $\text{KNO}_3$  -44%, уголь -9.5%, сера -6.5%, нитроцеллюлоза (13.15%N) -40%, этилцентралит -0.5%.

Для поджигания собственно воспламенительных составов, иногда применяют легко воспламеняющиеся от открытого огня промежуточные воспламенительные составы (Starter или first fire):

- 1)  $\text{KClO}_4$  -30%, кальция силицид -35%, антимоний (трисульфид сурьмы) -35%, нитроцеллюлоза -5% (сверх 100% в виде раствора).

- 2)  $\text{KClO}_3$  -43.2%, сера -16.8%, натрия бикарбонат -30%, крахмал - 10% (к 60ч. Смеси добавляют 40ч 4% раствора НЦ в ацетоне).
- 3)  $\text{KClO}_4$  - 49%, стекло - 31%, уголь -6%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 7%, древесная мука - 7% (к 100ч. Смеси добавляют 37ч 25% раствора НЦ в этилацетате).
- 4)  $\text{KNO}_3$  -70.5%, древесный уголь -29.5% (к 50ч. Смеси добавляют 50ч 4% раствора НЦ в ацетоне).
- 5)  $\text{KNO}_3$  -54%, кремний -40%, древесный уголь -6% (к 70ч. Смеси добавляют 30ч 4% раствора НЦ в ацетоне, смесь для воспламенения дымовых составов НС).
- 6)  $\text{KNO}_3$  -35%, кремний -26%, древесный уголь - 4%,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - 22%, алюминий -13% (к 83.3ч. Смеси добавляют 16.7ч 6% раствора НЦ в ацетоне, смесь для воспламенения дымовых составов НС, которые довольно трудно воспламеняются).
- 7) Закись меди - 33.3%, двуокись свинца -33.3%, кремний -33.3% смесь известная под наименованием «666», служила для воспламенения фосфорных дымовых составов, на основе красного фосфора и двуокиси марганца.
- 8) Окись меди -30%, двуокись свинца -20%, кремний -50% Mk25Mod2 starter composition также выполняет роль основного воспламенительного состава.
- 9) 1ч пластинчатый алюминий 2ч серы - теплоты сгорания данного состава достаточно для поджигания термита. Также выполняет роль основного воспламенительного состава.
- 10) Черный порох -25% 75% смеси: магний -48.5%, перхлорат калия - 48.5%, бакелит - 3%.
- 11) Магний -30%, алюминий -6.75%, нитрат бария -27.75%, оксалат натрия -9%, нитрат калия - 18.5%, сера -2.6%, касторовое масло - 0.75%, льняное масло - 0.75%.

#### Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1-10 - Piccating Arsenal Dover, New Jersey, USA - 1960-1983.
2. «Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition» Vol 20.
3. Herbert Ellern. Military and civilian pyrotechnics. New York. 1968.
4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл - М. Янус К. 2000 с. 119
5. Шидловский А.А. Основы пиротехники М., Машиностроение, 1973.
6. US3753811
7. US4402774
8. US6708621
9. US6036794
10. US6170399
11. DE3243425
12. Gene V. Tracy, Eugene Song. High energy, lead-free ignition formulation for thermate. Report from chemical biological center. U.S. army soldier and biological chemical command. ECBC-TR-205.

### 16.3 Малогазовые (безгазовые, замедлительные) составы

Смеси, используемые для снаряжения различных пиротехнических замедлителей, дистанционных трубок и др. По сравнению с другими пиротехническими составами, обеспечивают меньшую зависимость скорости горения от давления и внешней температуры за счет того, что при горении таких составов выделяется очень мало газообразных продуктов сгорания.

В качестве горючих обычно содержат сравнительно малоактивные металлы и их сплавы: цирконий, ниобий, марганец, хром, вольфрам, а также бор, кремний, сурьму, висмут и ферросилиций. Окислителями в малогазовых составах служат гл. обр. хроматы бария и свинца, реже - оксиды свинца и меди, хлораты и перхлораты. Компоненты малогазовых составов должны быть мелкодисперсными.

**Табл. 44** Время замедления некоторых малогазовых композиций.

$\text{PbO}_2/\text{Si}$ $\text{Mo}/\text{KClO}_4$ $\text{BaCrO}_4/\text{PbO}_2/\text{V}$	Миллисекунды
$\text{BaO}_2/\text{Se}$ $\text{Fe}/\text{KMnO}_4$ $\text{Sb}/\text{KMnO}_4$ $\text{V}/\text{BaCrO}_4$	Секунды
$\text{W}/\text{BaCrO}_4/\text{KClO}_4/\text{диатомит}$	Десятки секунд

- 1) **BaCrO<sub>4</sub>** –31%, **KClO<sub>4</sub>** -15%, сплав циркония и никеля –54% (Скорость горения смеси со сплавом содержащим 70% циркония – 10мм/сек, 50% циркония – 5мм/сек, 30% циркония – 3мм/сек. Сплав пассивирован нагреванием в растворе хромпика).
- 2) **BaCrO<sub>4</sub>**–56.2%, **KClO<sub>4</sub>**-16.8%, цирконий -5%, никель – 22% Скорость горения 2.5мм/сек.
- 3) **BaCrO<sub>4</sub>**–58%, **KClO<sub>4</sub>** -10%, вольфрам –27%, диатомит –5% Скорость горения 0.63мм/сек Одна из наиболее медленно горящих смесей.
- 4) **BaCrO<sub>4</sub>**–56%, **KClO<sub>4</sub>**- 9%, вольфрам (5-10микрон) – 30%, диатомит – 5% Скорость горения 0.79мм/сек.
- 5) **BaCrO<sub>4</sub>**–52%, **KClO<sub>4</sub>**- 9%, вольфрам – 34%(5-20микрон), диатомит – 5% Скорость горения 1.41мм/сек.
- 6) **BaCrO<sub>4</sub>**–32%, **KClO<sub>4</sub>**- 5%, вольфрам – 58%(5-10микрон), диатомит – 5% Скорость горения 25мм/сек.
- 7) **M-10 BaCrO<sub>4</sub>** – 51.8%, **KClO<sub>4</sub>** - 4.8%, вольфрам – 40% (2.3 мкм), диатомит – 3.4% Скорость горения 0.24дюймов/сек.
- 8) **ND 3499 BaCrO<sub>4</sub>**–52%, **KClO<sub>4</sub>** - 4.8%, вольфрам – 38%(4.9мкм), диатомит – 5.2% Скорость горения 0.046дюймов/сек.
- 9) **BaCrO<sub>4</sub>**–55%, **KClO<sub>4</sub>**- 10%, вольфрам – 30%(5-10микрон), диатомит – 4% Витон -1% Скорость горения 0.8-6.2 сек/мм.
- 10) **BaCrO<sub>4</sub>**–62%, **KClO<sub>4</sub>**- 10%, вольфрам -20%, гексафторосиликат бария -4%, нитроцеллюлоза -2%, аэросил -2% Скорость горения 1.8мм/сек.
- 11) **BaCrO<sub>4</sub>**–68%, **KClO<sub>4</sub>** -10%, карбид титана -8%, фторопласт -13%, нитроцеллюлоза -1%, Скорость горения 0.69мм/сек.
- 12) **KClO<sub>4</sub>** -4%, вольфрам -80%, марганец -16% Время горения 11сек/мм.
- 13) **D-5 BaCrO<sub>4</sub>**–3%, **PbCrO<sub>4</sub>**- 53%, марганец– 44% Скорость горения 6.9мм/сек.
- 14) **D-16 BaCrO<sub>4</sub>**–45%, **PbCrO<sub>4</sub>**- 26%, марганец– 29% Скорость горения 0.8-5.4сек/мм.
- 15) **BaCrO<sub>4</sub>**–31%, **PbCrO<sub>4</sub>**- 36%, марганец– 33% Скорость горения 1.9мм/сек.
- 16) **BaCrO<sub>4</sub>**–25%, **KClO<sub>4</sub>**- 13%, хром– 62% Скорость горения 6.7мм/сек.
- 17) **BaCrO<sub>4</sub>**–50-85%, ниобий-15-50%
- 18) **BaCrO<sub>4</sub>**–39.5%, **KClO<sub>4</sub>**- 15%, тантал -44.5%, поливинилацетат – 1%.
- 19) **BaCrO<sub>4</sub>**–40%, **KClO<sub>4</sub>**- 5%, молибден – 55% Скорость горения 12.7мм/сек.
- 20) **BaCrO<sub>4</sub>**–65%, **KClO<sub>4</sub>**- 5%, молибден – 30% Скорость горения 1.4мм/сек.
- 21) **KClO<sub>4</sub>**- 20-11%, молибден – 80-89% Скорость горения 2.54-0.635 м/сек.
- 22) **PbCrO<sub>4</sub>**- 36%, **CuO** –15%, **Sn** -24%
- 23) **BaSO<sub>4</sub>**–58%, **Si** –42% Скорость горения 4.3мм/сек.
- 24) **Z-3 BaCrO<sub>4</sub>**–50-75%, цирконий 50-25%.
- 25) **BaCrO<sub>4</sub>**–89%, бор -10%, поливинилацетат – 1%.
- 26) **BaO<sub>2</sub>** -40%, селен -20%, теллур -40% Скорость горения 2.8мм/сек малогазовый состав для детонаторов.
- 27) **BaO<sub>2</sub>**-80-84%, селен -20-16%, Скорость горения 7.1-6.4мм/сек.
- 28) **HP-25 BaCrO<sub>4</sub>**–70%, **KClO<sub>4</sub>**- 7.5%, цирконий -5%, никель – 17%
- 29) **MoO<sub>3</sub>** –26%, **KClO<sub>4</sub>**- 21%, цирконий -53%.
- 30) **PbCrO<sub>4</sub>**- 75%, селен – 25%, связка 1% нитрокрахмала на бутилацетате
- 31) **PbCrO<sub>4</sub>**- 50%, хлорат калия – 25%, кремний – 25%. Смесь «121» Использовалась немцами во время 2 мир войны.
- 32) **KMnO<sub>4</sub>** –54-30%, **Sb** –46-70% Использовался в некоторых немецких замедлителях во время 2 мир войны
- 33) **KMnO<sub>4</sub>** – 60%, цинк – 40% - безгазовый состав, для воспламенения пороха "Hydrox". Имеет невысокую температуру сгорания и не воспламеняет метано-воздушную смесь.
- 34) Цирконий – 50%, свинца 2-мононитрорезорцинат – 50%, связка 5% р-р НЦ в амилацетате. – Безгазовый воспл. состав, наносимый на мостик накаливания в электродетонаторах.
- 35) **BaCrO<sub>4</sub>**–62.1%, титан -37.9% Время горения 4.57 см/сек.
- 36) Смеси оксидов свинца с цирконием обладают очень высокой скоростью горения, время замедления таких составов выражается в миллисекундах. Например смесь  $Zr/PbO_2$  72\28 имеет скорость горения 5-50 см/сек.
- 37) **KClO<sub>4</sub>** - 5%, **Se** –47%, **Bi**- 48%. Малогазовый состав, предназначенный для электрозапалов.
- 38) Свинцовый сурик (**Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**) – 80+-2%, кремний – 20+-2% Для регулирования скорости горения используют диатомит в расчете 3-7ч на 100 ч смеси. Малогазовый состав, предназначенный для электрозапалов.
- 39) Свинцовый сурик (**Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**) – 85%, кремний – 15%, связующее нитроцеллюлоза (1.8% сверх 100%). Скорость горения 1.7см/сек.

Для наполнения огнепроводных шнуров и замедлителей запатентована следующая медленногорящая смесь (она не является малогазовой):

- 40) 88% аммония перхлорат, 7% нафталин, 5% воск. Скорость горения в трубке диаметром 3.1мм – 0.87мм/сек при -32С и 0.94 мм/сек при 20С.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1-10 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960-1983.
2. «Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition» Vol 20.
3. Herbert Ellern. Military and civilian pyrotechnics. New York. 1968.
4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 231
5. Шидловский А.А. Основы пиротехники М., Машиностроение, 1973.
6. US6723191
7. RU2185355
8. US4419154
9. US4239004
10. FR0267058
11. US5147976
12. US4963204
13. US3981222
14. US6298784
15. Brassey's world military technology. Explosives, Propellants and Pyrotechnics. Editor Colonel R. G. Lee. London 1989.
16. John A. Conkling Chemistry of pyrotechnics. Basic principles and theory. Marcel Dekker 1985.

#### 16.4 Зажигательные составы

Пиротехн. составы и горючие смеси, применяемые для снаряжения боеприпасов и огнеметов. З. С. делят на 2 группы: **Составы, содержащие окислитель, и составы, сгорающие за счет кислорода воздуха.**

**1:** Составы содержащие окислитель ( $KNO_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $KClO_4$ ) и металлическое горючее, гл. обр. сплав алюминия и магния 50:50. Плотн. таких З.С. более 3 г/см<sup>3</sup>. Теплота сгорания 6 – 8 МДж/кг. Температура горения до 3000°С. А также разл. термиты – порошкообразные смеси стехиометрических количеств оксидов железа и марганца с порошкообразным металлом (магний, алюминий, разл. сплавы). Температура горения до 2000 - 2800°С. Продукты сгорания – преимущественно металлы и шлаки в жидком состоянии. Температура воспламенения более 800°С (Для смеси  $Fe_2O_3+Al$  около 1300°С). Воспламенение термитов производят с помощью специальных воспламенительных и переходных составов. З.С. выпускаются гл. обр. порошкообразными и в шашках. Прессованный термит воспламеняется значительно хуже чем насыпной.

В чистом виде для военных целей термиты практически не применяются, вместо них используют термитно-зажигательные составы - комбинированные смеси на основе термита и солей-окислителей, обеспечивающих более низкую температуру воспламенения термитной смеси и способствующие созданию пламени при горении. Качество З.С. оценивается, как правило, количеством тепла, передаваемого поджигаемому материалу. Последнее определяется площадью и временем соприкосновения горящего З.С. с материалом. Эффективность действия З.С. зависит от состава и от конструкции боеприпаса, с помощью которого его применяют.

**Термитно-зажигательные составы с окислителем:**

- 1)  $Ba(NO_3)_2$  - 48%, резинат  $Ca$  –3%, асфальтит –1%, сплав алюминия и магния 50:50 –48%.
- 2)  $Ba(NO_3)_2$  - 40%,  $Fe_2O_3$  – 10%, сплав алюминия и магния 50:50 –50%.
- 3)  $KClO_4$  - 48%, резинат  $Ca$  – 2%, сплав алюминия и магния 50:50 –50%.
- 4)  $Ba(NO_3)_2$  - 18%,  $Al$  – 50%, тринитробензол – 32%.
- 5)  $NH_4ClO_4$  – 49%, резинат  $Ca$  – 2%, сплав алюминия и магния 50:50 –49%.
- 6)  $NH_4ClO_4$  – 35%,  $Al$  – 52%, стеарат  $Ca$  – 2%, А-5 (гексоген флегматизированный воском) - 6%, Тротил –4%, графит –1%. (Детонирующий зажигательный состав)
- 7)  $Fe_2O_3$  – 50%,  $Al$  – 24%,  $Ba(NO_3)_2$  - 26%
- 8)  $Fe_2O_3$  – 21%,  $Al$  – 13%,  $Mg$  –12%,  $Ba(NO_3)_2$  - 44%,  $KNO_3$  –6%, связующее –4%.
- 9)  $Fe_2O_3$  – 44%,  $Al$  – 25% ,  $Ba(NO_3)_2$  - 29%, сера –2%, касторовое масло –0.3%.
- 10)  $Fe_2O_3$  – 51%,  $Al$  – 22%,  $Ba(NO_3)_2$  - 22%, ламинак -5%.

- 11)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 50%,  $\text{Al}$  – 25%, сульфат бария -15%, бакелитовая смола – 10%.  
 12)  $\text{CuO}$  -79.5%, алюминий – 17.5%, карбид кремния 3%.  
 13) магний –23%,  $\text{Al}$  – 23%,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  – 48.5%, парафин -3%, графит -2.5%.  
 14)  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  – 75%, магний – 13%,  $\text{Al}$  – 3%, порошок железа – 6%, связка – 3% (Использовался немцами во время 2 мир войны в трассирующе-зажигательных пулях)  
 15)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  – 38%,  $\text{NaNO}_3$  – 20%, магний – 36%, алюминий – 6% (использовался в разрывных снарядах).  
 16)  $\text{KNO}_3$  – 47.7%, алюминий – 21.7%, сера – 19.9%, антимоний – 6.1%, воск – 2.8%.

Для усиления зажигательного воздействия составов с окислителем, корпус боеприпаса изготавливают гл. обр. из магниевых сплавов "электрон"

**2:** Составы сгорающие за счет кислорода воздуха: белый фосфор и его сплавы с сульфидами фосфора, сплавы натрия и магния, разл. напалмы и т.п. Температура горения – 800 – 1500°C. Плотн. 0.8 – 2.0 г/см<sup>3</sup>. Напалмы – вязкая, липкая легко воспламеняющаяся масса, розового или коричневого цвета, состоящая из жидкого горючего (бензин, керосин, газойль) и органич. загустителя - 7 – 11% алюминиевых солей нафтеновых, пальмитовых, олеиновых кислот (Классический загуститель М1 для напалма смесь алюминиевых солей нафтеновой, олеиновой и жирных кислот, получаемых омылением кокосового масла в соотношении 1:1:2). Более эффективные загустители – полистирол и полиметилметакрилат. Имеют консистенцию от вязкой жидкости до состояния текучего студня. Скорость горения подобных ЗС обычно значительно меньше чем составов с окислителем. Н. хорошо прилипают к поражаемым объектам, в т.ч. к вертикальным поверхностям и горят медленнее бензина. Температура горения 900 – 1200°C (Состоящего из 25% Бензина, 25% Бензола и 50% Полистирола -1600°C, отличается повышенной прилипаемостью даже к влажным пов-тям). Напалм довольно гигроскопичен, и при хранении на влажном воздухе или содержании некоторых примесей может расслаиваться. Во избежание расслоения содержит водопоглощающие добавки (напр.  $\text{CaO}$ ). Как правило напалмы представляют собой смеси небольшого количества легких и большего кол-ва тяжелых углеводородных фракций. Легкие обеспечивают хорошую воспламеняемость полученных смесей, тогда как тяжелые могут быть более эффективно доставлены к цели и дольше горят.

Разновидности напалмов - Пирогели, получаемые добавлением к напалму порошкообразного магния, карбида магния, угля, асфальта, небольшого кол-ва неорганических окислителей (нитрат натрия) и супернапалмы (напалм с добавкой щелочных металлов, фосфора или этилата алюминия). Горение пирогелей более энергичное чем обычного напалма, температура горения до 1700°C.

Супернапалмы – самовоспламеняются на воздухе или при контакте с водой.

#### **Составы сгорающие за счет кислорода воздуха:**

#### **Смеси для огнеметов типа напалмов и пирогелей, разработанные в США во время 2 мир. войны:**

- 1) IM-1: Бензин -88.75%, изобутилметакрилат –5.0%, стеариновая кислота – 3.0%, окись кальция – 2.0%, вода 1.25%.
- 2) Напалм: Бензин – 86.5%, загуститель – 13.5%.
- 3) PT-2: Бензин – 19.25%, паста «GOOP» 60/40 (побочный продукт производства порошкообразного магния, содержит магний, карбид магния, масла и асфальт) -45%, Магний (стружка) -10%, 15% GR-S в бензине -20%, нитрат натрия – 4.75%, стеариновая кислота – 1%,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  в бензине-0.25%.
- 4) N-1: 24% GR-S в бензине -60%, магний (стружка) – 20%, нитрат бария – 8%,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  в бензине-0.25%.
- 5) N-2: 24% GR-S в бензине -52%, магний (стружка) – 20%, магний (порошок)-16%, нитрат бария – 12%,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  в бензине-0.25%.
- 6) N-5: 24% GR-S в бензине -50%, магний (стружка) – 5%, магний (порошок)-20%, нитрат бария – 20%, сера -5%,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  в бензине-0.25%.
- 7) N-8: 24% GR-S в бензине -49%, магний (стружка) – 25%, магний (порошок)-6%, ПХА – 13%, сера -4%,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  в бензине -1%, смазка SAE-10 -2%.
- 8) N-9: 24% GR-S в бензине -59%, магний (стружка) – 20%, магний (порошок) -8%, нитрат бария – 12%,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  в бензине -1%.
- 9) PTV: Бензин – 60%, магний – 28%, нитрат натрия -6%, полибутадиев –5%, Р-аминофенол -1%.

Некоторые патентованные пирогели предназначенные для снаряжения **дымозажигательных боеприпасов:**

- 10) бензин -24.5%, красный фосфор -35%, алюминий -20%, нитрат калия -17%, бутадиеновый каучук -3%, полиэфир в виде нитей -0.5%
- 11) бензин -40%, кремний -4.5%, углерод -18%, магний -5%, нитрат натрия -30%, полиизобутилен -0.5%, полиэфир в виде нитей -2%

#### Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1-10 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960-1983.
2. «Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition» Vol 20.
3. Herbert Ellern. Military and civilian pyrotechnics. New York. 1968.
4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 230
5. Шидловский А.А. Основы пиротехники М., Машиностроение, 1973.
6. RU2213720
7. US6627013
8. US5700974

### 16.5 Дымовые составы

Пиротехнические смеси, образующие при горении устойчивые дымы или туманы. Различают Д.С. для создания белых маскирующих и цветных сигнальных дымов. Температура горения 400 – 1000°C. Теплота сгорания 1.6 – 4.1 МДж/кг.

Дымообразующие в-ва в составах, предназначенных для получения маскирующих дымов могут содержаться в готовом виде (дым возникает в результате их возгонки) или образовываться при горении. Составы первого типа содержат окислитель (обычно  $\text{KClO}_3$ ), горючее (древесный уголь, крахмал и др) и дымообразователь (хлорид аммония, нафталин, антрацен и фенантрен) Следует отметить, что нафталин (Т пл 80.3°C) заметно летуч уже при нормальной температуре, антрацен, фенантрен возгоняются только при тем-ре ок 200С, поэтому их применение более предпочтительно. Нафталин и антрацен часто выполняют в составах функции не только дымообразователя, но и горючего, частично возгоняясь, а частично сгорая.

Для учебных или сигнальных целей запатентованы нетоксичные и некорродирующие составы белого дыма на основе орг. кислот – до 75% (адипиновой, себаценовой, салициловой и др.). Однако из-за пониженной эффективности они не могут быть в полной мере использованы для создания дымовых завес.

В некоторых медленно горящих составах используют органическое связующее (разл. смолы, идитол).

Кислородный баланс описанных выше дымовых смесей резко отрицателен, а газовая фаза, образующаяся при горении, содержит значительное количество СО и легковоспламеняющихся паров нафталина или антрацена. Такие составы помещают в оболочку, снабженную выходными или выхлопными отверстиями, которая предохраняет состав от проникновения в него кислорода воздуха.

Для защиты от кислорода воздуха предотвращения вспышек при горении, Д.С. помещают в дымовые шашки – металлические цилиндры с днищем, крышкой и вставленного в него сетчатого металлического цилиндра, в который закладывают смесь. Несмотря на принимаемые меры предосторожности дымовые составы дают иногда вспышки при сгорании. Равномерность горения при этом нарушается, у отверстий шашки появляется пламя, количество дыма резко уменьшается и он приобретает сероватый оттенок. Поэтому для предотвращения появления пламени в состав также вводят разл. пламегасители (углеводы, карбонат натрия, мел, парафин и т.п.) в кол-ве до 10-15%. Шлак должен быть пористым, чтобы не препятствовать прохождению дыма. Для этого некоторые дымовые составы подвергают грануляции.

#### Дымовые составы, в которых дымообразующие вещества находятся в готовом виде:

- 1) Смесь Ершова:  $\text{KClO}_3$  –20%, Древесный уголь –10%, Хлорид аммония –50%, нафталин или антрацен –20%. (содержание в качестве дополнительного дымообразователя нафталина или антрацена компенсирует опасные обменные процессы с образованием нестабильного  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$  из хлората калия и хлорида аммония и таким образом способствует лучшей устойчивости смеси при хранении)
- 2) Смесь А-13:  $\text{KClO}_3$  –40-43%, Хлорид аммония –43-45%, антрацен –14-16%.
- 3)  $\text{KClO}_3$  –40%, Хлорид аммония –45%, монтан-воск – 12%, кизельгур – 3%.
- 4)  $\text{KNO}_3$  –30%, красный фосфор –10%, Хлорид аммония –60%.
- 5)  $\text{KClO}_3$  –44%, Хлорид аммония –36%, монтан-воск – 16%, мел – 4%.
- 6) Нетоксичный дымовой состав для павильонов и интерьеров:  $\text{KClO}_3$  –44%, хлорид аммония –36%, канифоль – 16%, мел – 4%.
- 7) адипиновая кислота –50%, нитроцеллюлоза –15%,  $\text{KClO}_3$  –30%, алюминий –5%

Несколько более эффективны смеси на основе терефталевой кислоты, они могут быть использованы непосредственно для создания дымовых завес:

- 8) Терефталевая кислота - 68%,  $\text{KClO}_3$  - 18%, сахароза - 14%,
- 9) Терефталевая кислота - 50%,  $\text{KClO}_3$  - 13%, сахароза - 27%, нитрат калия - 10%

Смеси на основе органических кислот обладают эффективностью 60-70% от широко используемых в военной технике металлохлоридных смесей. Для увеличения эффективности смесей на основе орг. кислот до требуемого уровня предложено снаряжать дымовые шашки дополнительно с 20% смеси на основе красного фосфора, напр:

- 10) Состав 1: Красный фосфор-55%, нитрат натрия - 35%, эпокс. смола - 5%.  
Состав 2: Себациновая кислота - 40%, нитроцеллюлоза - 10%, лактоза - 10%, хлорат калия - 35%, алюминий - 5%.

#### Для тренировочных целей и кино также запатентованы нетоксичные составы:

- 11) В качестве дымообразователя используются хлориды калия и натрия:  
 $\text{Mg}$  - 20%,  $\text{KNO}_3$  - 20%,  $\text{KClO}_4$  - 8%,  $\text{KHCO}_3$  - 12%,  $\text{KCl}$  - 15%,  $\text{NaCl}$  - 15%, дициандиамид - 10%.
- 12) Дешевый состав использующий в качестве дымообразователя отработанное масло для двигателей: 500г древесные опилки, 390г нитрата аммония или 250г нитрата натрия, 150 или 210мл отработанного масла соответственно. Окислитель растворяют в 500 мл воды при 50°C, пропитывают опилки, сушат и добавляют отработанное масло.

Д.С. второго типа, в которых дымообразующее вещество получается при горении (металлохлоридные смеси или смеси НС) обычно содержат хлорорганическое соединение. Наиболее известным является гексахлорэтан, однако он сильно летуч, значительно менее летучи гексахлорбензол - (бесцв. крист в-во,  $t$  пл. 309.4°C с возгонкой, используется как инсектицид) и  $\text{C}_{10}\text{Cl}_{12}$  (дехлоран, перхлорпентациклодекан). В некоторых старых дымообразующих составах в качестве хлороорг. веществ использовали  $\text{CCl}_4$ , такие смеси (Называемые также смесями Бергера) в настоящее время не используются из-за неудобства в использовании и пониженной эффективности, связанной с преждевременным улетучиванием четыреххлористого углерода (тетрахлорметана).

Другим компонентом является металлическое горючее (цинк, алюминий, силицид кальция), для замедления горения вводят дополнительный дымообразователь (оксид цинка или нашатырь). Смеси, содержащие гексахлорэтан и цинк в настоящее время не применяются, т.к. они чувствительны к влаге и во влажном состоянии такая смесь склонна к саморазогреву и даже к самовоспламенению. Смеси с другими металлами более устойчивы к влаге, но в любом случае обычные смеси типа НС ухудшают свойства при хранении в среднем на 1.9% в год.

В состав некоторых смесей вводят органическое связующее. Горение наиболее известного состава можно выразить уравнением:  $2\text{Al} + \text{C}_2\text{Cl}_6 + 3\text{ZnO} = 3\text{ZnCl}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{C}$ . Выделяющийся в процессе горения хлорид цинка возгоняется, образуя дым. Дым имеет серый цвет из-за наличия частиц сажи.

Для полного сгорания углерода (чтобы получить белый дым) вводят окислители -  $\text{KClO}_3$  или перхлораты аммония, калия. Такие смеси более эффективны, чем смеси с готовым дымообразователем, т.к. хлориды цинка, алюминия способны поглощать влагу из воздуха и частично гидролизуются, что многократно увеличивает общее кол-во дыма. Скорость горения дымовых составов сильно зависит от размеров частиц компонентов и от кол-ва металлического горючего. Продукты сгорания металлохлоридных смесей токсичны, в продуктах сгорания присутствуют хлорорганические вещества, в т.ч. фосген, поэтому рекомендуется использование индивидуальных средств защиты. В последние годы наметилась тенденция к использованию малотоксичных, но и менее эффективных смесей первого типа (в которых дымообразующие вещества находятся в готовом виде).

#### Металлохлоридные дымовые смеси НС (дымообразующее вещество получается при горении):

- 13) Смесь Бергера, использовавшаяся американцами во время 2 мир. войны в дымовых гранатах тип Е: тетрахлорметан - 45.9%, алюминий (зернистый) - 5.6%, оксид цинка - 48.5%.
- 14)  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  - 34.4%,  $\text{Zn}$  - 6.2%,  $\text{ZnO}$  - 27.6%, Перхлорат аммония - 24%, связующее (ламинак) - 7.8%.
- 15)  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  - 46.9%, мелкодисперсный алюминий - 6.2%, окись цинка - 46.9%.
- 16)  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  - 51%, цинк - 33%, мелкодисперсный алюминий - 4%, окись цинка - 12%
- 17)  $\text{C}_{10}\text{Cl}_{12}$  - 33.9%,  $\text{ZnO}$  - 37.4%, перхлорат аммония - 20.5%, связующее (ламинак) - 8.2%.

- 18)  $C_6Cl_6$**  –66.7-72.7%, магний –16.7-18.2%, антрацен –8.3-9.1%, хлороорг. полимер – напр. ПВХ или хлоркаучук –0-8.3%.
- 19)** магний -45-65%, оксид магния -3-7%, гексахлорэтан -30-50%
- 20)** перхлорированный парафин -35%, алюминий -20%, **ZnO** -45% Недостатком этого состава является плохая воспламеняемость.
- 21)  $ZnO$**  -43%,  **$C_2Cl_6$**  -43%, титан -14%.
- 22)  $C_2Cl_6$**  -65%, алюминий -7%, диоксид титана -28% (состав более предпочтительный чем предыдущая смесь, т.к. вместо порошка титана используется гораздо более дешевый диоксид титана. Эта смесь более эффективна в зимних условиях, чем составы на основе окиси цинка).
- 23)  $C_2Cl_6$**  –44%, **ZnO** –29%, силицид кальция -18%, поливинилхлорид (ПВХ) -9% Скорость горения 0.56мм/сек.
- 24)  $C_2Cl_6$**  –34%, **Zn** –22%, **ZnO** –8%, нитрат гуанидина –36%.
- 25)** Состав с пониженным содержанием хлороорганических соединений:  
антрацен -15-40%, гексахлорбензол -3-29%, магний -10-25%, ПВХ -5-40%, тефлон -0-5%, окислитель гуанидиннитрат или перхлорат аммония -5-25%.
- 26)** антрацен -10-22%, ПВХ -15-25%, оксид цинка -28-35%, магний -10-18%, алюминий -2-10%, хлорат калия -15-20%, связующее (гл обр. полистирол) -5-10%.
- 27)  $C_2Cl_6$**  –31%, **Zn** –31%, **ZnO** –12%, перхлорат калия –16%, связующее – неопределенный каучук – 10%. Скорость горения на открытом воздухе 1.03 мм/с и 6 мм/с при рабочем давлении. Температура горения 425°C.
- 28)** Цинк -69%, перхлорат калия -19%, гексахлорбензол –12%.
- 29)** Состав без металлов: аммония перхлорат -32%, **ZnO** -32%, связующее (винилиденхлорид -55%, перхлорированный полипропилен или полиэтилен – 23.5%, аллилдигликоль карбонат 18.5%, катализатор полимеризации -3%) -36% – состав перерабатывается литьем.
- 30)** Состав без металлов: Перхлорат аммония -34%, хлорид аммония -10.3%, окись цинка –31.3%, полихлоризопреновый каучук –15%, диоктилфталат –9.4%. Скорость горения 1мм/с.

#### Составы, хорошо маскирующие в видимой и инфракрасной области спектра:

- 31)  $C_6Cl_6$**  – 80ч, **Mg** – 20ч, связующее (винилиденфторид) –20ч. Скорость горения на открытом воздухе 0.57 мм/с и 1 мм/с при рабочем давлении.
- 32) **Mg**** -18%, политетрафторэтилен (фторопласт-4 или тефлон) –24%, антрахинон –48%, хлорированный парафин (массовая доля хлора 70%) –10%.
- 33)** Состав, хорошо маскирующий в среднем ИК-диапазоне:  **$C_2Cl_6$**  –60%, алюминий -15%, нафталин - 10%, калия хлорат –10%, масло индустриальное –5%.

**Металлохлоридные составы черного дыма.** В таких смесях развиваются более высокие температуры, чем в маскирующих, при этом происходит не возгонка, а неполное сгорание нафталина или антрацена с образованием большого кол-ва сажи:

- 34)  $C_2Cl_6$**  –60%, мелкодисперсный магний –19%, Нафталин -21% Скорость горения 4мм/сек.
- 35)  $KClO_3$**  –50%, техн. антрацен –50% (добавление к этому Д.С. 10% газогенерирующей добавки состоящей из нитрата аммония – 75-84%, берлинской лазури – 3-7%, идигола – 6-10%, дициандиамида – 6-18%, графита – 0.5-10% увеличивает маскирующую способность еще на 50%).
- 36)  $C_2Cl_6$**  –55%, мелкодисперсный магний –19%, антрацен -26%.
- 37)** Тефлон –55, магний –29%, антрацен –16%.
- 38)** Бифенил (антрацен, нафталин) – 15-35%, алюминий (магний, сплав магния и алюминия 1:1) – 30-60%, тефлон – 10-40%. Состав легко воспламеняется от обычных воспламенительных составов или навески черного пороха. Для уменьшения скорости горения может содержать до 5% мин. масла.

Для дымообразования иногда используют белый фосфор – а также красный фосфор в смеси с небольшим кол-вом окислителя и связующего, такие смеси более безопасны в обращении, не так токсичны как белый фосфор, хотя и проигрывают ему в эффективности. Фосфор является наиболее эффективным дымообразующим в-вом из известных. Высокая эффективность белого фосфора объясняется тем, что при реакции с влагой воздуха продукт его сгорания - оксид фосфора образует фосфорные кислоты ( **$HPO_3$**  и  **$H_3PO_4$** ), которые, в свою очередь, притягивают к себе влагу из воздуха. Найдено, что из одной весовой части фосфора при 75%-ной влажности воздуха образуется семь весовых частей аэрозоля (тумана). Однако

такой дым обладает высоким раздражающим и корродирующим эффектом и наряду с металлохлоридными смесями требуют использования средств индивидуальной защиты.

- 39)** Красный фосфор -51%, марганца диоксид (пиролюзит) –35%, магний -8%, оксид цинка -3%, льняное масло –3%. При поджигании этого состава смесь магния и **MnO<sub>2</sub>** подобно термиту, генерируют тепло и испаряют фосфор, который затем загорается в атмосфере ярким желтым пламенем выделяя густой белый дым. Этот состав использовался также для сигнализации на воде.
- 40)** Красный фосфор -66%, калия нитрат -16%, магний -12%, связующее -6%.
- 41)** Красный Фосфор -50-70%, нитрат натрия -15-25%, эпоксидная смола -5-25%, магния -0-10%, нитрат цезия или рубидия (образуют продукты сильно поглощающие в инфракрасной части спектра) -0-10%
- 42)** Состав, не содержащий магния: красный фосфор -50%, кальция сульфат -42%, бор -5%, связующее (Viton A) -3%.
- 43)** Состав SR622, не содержащий магния: красный фосфор + масло -46%, кальция сульфат -51.1%, щавелевая кислота -2.9%. Состав для применения на флоте.
- 44)** Красный фосфор 87-91%, фторкаучук – 8-10%, графит – 1-3%. Состав для дымовых гранат, горение происходит за счет кислорода воздуха.

Находят применение жидкие дымообразующие в-ва (тетрахлориды титана, сурьмы, кремния, хлорсульфоновая кислота и т.д.) – они более эффективны чем большинство обычных пиротехнич. дымообразующих смесей. Для морских дымовых сигналов также используют горение фосфинов, получающихся взаимодействием фосфидов с водой.

**Табл. 45** Сила различных дымовых составов и веществ: (фт<sup>2</sup>/фунт)

Белый фосфор	4600
Составы на осн. кр. фосфора	3800
TiCl <sub>4</sub> + NH <sub>3</sub>	3030
SO <sub>3</sub>	3000
HCl + NH <sub>3</sub>	2500
Смесь HC*	2100
SiCl <sub>4</sub> + NH <sub>3</sub>	1960
TiCl <sub>4</sub> (FM)	1900
SnCl <sub>4</sub>	1860
Смеси Ершова	1500
HCISO <sub>3</sub>	1400
Смесь Бергера**	1400
Смеси типа черного пороха	460
Мин. масла	200

\*- гексахлорэтан, цинк, неорг. перхлорат, аммония хлорид.

\*\* - тетрахлорметан, цинк, хлорид натрия, аммония хлорид, магния карбонат.

Для получения **цветных сигнальных дымов** используют Д.С. содержащие орг. красители (напр. антрахиноновые, азиновые, антреновые, ксантеновые и др.), способные возгоняться при нагревании. Во избежании значительного разложения красителя такие составы должны иметь пониженную температуру горения, поэтому в качестве горючего используют гл. обр. углеводы (сахар, лактоза, крахмал и др), реже дициандиаמיד или тиомочевину, а в качестве окислителя – хлорат калия. Для получения требуемых оттенков цвета можно использовать смесь разл. красителей. Низкотемпературные дымовые составы с теплотой горения порядка 500°С содержат в качестве окислителя гуанидиннитрат и нитроцеллюлозу.

В качестве красителей обычно используют:

Синий – индиго, метиленовый голубой.

Желтый – аурамин, с добавкой коричневого красителя хризоидина,

Оранжевый – бензолазо-бета-нафтол (жирорастворимый оранжевый - жироранж),

Красный – Родамин Б, 2-анизидиназо-бета-нафтол (Судан красный), паратонер, ализарин.

Зеленый - смесь красителей аурамина и 1,4-ди-пара-толуидиноантрахинона или смесь хинизарина зеленого (молекулярный вес 418, растворим в воде с сине-зеленым окрашиванием) с хинолином желтым (молекулярный вес 273, температура плавления 240°С, не растворим в воде) в соотношении 65/35.

### Составы цветных дымов обычно содержат:

Хлорат калия 30+-10%, углеводы – 20+-5%, краситель – 50+-5%, связующее 0-5%.

- 45)** Литьевой состав:  $\text{KClO}_3$  -17.3%, нитрат гуанидина – 25%, красный краситель – 31.8%, глицидиловый эфир пропантриола – 17.2%, глицерин – 6.8%, отвердитель – 1.9%.

В качестве окислителя для таких смесей могут быть использованы нитраты, однако такие составы отличаются заметно большей температурой и меньшей скоростью горения, и поэтому требуют использования наиболее термостойких красителей. Например:

- 46)** Нитрат натрия – 25%, древесные опилки -35%, родамин – 40%.

- 47)**  $\text{SrO}_2$ -33%,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -5%,  $\text{BaSO}_4$ -7.5%, кальция резинат – 4.5%, зеленый краситель – 50%.

### Цветные Д.С. с неорганическими красителями:

- 48)** металлохлоридный состав оранжево-желтого дыма (применялся немцами во время 2 мир. войны):  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  –48%, магний –16%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –36% смесь гексахлорэтана с порошком железа (68:32) горит медленно и малоактивно, выделяя при горении бурый дым хлорного железа. Безводное хлорное железо  $\text{FeCl}_3$  возгоняется уже при 250°C. На воздухе оно жадно поглощает влагу, образуя кристаллогидрат  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

- 49)** Желтый - аммония перхлорат – 25%, полибутadiен с карбоксильными концевыми группами – 15%, иодид свинца – 60% - литьевой состав.

- 50)** Желтый – калия дихромат – 66%, висмута тетроксид – 20%, магний – 14%.

- 51)** Оранжевый: калия дихромат -35%, свинца диоксид -50%, магний – 15%

- 52)** Коричневый: свинца диоксид -35%, меди оксид -50%, магний – 15%.

- 53)** Розовый: кальция силицид: 37%, калия хромат -9%, калия иодат -55%.

### Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1-10 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960-1983.
2. «Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition» Vol 20.
3. Herbert Ellern. Military and civilian pyrotechnics. New York. 1968.
4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 227
5. Шидловский А.А. Основы пиротехники М., Машиностроение, 1973.
6. GB1520601
7. US4447278
8. DE2250102
9. US6612242
10. BG64003
11. RU2102689
12. US4698108
13. US6414040
14. US5389308
15. FR2249590
16. GB2056632
17. US4812180
18. US4697521
19. PL175269
20. US4621580
21. US4238254
22. US5656794
23. US4724018
24. US4968365
25. US H231
26. US6,558487
27. US4622899
28. US6436210
29. US4129465
30. US4366010

## 16.6 Осветительные составы

Предназначены для освещения больших участков местности.

Содержат окислитель  $\text{NaNO}_3$  или  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . В американских и английских составах в качестве окислителей часто используют перхлораты, горючее (до 25-65% порошков магния, алюминия, их смесей или сплавов) и орг. связующего, выполняющего также функцию замедлителя горения (смолы, стеарин, олифа, шеллак и др.). В качестве добавочного окислителя могут быть использованы некоторые ВВ. Для повышения световых показателей составов в них часто вводят небольшое количество так называемых пламенных добавок, которые могут увеличить светоотдачу на 15-20%. Чаще других для этой цели употребляются негигроскопичные плохо растворимые в воде натриевые и бариевые соли, например, фтористый натрий, криолит, фтористый барий и др. А также технологические добавки (напр. масла, предотвращающие пыление мелкодисперсного металла при пр-ве), катализаторы отверждения связующих, добавки защищающие порошкообразный металл от коррозии и одновременно замедляющие горения (стеариновая к-та, стеараты) и др. При горении образуется яркое белое или желто – белое пламя. Следует отметить, что удельная светосумма составов с магниевым порошком снижается от введения органических веществ гораздо меньше, чем это наблюдается для составов, содержащих алюминиевую пудру или алюминиевый порошок.

Это объясняется, резким увеличением доли не полностью сгоревшего металла в результате чего наблюдается сильное форсовое искрение и неполное сгорание металла. В качестве цементатора в алюминесодержащих составах целесообразно использовать серу в кол-вах менее 10%, большие кол-ва снижают световые показатели. Считается, что введение органического связующего в кол-вах более 5-6% в большинстве случаев нецелесообразно. Теплота сгорания ОС 6.3 – 8.4 МДж/кг. Температура горения 2500 - 3000°C. Перед смешением компоненты тщательно измельчают, сушат и просеивают, Готовую смесь прессуют в картонные или металлические оболочки, получая цилиндрические шашки диаметром 20 – 500 мм. Готовый осветит. элемент представляет собой оболочку, в которую помимо основного О.С. запрессовывают воспламенительный состав. Наметилась тенденция выполнять оболочку факелов литьем с использованием маловязких синтетических смол.

Скорость горения запрессованных О.С. составляет 0.5 – 2 мм/с для крупных изделий и до 10 мм/с для пистолетных звездок. Скорость горения также зависит от степени уплотнения заряда и давления окружающей среды. Используются ОС в осветительных ракетах, бомбах, снарядах, патронах и т.п.

Применение в качестве окислителя  $\text{NaNO}_3$  считается более целесообразным в плане большей светоотдачи чем  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , однако  $\text{NaNO}_3$  более гигроскопичен и дает пламя с желтым оттенком. В целом  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  содержат более старые составы.

- 1)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  –61%, алюминий –22%, сера –13%,  $\text{BaF}_2$  –4%.
- 2)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  –57%, магний – 28.5%, алюминий –6.5%, парафин –8%.
- 3)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  –76%, алюминий (пудра) –8%, алюминий (порошок) –10%, сера -4%, вазелин –2%.
- 4)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  –66%, магний –30%, шеллак –4%.
- 5)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  –38%, нитрат стронция -7%. магний –52%, льняное масло –3% (Нитрат бария дает в пламени зеленоватый, а нитрат стронция – розовый оттенки. При совместном использовании этих окислителей оттенки взаимно уничтожаются и получается белый свет).
- 6)  $\text{NaNO}_3$  –50%, магний –30%, монтанвоск –10%, оксалат натрия –10%.
- 7)  $\text{NaNO}_3$  –48%, магний –45%, связующее (ламинак) –7%.
- 8)  $\text{NaNO}_3$  –37.5+–2%, магний –58+–2%, связующее (ламинак) –4.5+–0.5%.
- 9)  $\text{KClO}_4$  –50%, алюминий –36%, сера -14%.
- 10)  $\text{KClO}_4$  –64.7%, магний –12.8%, канифоль-7.8%, оксалат натрия –14.7%.
- 11)  $\text{NaNO}_3$  –37%, магний –24%, сплав магния и алюминия (50:50) -29%, перхлорат лития -5.0% связующее (полибутADIен) –5%. Уд. светосумма 64000 кд.с/г. Скорость горения 2.8мм/сек.
- 12)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  –38.3%, нитрат калия –25.2%. магний –26.9%, льняное или касторовое масло –2.9%, парафин -6.7% цвет - белый
- 13)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  –57%, магний –28.5%, алюминий – 6.5%, парафин -8% цвет – белый.
- 14)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  –43%, магний – 36%, алюминий – 4%, оксалат натрия – 12.5%, парафин -1.5%, масло - 1% цвет – белый.
- 15)  $\text{NaNO}_3$  –35%, магний –52%, связующее (полисульфидный каучук - Thiokol) –13%.
- 16)  $\text{NaNO}_3$  –42.7%, магний –50%, связующее (поливинилацетат) –4.5%, окись магния -2.8%.
- 17)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  –55%, магний – 40%, ламинак + отвердитель –5%.
- 18)  $\text{NaNO}_3$  –27%, магний –49%, глицериндиглицидиловый эфир 7.06%, малеиновый ангидрид – 4.94%, триэтиленгликольдинитрат – 12%.

- 19) Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** –35.6%, нитрат калия –10.4%. магний –38%, воск –13.9%, графит -0.8%, сера- 1.3%. цвет – белый
- 20) NaNO<sub>3</sub>** –53%, алюминий (сферический 6 микрон) –35%, вольфрам (7 микрон) – 7%, полиэфирная смола ламинак 4116 – 5%. Экспериментальный состав. Добавка вольфрама улучшает полноту сгорания алюминия.

В качестве дополнительного окислителя могут быть использованы нитросоединения, напр. из патентов известен такой состав:

- 21)** Нитраты щел. металлов –50-60%, динитротолуол –13-15%, магний –20-28%, нитроцеллюлоза – 4-8%. В данном случае нитроцеллюлоза пластифицированная динитротолуолом также играет роль и связующего.

Во время второй мировой войны немцами были разработаны осветительные составы в которых в качестве окислителя использовались сульфаты. По-видимому это было вызвано острой нехваткой нитратов во время войны:

- 22)** Магний-алюминиевый сплав – 41%, нитрат натрия -11%, сульфат кальция -32%, вода – 1%, кальция карбонат -15%.
- 23)** Магний – 40%, нитрат натрия – 13%, сульфат кальция -40%, вода – 7%. Вода добавлялась в готовую смесь для связывания алебастра в гипс.
- 24)** Осветительный состав времен 2 мир. Войны, горящий под водой:  
Магний – 16%, алюминий – 12%, нитрат бария – 32%, сульфат бария -40%. В качестве связующего использовали 8ч льняного масла и 1ч оксида марганца на 100ч смеси.

Для улучшения технологичности могут быть использованы самоотверждающиеся осветительные смеси, заряды из которых можно изготавливать литьем в специальные формы и отверждением полимерного связующего при обычной или повышенной темп-ре. Это обеспечивает также лучшую эластичность заряда и сопротивляемость разл. разрушениям. Например:

- 25) NaNO<sub>3</sub>** – 28-38%, магний –54-62%, связующее (полисилоксан) – 3-15%, отвердитель- 0.3-1.5%.
- 26) NaClO<sub>4</sub>** –40-44%, магний – 40-48%, связующее (полиэфирная смола + глицидилметакрилат + этилендиметилакрилат) 12-17%.
- 27) NaClO<sub>4</sub>** – 42%, магний – 42%, полиэфирная смола -7.75%, глицидилметакрилат 7.75% + этилендиметилакрилат- 0.5%. удельная светосумма 50500 кд.с/г
- 17) NaClO<sub>4</sub>** –33%, магний – 17%, связующее (сополимер стирола и продукт конденсации пропиленгликоля, малеинового и фталевого ангидридов – т.н. ламинак) – 28%, полиэфирная смола (продукт конденсации диэтиленгликоля и адипиновой к-ты) – 17%, отвердитель- 1%, пластификаторы и стабилизаторы 4%.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1-10 – Piccatty Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960-1983.
2. «Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition» Vol 20.
3. Herbert Ellern. Military and civilian pyrotechnics. New York. 1968.
4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 340
5. Шидловский А.А. Основы пиротехники М., Машиностроение, 1973.
6. US3462325
7. US4642147
8. Bossie Jackson and Frank Taylor etc. Substitution of aluminum for Magnesium as a Fuel in Flares. Proc of 4th International Pyrotechnics Seminar 1974

### 16.7 Сигнальные составы.

Сигнальные составы – пиротехнич. составы, образующие при горении цветное пламя или дым. Различают огневые и дымовые С.С (См. дымовые составы). Огневые С.С. содержат горючее (порошкообразный металл или орг. в-во), окислитель (нитраты стронция, бария, натрия, перхлораты калия, аммония, и др.), связующее (фенольные, эпоксидные, полиэфирные смолы, асфальт, каучуки) и интенсификатор свечения (хлороорганические в-ва, гексахлорбензол, ПВХ). Характерный цвет пламени дают галогениды соответствующих металлов, образующиеся при горении. Эти галогениды способны диссоциировать при

температурах выше 1000°C, в результате чего в пламени наблюдается линейчатый спектр паров металлов. Введение в составы большого кол-ва порошков металлов (магний и алюминий) сильно увеличивает яркость пламени, но вместе с тем ухудшает его цветность. Связующие-цементаторы по-возможности должны гореть бесцветным пламенем, чтобы не ухудшать окраску пламени. Этим свойством обладают орг. в-ва, содержащие более 50% кислорода и сера, а также гексаметилентетрамин и металдегид, однако они не обладают цементирующими св-вами. Среди интенсификаторов свечения наиболее эффективным является порошкообразный поливинилхлорид (ПВХ), хотя он и содержит меньше хлора, чем например гексахлорбензол. Это объясняется тем, что при пиролизе ПВХ выделяется хлороводород, который способен более быстро и эффективно образовывать в пламени хлориды металлов, чем продукты пиролиза других хлороорганических соединений.

Наиболее употребительной системой сигнализации является трехцветная с применением красного, желтого (при необходимости заменяется белым) и зеленого огней, реже используют пятицветную систему сигнализации с добавлением белого и синего цветов, однако различимость цветов из больших расстояний в этом случае становится недостаточно надежной. Среди сильных излучателей в какой-либо части спектра можно отметить натрий (желтый), литий (красный), таллий (зеленый), индий (синий). Однако излучение таллия и индия не используются из-за дефицитности соединений этих металлов и высокой токсичности, а соедин. лития очень гигроскопичны.

Поэтому на практике красными излучателями как правило являются атомы стронция, зеленого – бария. В зависимости от температуры и состава продуктов горения соли меди могут излучать как зеленым так и синим цветом. Следует отметить, что в пиротехнических составах излучение натрия носит атомарный, а не молекулярный характер, поэтому цвет таких звездок более интенсивный и чистый. К тому же даже очень небольшая добавка соединений натрия практически полностью забивает цвета других хим. элементов.

Сигнальные составы используются для сигнализации на транспорте, целеуказания, производстве фейерверков и салютов.

Скорость горения обычных сигнальных звездок составляет 3-6мм/сек.

#### Красное пламя:

- 1) **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -52%, магний -20%, ПВХ -15%, орг. связующее (моностирол) -13% (катализатор полимеризации **SnCl<sub>4</sub>**)
- 2) **KClO<sub>3</sub>** -60%, оксалат стронция -25%, идитол -15%.
- 3) **35-07: Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -66%, магний -14%, гексахлорбензол -14%, идитол (смола сф-0112А) -6%. Скорость горения 1.4мм/с, уд светосумма 450 кд с/г, чистота цвета 86%.
- 4) **35-02: Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** 59%, магний 15%, ПВХ 20%, канифоль 4.5%, масло веретенное -1.5%. Скорость горения 1.1мм/с, уд светосумма 1800 кд с/г, чистота цвета 96%.
- 5) **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -56%, перхлорат калия -20%, нитрат натрия -3%, сера -20%, асфальт -2%, техн. добавка (дизельное топливо) -1%.
- 6) **35-01: Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -60%, магний -17%, ПВХ -16%, резольная смола сф-340А -7%. Скорость горения 1.9мм/с, уд светосумма 4100 кд с/г, чистота цвета 90%.
- 7) **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -47%, магний -47%, ПВХ -4%, льняное масло -2%.
- 8) **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -34.7%, **KClO<sub>4</sub>** -20.5%, магний -24.4%, ПВХ -11.4%, асфальтит -9%.
- 9) **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -53.6%, магний -30.4%, ПВХ -16%.
- 10) **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -46%, силицид кальция -16%, связующее (винилиденхлорид -55%, перхлорированный полипропилен или полиэтилен -23.5%, аллилдигликоль карбонат -18.5%, катализатор полимеризации -3%) - 32%, состав перерабатывается литьем.
- 11) SR170А: **KClO<sub>4</sub>** -38%, магний -48%, стронция оксалат -10%, льняное масло -4%.
- 12) SR91: **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -41%, магний -35%, хлорсодержащее связующее -20%, льняное масло -4%.
- 13) **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -65%, ПАМ (порошок алюминий-магниевый) -18%, перхлорат аммония -6%, дициандиаמיד -8%, перхлорат калия -3% - мерцающий состав.
- 14) **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -30%, **KClO<sub>4</sub>** -20%, магний -40%, гексахлорбензол -5%, асфальтит -5%.
- 15) **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -45%, **KClO<sub>4</sub>** -15%, магний -21%, гексахлорбензол -12%, гильсонит -7%.
- 16) **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -45%, **KClO<sub>4</sub>** -25%, магний -17.5%, ПВХ -5%, гильсонит -7.5%.
- 17) **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -42%, **KClO<sub>4</sub>** -9%, магний -30%, ПВХ -12%, ламинак -7%. Состав для американской ручной сигнальной ракеты.

#### Желтое пламя:

- 18) **34-01: Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -54%, магний -19%, криолит -14%, карбонат стронция -5% идитол (сф-0112а) -8% Скорость горения 2.7мм/с, уд светосумма 3800 кд с/г, чистота цвета 80%.
- 19) **NaNO<sub>3</sub>** -37%, магний -30%, оксалат натрия -30%, связующее -3%.

- 20) Перхлорат калия -50%, магний -19%, оксалат натрия -15%, гексахлорэтан -7%, асфальтит -9%
- 21) **34-02:  $\text{NaNO}_3$**  -52%, ПАМ-3 -17%, криолит -15%, алюминий -7%, СФ-340А -9%, графит – сверх 100%. Скорость горения 2.2мм/с, уд светосумма 4500 кд с/г, чистота цвета 84%.
- 22)  **$\text{NaNO}_3$**  -50%, дициандиамид -40%, нитроцеллюлоза -10%
- 23) **SR524:  $\text{NaNO}_3$**  -38%, магний -58%, льняное масло -4%.
- 24) 34-03:  **$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -64%, ПАМ-3 -11%, криолит -10%, ПВХ-С -3%, карбонат стронция -5%, СФ-340А-5%, олифа 2%. Скорость горения 0.7мм/с, уд светосумма 880 кд с/г, чистота цвета 80%.
- 25)  **$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -34%, магний (покрытый 6% льняным маслом) -36%, алюминий -8%, оксалат натрия -20%, льняное масло -1%, касторовое масло -1%.
- 26)  **$\text{KClO}_4$**  -50%, оксалат натрия -17%, магний -9%, гексахлорбензол -9%, масло -3%, асфальтит -12%.
- 27)  **$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -20%,  **$\text{KClO}_4$**  -21%, магний -30.3%, натрия оксалат -19.8%, асфальтит -3.9%, связующее -5%.

#### Зеленое пламя:

- 28)  **$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -40%, магний -28%, гексахлорбензол -30%, льняное масло -2%.
- 29) **33-01:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -66%, магний -14%, гексахлорбензол -14%, сф -0112А -6%; Скорость горения 1.9мм/с, уд светосумма 2300 кд с/г, чистота цвета 75%.
- 30) **33-02:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -65%, магний -12-13%, ПВХ -16-17%, канифоль -4.5%, масло веретенное -1.5% Скорость горения 0.9мм/с, уд светосумма 860 кд с/г, чистота цвета 70%.
- 31)  **$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -56%,  **$\text{KClO}_4$**  -6%, мангалин (магниево-алюминиевый сплав) -10%, ПВХ -18%, уротропин -5%, связующее (акароидная смола) -5%.
- 32)  **$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -22.5%,  **$\text{KClO}_4$**  -32.5%, магний -21%, ПВХ -12%, медь -7%.
- 33) **SR193:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -46%, магний -36%, хлоросодержащее связующее -18%.
- 34) **SR193:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -15%, перхлорат калия -25%, магний -42%, хлоросодержащее связующее -12%, олифа -6%.
- 35) Перхлорат аммония -59.4%, оксалат бария -16.5%, алюминий -13.2%, эпоксидная смола + отвердитель -10.9%.
- 36)  **$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -60%, ПАМ -20%, перхлорат аммония -7%,  **$\text{KClO}_4$**  -5% бария перхлорат -3%, нитроцеллюлоза -5% - мерцающий состав.
- 37)  **$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -56%, магний -16%, ПВХ -21%, монтан-воск -7%.
- 38)  **$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -45%,  **$\text{KClO}_4$**  -16%, магний -26%, гексахлорбензол -7%, окись меди -2%, олифа -2%.
- 39)  **$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -59%, магний -16%, гексахлорбензол -21%, окись меди -2%, олифа -2%.
- 40)  **$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -22.5%,  **$\text{KClO}_4$**  -32.5%, магний -21%, ПВХ -12%, медь -7%, связующее -5%.
- 41) Бесхлорный состав **EDG  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -50%, бор -6%, магний -39%, связующее (эпокс. смола или олифа) -5%.

#### Синее пламя:

- 42)  **$\text{KClO}_3$**  -61%, малахит -19%, сера -20% (в настоящее время не применяется).
- 43)  **$\text{KClO}_4$**  -61%, окись меди -17%, ПВХ -10%, уротропин -6%, декстрин -3%, акароидная смола -3%
- 44) перхлорат аммония -74.2%, стеариновая кислота -11.1%, парафин -3.6%, медная пыль -11.1%
- 45) перхлорат аммония -30%, калия перхлорат -40%, основной карбонат меди -15%, акароидная смола -15%.
- 46)  **$\text{KClO}_4$**  -68.5%, окись меди -15%, ПВХ -9%, акароидная смола -7.5%, рисовый крахмал – сверх 100%

#### Белое пламя

- 47)  **$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -42%, стронция нитрат -11%, магний -25%, алюминий -14%, асфальт -5%, льняное масло -3%.
- 48)  **$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -56%, калия нитрат -11%, фторид бария -6%, алюминий -19%, сера -8%.
- 49)  **$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -66%, алюминий -26%, сера -6%, касторовое масло -2% (Использовался во время 2 мир. войны).
- 50)  **$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  -65%, ПАМ -20%, перхлорат аммония -5%, оксалат натрия -3%, нитроцеллюлоза -7% - мерцающий состав.

В составах промежуточных цветов используют эффект смешения основных цветов. Способность двойных смесей окислителей напр.  **$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  и  **$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$**  с порошкообразным магнием к пульсирующему горению используют для получения составов, горящих с периодическими вспышками.

В настоящее время получают распространение С.С. на основе нитроклетчатки с добавкой неск. процентов цветообразующих веществ (иногда с окислителем), такие смеси обычно превосходят классические по чистоте цвета, более технологичны и безопасны при изготовлении. А также пригодны для использования в закрытых помещениях.

Запатентованы многочисленные малодымные составы на основе нитроцеллюлозы, любых цветовых оттенков, они обеспечивают хорошую степень чистоты цвета и пониженную дымность. Обычно состоят из: нитроцеллюлоза 41-69%, цветопламенные добавки 15-55%, металлическое горючее 5-20%, иногда - усилитель цвета 6-12%. Чистота цвета 70-95%, в зависимости от состава.

Еще более эффективны составы на баллиститной основе: нитроцеллюлоза + нитроглицерин 50-97%, металлич. горючее 0-16%, цветопламенные добавки 2.5-22%, усилитель цвета 0-14%. Обеспечивают чистоту цвета 86-97%. Основой для таких составов могут послужить, например, списанные баллиститные пороха.

#### **Сигнальные составы на баллиститной основе:**

- 51)** Голубой: коллоксилин -29.59%, нитроглицерин -9.6%, диэтиленгликольдинитрат -9.6%, динитротолуол -0.35%, централит -1.01%, вазелин -0.35%, алюминиево-магниевый сплав -18%, ПВХ -10%, окись меди -15%, карбонат бария -6%, кобальтонитрит калия -0.5%. Сила света 1450 кд., чистота цвета -69%.
- 52)** Зеленый: коллоксилин -33.8%, диэтиленгликольдинитрат -27.7%, централит -2.0%, вазелин -0.5%, алюминиево-магниевый сплав -8%, сополимер винилхлорида с винулацетатом -8%, нитрат бария -10%, карбонат бария -10%. Скорость горения 2.4мм/с, сила света 3800кд, чистота цвета 85%.
- 53)** Красный: коллоксилин -43.7%, диэтиленгликольдинитрат -12.9%, нитроглицерин -12.6%, динитротолуол -2.7%, централит -1.4%, вазелин -0.7%, алюминиево-магниевый сплав -10%, перхлорвиниловая смола -6%, карбонат стронция -10%. Скорость горения 1.9мм/с, сила света 3909кд, чистота цвета 98%.
- 54)** Белый: коллоксилин -35.16%, диэтиленгликольдинитрат -11.4%, нитроглицерин -11.4%, динитротолуол -0.42%, централит -1.2%, вазелин -0.42%, магний -30%, кобальтонитрит калия -10%. Скорость горения 2.3мм/с, сила света 5400кд, уд. светосумма 3386 кд с/г.
- 55)** Желтый: коллоксилин -56.26%, диэтиленгликольдинитрат -18.24%, нитроглицерин -18.24%, динитротолуол -0.67%, централит -1.92%, вазелин -0.67%, криолит -3%, кобальтонитрит калия -1%.

Запатентован состав такого типа (предназначен для изготовления звездок):

- 56)** 55.5г влажной нитроцеллюлозы (30% воды), 18г нитрогуанидина, 18г аммония перхлората, 8г цветопламенных добавок, 5 г 20% водного раствора поливинилового спирта. Смесь также может содержать добавку порошкообразного титана. Из смеси прессуют звездки и оставляют сушиться. После высыхания получаются твердые хорошо поджигающиеся звездки.

В качестве цветопламенных добавок используют: красный – карбонат стронция, оранжевый – карбонат кальция, зеленый – бария карбонат, синий – основной карбонат меди, пурпурный – смесь карбоната стронция и основного карбоната меди, желтый – смесь карбоната бария и карбоната кальция.

Например: красный - 58г влажной нитроцеллюлозы (30% воды), 7.8г нитрогуанидина, 21.4г аммония перхлората, 7.8г карбоната стронция, 3.9г титанового порошка, 8г 20% водного раствора поливинилового спирта.

Синий - 28г влажной нитроцеллюлозы (30% воды), 38.6г нитрогуанидина, 21.1г аммония перхлората, 7.7г основного карбоната меди, 3.9г титанового порошка, 8г 20% водного раствора поливинилового спирта.

Для противодействия ракетам с инфракрасными головками наведения, используются специальные составы по типу сигнальных, генерирующие интенсивный поток инфракрасного излучения. Составы запрессовывают в корпус мишеней - ловушек, которые отстреливают с самолетов или вертолетов. Обычно подобные составы представляют собой композиции из порошкообразного магния, политетрафторэтилена и витона-А (сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом, растворимый в орг. растворителях) в качестве связующего (композиции MTV):

- 1)** Магний - 54%, политетрафторэтилен (тефлон) - 30%, Витон-А – 16%. Американские мишени-ловушки. Температура пламени 2707К.
- 2)** Магний - 55%, политетрафторэтилен (тефлон) - 40%, Витон-А – 5%. Английские мишени-ловушки. Температура пламени 2847К.

- 3) Кремний – 10%, Нитрат калия – 70%, уротропин – 16%, эпоксидная смола – 4%. Излучаемая длина волны 0.76мкм.
- 4) Кремний – 10%, Нитрат рубидия – 60.8%, уротропин – 23.2%, эпоксидная смола – 6%. Излучаемая длина волны 0.79мкм.
- 5) Кремний – 16.3%, Нитрат цезия – 78.7%, эпоксидная смола – 5%. Излучаемая длина волны 0.8-0.9мкм.
- 6) Бор - 4.125%, алюминий –9.9%, магний – 10.15%, уротропин -8.25%, перхлорат аммония – 42.075%, нитрат калия –6.6%, политетрафторэтилен -4.9%, Витон А –14%. Более новый состав, удовлетворяющий современным требованиям.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1-10 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960-1983.
2. «Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition» Vol 20.
3. Herbert Ellern. Military and civilian pyrotechnics. New York. 1968.
4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 508
5. Шидловский А.А. Основы пиротехники М., Машиностроение, 1973.
6. Farid C. Christo. Thermochemistry and kinetics models for magnesium/teflon/viton pyrotechnic compositions. DSTO-TR-0938
7. Military explosives TM 9-1300-214. HEADQUARTERS, DEPARTMENT OF THE ARMY. SEPTEMBER 1984
8. RU2046122
9. RU2046120
10. RU1777320
11. RU2046121
12. RU2046119
13. US5044281
14. US6599379
15. US4768439
16. ES2067420
17. US5472533
18. John A. Conkling Chemistry of pyrotechnics. Basic principles and theory. Marcel Dekker 1985.

## 16.8 Трассирующие составы

Пиротехн. составы, оставляющие видимый след траектории полета пуль, снарядов и др. быстродвигающихся объектов. Т.е. служат для визуального установления дальности полета пуль, ракет, и т.п., а также для целеуказания и оптического наведения оружия.

Предназначены для снаряжения приспособлений (трассеров), прикрепляемых к боеприпасам. Трассер - это шашка из пиротехнического состава; состав запрессовывается непосредственно в корпус снаряда или в отдельную металлическую оболочку. В связи с тем, что на ТС действуют очень большие перегрузки, они прессуются под значительно большими давлениями чем другие пиротехнические составы 3-9 т/см<sup>2</sup>.

Различают огневые и дымовые Т.С. Дымовые ТС по составу сходны дымовыми составами (см.) и в настоящее время не применяются из-за малой эффективности.

Огневые Т.С. горят цветным, гл. обр. красным, желтым или белым пламенем, по содержанию компонентов близки к сигнальным и осветительным составам, но образуют больше шлаков. В качестве горючего для малогабаритных трассерах (напр. в мелкокалиберных патронах для огнестрельного оружия) применяют гл. обр. порошок циркония.

Скорость горения несколько мм в сек. При этом могут быть использованы комбинированные составы с изменением яркости пламени от удаления.

В момент выстрела на трассер непосредственно действуют огромные ударные нагрузки и ускорения, а также горячие пороховые газы. Поэтому спрессованные трассирующие составы, кроме всего прочего, должны:

1. иметь прочность, значительно большую, чем все другие виды пиротехнических составов;
2. безотказно воспламеняться от соответствующих воспламенительных составов и не воспламеняться от пороховых газов при выстреле;
3. оставлять в оболочке трассера после сгорания максимальное количество шлаков.

Невыполнение первого условия приводит к частичному или полному выгоранию составов в канале ствола, следствием чего является «короткая» трасса или вообще отсутствие трассы в полете и преждевременный износ оружия.

Второе условие делает необходимым введение в состав легко воспламеняющихся горючих (например, магния).

Последнее условие актуально только в тех случаях, когда вес состава значителен по сравнению с общим весом боеприпаса; чем больше шлаков будет оставаться в изделии после сгорания состава, тем меньше будет при полете боеприпаса его отклонение от нормальной траектории. Особенно большое значение это имеет для трассирующих пуль, вес состава в которых равен примерно 10% от общего веса пули.

Производят Т.С. в порошкообразном или гранулированном виде, а затем запрессовывают в оболочки – трассеры. Предложены также литевые составы (окислитель представляет собой легкоплавкую смесь соответствующих солей) Разработаны составы с использованием в качестве горючих гидридов металлов. Для поджигания ТС пользуются, как правило, спец. воспламенительными составами (см. 16.2).

#### Красный цвет:

- 1) **Mg** -26.7%, **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -33.3%, **SrO<sub>2</sub>** -26.7%, оксалат стронция -5%
- 2) **Mg** -30%, **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -60%, кальция резинат (продукт нагревания канифоли с оксидом кальция) -10% Скорость горения 3.1мм/сек. Удельная светосумма 4400 кд·с/г.
- 3) **Mg** -25%, **SrO<sub>2</sub>** -70%, кальция резинат -5%.
- 4) **Mg** -42.5%, **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -46.5%, **MgCO<sub>3</sub>** -5%, ПВХ -2%, Кунар 9301 (сополимер винилиденфторида, гексафторпропилена и политетрафторэтилена) -4%. Скорость горения 6.2 мм/сек. Удельная светосумма 4570 кд·с/г.
- 5) **Mg** -45%, **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -20%, Витон А -12%, Тефлон -20%, сажа -3%. (эта смесь не требует воспламенительного состава)
- 6) **Mg** -40%, **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -20%, **NaNO<sub>3</sub>** -5%, ПВХ -5%, витон -5%, **BaO<sub>2</sub>** -10%, **KClO<sub>4</sub>** -15%.
- 7) **Mg** -40%, **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -20%, **NaNO<sub>3</sub>** -5%, витон -5%, **MnO<sub>2</sub>** -5%, **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** -9%, **BaO<sub>2</sub>** -10%, **KNO<sub>3</sub>** -15%, этилцеллюлоза -1%.
- 8) **R-257 Mg** -28%, **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -40%, резинат кальция -4%, стронция оксалат -8%, **KClO<sub>4</sub>** -20%. Артиллерийский трассирующий состав.
- 9) **R-284 Mg** -28.2%, **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -53.7%, ПВХ -18.1%. Трассирующий состав для калибра 0.30 дюйма.
- 10) **BT-L33 Mg** -36.5%, **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -43.1%, хлоркаучук -4.8%, шеллак -4.8%, карбонат магния -4.8%, Viton A -6.0%.

#### Желтый цвет:

- 11) **Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -50.7%, **Mg** -23%, **Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>** -25.4%, орг. Связующее -0.9%
- 12) **Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -41%, **Mg** -43%, оксалат натрия -12%, сера -2%, связующее -2%
- 13) **Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -40%, **Mg** -33%, фенольная смола -10%, оксалат натрия -17%.

#### Белый цвет:

- 14) **BaO<sub>2</sub>** -31%, **Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -29%, **Mg** -35%, **SrO<sub>2</sub>** -3%, орг. Связующее -2%.
- 15) Цирконий -57%, **KClO<sub>4</sub>** -38%, поливинилацетат -5%.
- 16) **Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -49%, **Mg** -36%, орг. связующее -15%
- 17) **KClO<sub>4</sub>** -29.3%, **Zr** -68.7%, поливинилацетат -2%. (трассир. состав для малокалиберных пуль)
- 18) **Mg** -54%, Витон А -16%, Тефлон -30%.
- 19) **Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -60%, **Mg** -34%, фенольная смола -6%.

#### Синий цвет:

- 20) **KClO<sub>4</sub>** -8.0%, **Mg** -12%, хлорид меди безводный -16%, **Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -39%, гексахлорбензол -15%, сера -10%.
- 21) **KClO<sub>4</sub>** -65%, Меди хромат -25%, меди резинат -10%.

#### Зеленый цвет

- 22) **Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** -28%, оксалат бария -16%, магний -41%, связующее -15%. Артиллерийский трассирующий состав

Разработаны составы дающие излучение, в основном, в инфракрасной области спектра. Трассу можно наблюдать через приборы ночного видения:

**23) SrO<sub>2</sub> -34.5%, BaO<sub>2</sub> -34.5%, MgCO<sub>3</sub> -10%, резинат кальция – 10%, кремний – 1%, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - 10%.**

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1-10 – Piccating Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960-1983.
2. «Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition» Vol 20.
3. Herbert Ellern. Military and civilian pyrotechnics. New York. 1968.
4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 545
5. Шидловский А.А. Основы пиротехники М., Машиностроение, 1973.
6. Paul Briere. The effect of high spin on the performance of tracer compositions. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 14, 250-254 (1989)
7. US3951705
8. US3677842
9. RU2203259
10. US5639984
11. US5361701
12. US4528911
13. US4094711
14. US4979999
15. US5472536
16. GB2004536

### 16.9 Звуковые составы

Составы служащие для создания звуковых эффектов (имитация разрывов боеприпасов, свист имитирующий падения бомб и т.д.)

Для имитации разрыва боеприпасов применяют изделия, начиненные зерненым дымным порохом. Широко используют смеси из перхлората калия и алюминия например в соотношении 70:30. Такой состав в неуплотненном виде при воздействии на него обычного теплового импульса сгорает почти мгновенно с сильным звуковым эффектом и световой вспышкой, образуя при этом белый дым. Используется например для светозумовых гранат. Для снаряжения разрывных снарядов с белым дымом также может быть использован состав:

**1) Цинковая пыль – 40%, калия перхлорат – 20%, калия нитрат -20%, алюминий – 20%.**

Эффект свиста при горении некоторых составов объясняется большой скоростью сгорания последних. Обычно для этих целей используют смеси хлората или перхлората калия с фенольными производными : галловая кислота, резорцин, флороглюцин, пикрат калия и т.д. Следуют отметить, что смеси с пикратами довольно опасны в обращении.

Частота звуковых колебаний, получаемая при горении таких составов, тем меньше, чем больше длина картонной трубки, в которую запрессован состав.

#### Свистящие составы:

**2) калия хлорат-73%, галловая кислота – 24%, акароидная смола – 3%.**

**3) калия нитрат -50%, калия пикрат – 50%.**

**4) калия перхлорат -70%, калия бензоат – 30%.**

**5) калия нитрат -30%, калия динитрофенолят – 70%.**

**6) калия перхлорат -72.5%, натрия салицилат – 27.5%.**

**7) калия хлорат – 76%, натрия бензоат – 20%, вазелин -3%, окись железа – 1%.**

**8) калия перхлорат -75.2%, натрия салицилат – 19.8%, парафиновое масло – 3%, оксид железа – 2%.**

Литература:

1. Шидловский А.А. Основы пиротехники М., Машиностроение, 1973.
2. **US4438700**
3. Selcuk Oztap. The pyrotechnic whistle and its applications. Pyrotechnica XI.

## Вспомогательные компоненты ВВ и пиротехнических составов.

### 17.0 Окислители.

#### 17.1 Калия хлорат, бертолетова соль. $KClO_3$

Впервые была получена Бертолле в 1786г. Мол. масса 122.55. Бесцветные кристаллы. Негигроскопичен. В воде растворим 3.3г, 7.3г, 37.6г, 56.3г/100г воды при соответственно 0°C, 20°C, 80°C, 100°C.  $t$  пл. 356°C, по др. данным 368°C. Начинает разлагаться при 400°C с выделением кислорода. Медленно разлагается под действием ультрафиолета. Теплота образования -95.1 ккал/моль. Плотность 2.33г/см<sup>3</sup>. Под действием кислот отщепляет взрывоопасный диоксид хлора, в присутствии которого многие орг. материалы самовоспламеняются. Один из самых лучших окислителей с низкой температурой разложения. В чистом виде может взрываться от сильного удара, но нечувствителен к КДН<sup>№6</sup>. Составы на его основе очень легко воспламеняются. С середины 19В используется как окислитель сигнальных составов и в гражданской пиротехнике, в ударных составах. Однако многие составы на его основе чувствительны к трению и удару. Поэтому в настоящее время его применение ограничивается составами цветного дыма, спичками и терочными составами. Некоторые составы на основе хлората калия, например содержащие неочищенную серу или примеси кислоты склонны к самовоспламенению, поэтому составы с ним часто содержат вещества нейтрализующие кислоту, например – мел. Катализатор разложения – диоксид марганца, бихромат калия, оксиды меди. Несовместим с солями аммония, т.к. в присутствии влаги образуется нестабильный хлорат аммония. С фосфором взрывает даже при минимальном сжатии. Получают:

1. электролизом раствора хлорида калия на угольных электродах при охлаждении в присутствии бихромата калия, с которым выход выше.
2. Хлорированием нагретого водного раствора гашеной извести. Полученный хлорат кальция сливают с раствором хлорида калия, после чего выпадают кристаллы хлората калия.

#### 17.2 Калия перхлорат $KClO_4$

Мол. масса 138.55. Бесцветные кристаллы. В воде растворим 1.01г, 1.68г, 13.4г, 22.3г/100г воды при соответственно 0°C, 20°C, 80°C, 100°C. Негигроскопичен.  $t$  пл. 610 °C. Теплота образования -103.4 ккал/моль. Плотность 2.524г/см<sup>3</sup>. Составы на нем горят медленнее чем на хлорате калия. Более безопасен чем калия хлорат, но в тоже время составы на нем имеют более высокие температуры воспламенения. Частично заменил собой хлорат калия в сигнальных и фейерверочных составах. Содержит очень большой процент активного кислорода. Используется гл. обр. в сигнальных, звуковых и воспламенительных составах. Катализаторы разложения – оксиды меди, марганца, хрома, бихромат калия. Получают электролизом раствора хлората натрия. Затем добавляют раствор хлорида калия, в результате чего выпадают кристаллы перхлората.

#### 17.3 Калия нитрат, калиевая селитра, $KNO_3$

Мол. масса 101.11. Бесцветные кристаллы. В воде растворим 13.3г, 31.6г, 169г, 246г/100г воды при соответственно 0°C, 20°C, 80°C, 100°C.  $t$  пл. 334 °C. При нагревании до 560°C начинает отщеплять кислород, превращаясь в нитрит. При температурах порядка 900°C нитрит начинает отщеплять окислы азота и превращаться в оксид калия. Теплота образования -118.2 ккал/моль. Плотность 2.109г/см<sup>3</sup>. Известен с глубокой древности. Составы на его основе имеют относительно невысокую температуру воспламенения, горения и низкую гигроскопичность. Применяется для изготовления дымного пороха, а также пиротехнических составов, гл. обр. воспламенительных и зажигательных. Составы на нем имеют низкую чувствительность к мех. воздействиям. Изготавливают сливанием растворов нитрата натрия и хлорида калия. Раствор упаривают до максимального выпадения хлорида натрия. Его отфильтровывают в горячем виде, а затем раствор охлаждают – выпадает нитрат калия. После нескольких перекристаллизаций получается чистый продукт.

#### 17.4 Натрия нитрат, натриевая селитра, $NaNO_3$

Мол. масса 84.99. В воде растворим 73г, 87.6г, 148г, 180г/100г воды при соответственно 0°C, 20°C, 80°C, 100°C. Гигроскопичен  $t$  пл. 307 °C. Начинает разлагаться до нитрита при 380°C. Теплота образования -111.8 ккал/моль. Плотность 2.257г/см<sup>3</sup>. Используется в качестве окислителя в осветительных и сигнальных составах желтого цвета. Составы с алюминием трудно воспламеняются.

#### 17.5 Бария нитрат $Ba(NO_3)_2$

Мол. масса 261.35. Бесцветные негигроскопичные кристаллы. В воде растворим 5.0г, 9.0г, 27.2г, 34.4г/100г воды при соответственно 0°C, 20°C, 80°C, 100°C.  $t$  пл. 592 °C. Теплота образования -237.1 ккал/моль. Плотность 3.24г/см<sup>3</sup> Используется гл. обр. в пиротехнических составах зеленого огня

(вместе с донорами хлора), а также в осветительных и термитно-зажигательных. Составы на его основе характеризуются довольно высокой температурой воспламенения.

#### **17.6 Стронция нитрат $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$**

Мол. масса 211.63. Бесцветные кристаллы. Безводная чистая соль негигроскопична, но примеси в техническом продукте способствуют впитыванию влаги. В воде растворим 40.1г, 70.9г, 96.9г, 104.9г/100г воды при соответственно 0°C, 18°C, 80°C, 105°C. Из холодной воды (температура менее 29°C) выпадает тетрагидрат, при более высокой – безводная соль. Тетрагидрат также обезвоживается выше 100°C. **t** пл. 570 °C. Теплота образования -233.8 ккал/моль. Плотность 2.986г/см<sup>3</sup>. Используется в пиротехнических составах красного огня (вместе с хлороорганикой).

#### **17.7 Стронция пероксид. $\text{SrO}_2$**

Бесцветные кристаллы. В холодной воде растворим очень плохо, в горячей начинает разлагаться. **t** пл. 410 °C с разл. Плотность 4.56г/см<sup>3</sup>. Сильный окислитель, смеси с орг. веществами чувствительны к удару.

#### **17.8 Бария хромат. $\text{BaCrO}_4$**

Ярко желтые кристаллы. В воде не растворим. Ядовит. Теплота образования -345.6ккал/моль. Плотность 4.498г/см<sup>3</sup>. При нагревании не разлагается вплоть до 1000°C, разлагается при плавлении. Применяется как окислитель в малогазовых составах, спичках, а также как желтый пигмент.

#### **17.9 Бария пероксид. $\text{BaO}_2$**

Белые или серые кристаллы. В воде почти не растворим **t** пл. 450 °C Теплота образования - 151.6ккал/моль. Плотность 5.43г/см<sup>3</sup>. Сильный окислитель. С орг. соединениями может самовоспламеняться в присутствии влаги. Токсичен. Применяется в воспламенительных составах.

#### **17.10 Свинца диоксид $\text{PbO}_2$**

В воде не растворим. **t** разл. 290 °C. Теплота образования -66.3ккал/моль. Темно-коричневые кристаллы. Плотность 9.38г/см<sup>3</sup>. Сильный окислитель. Следует соблюдать осторожность при смешивании с горючими материалами. Используется в терках для спичек, в ударных составах.

#### **17.11 Свинцовый сурик $\text{Pb}_3\text{O}_4$**

Красное порошкообразное вещество. В воде не растворим. Реагирует с кислотами **t** разл. 500 °C. Плотность 9.07г/см<sup>3</sup>. Теплота образования -171.7ккал/моль. Применяется в некоторых безгазовых и воспламенительных составах.

#### **17.12 Свинца хромат $\text{PbCrO}_4$**

В воде не растворим. **t** пл. 844 °C Теплота образования -218ккал/моль. Желтые кристаллы. Плотность 6.02г/см<sup>3</sup>. Сильный окислитель, в смеси с орг. веществами может самовоспламеняться.

Литература:

1. John A. Conkling. Chemistry of pyrotechnics. Basic principles and theory. Marcel Dekker 1985.
2. Takeo Shimizu. Fireworks. The Art Science And Technique. Austin USA 1981.
3. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. (PATR2700) Vol 1-10 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960-1983.
4. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 230
5. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т4. Гл. ред. Зефиоров Н.С. –М. Большая Российская энциклопедия. 1995.
6. US2375772

### **18.0 Окрашивающие компоненты пиротехнических составов:**

#### **18.1 Криолит $\text{Na}_3\text{AlF}_6$**

Бесцветный порошок. В воде нерастворим. Используется в осветительных составах и в составах желтого цвета, как агент повышающий яркость, а также как модификатор, уменьшающий дульное пламя бездымных порохов.

### 18.2 Натрия оксалат $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Мол. масса 134.00. Бесцветные кристаллы. В воде растворим, негигроскопичен. Ядовит. Растворимость 3.4г/100г при 20°C, 6.3г/100г при 100°C. Плотность 2.34г/см<sup>3</sup>. Не реагирует с алюминием, слабо взаимодействует при хранении с магнием. Получают добавлением карбоната натрия к раствору щавелевой кислоты или нагреванием до 250°C сахарной пыли со смесью гидроксидов калия и натрия. Окрашивает пламя в желтый цвет.

### 18.3 Стронция карбонат $\text{SrCO}_3$

Мол. масса 147.63. Бесцветные кристаллы. В воде не растворим и негигроскопичен. Плавится при 1497°C. Плотность 3.7г/см<sup>3</sup>. При нагревании образует углекислый газ и оксид стронция. Обычно вводят в количествах 10-15%, в смеси на основе перхлоратов или хлората калия для сообщения им красного цвета.

### 18.4 Стронция оксалат $\text{SrC}_2\text{O}_4$

Мол. масса 193.66. Бесцветные кристаллы. В холодной воде практически не растворим, в кипящей растворимость 5г/100мл. Негигроскопичен. Ядовит. Плотность 2.08г/см<sup>3</sup>. Из раствора высаживается в виде моногидрата, обезвоживающегося при 150°C. При нагревании выше 400°C образует углекислый газ, монооксид углерода и оксид стронция. Используется в составах, содержащих металл, т.к. выделяющийся монооксид углерода восстанавливает магний из оксида, что способствует очистке зоны реакции от оксида и более чистому красному цвету. Обычно вводят в количествах 10-15%, в смесях на основе перхлоратов или хлората калия. Получают постепенным добавлением щавелевой кислоты в раствор хлорида стронция.

### 18.5 Бария карбонат $\text{BaCO}_3$

Мол. масса 197.35. Бесцветные кристаллы. В воде почти нерастворим, негигроскопичен. Плотность 4.43г/см<sup>3</sup>. При нагревании разлагается на окись бария и углекислый газ. Не реагирует с алюминием, слабо взаимодействует при хранении с магнием. Используют как источник бария для зеленого свечения в составах с перхлоратами.

### 18.6 Бария оксалат $\text{BaC}_2\text{O}_4$

Мол. масса 225.36. Бесцветные кристаллы. В воде нерастворим, негигроскопичен, но с водой образует гидраты. Ядовит, раздражает кожу. При нагревании до 346-400°C разлагается до карбоната бария и монооксида углерода. Плотность 2.568г/см<sup>3</sup>. Компонент пиротехнических составов зеленого цвета.

### 18.7 Основной карбонат меди (малахит) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

Мол. масса 221.11. Темно-зеленый кристаллический порошок. В воде не растворим. Плотность около 4.0 г/см<sup>3</sup>. Начинает разлагаться до черного оксида меди при 200°C. Используется в смесях с хлоратом калия и перхлоратами, в т.ч. и перхлоратом аммония для создания синего пламени.

Получают смешением раствора карбоната натрия с раствором сульфата меди и последующей тщательной промывкой водой.

1. Takeo Shimizu. Fireworks. The Art Science And Technique. Austin USA 1981.
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. (PATR2700) Vol 1-10 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960-1983.
3. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 230

## 19.0 Горючие

### 19.1 Гексаметилентетрамин (уротропин, гексамин). $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$

Мол. масса 140.19. Бесцветные кристаллы жгуче-сладкого вкуса. С ростом температуры растворимость в воде падает. Растворимость в воде 47.3г, 46.5г, 45.0г, 43.4г/100г воды при соответственно 0°C, 25°C, 50°C, 70°C. При нагревании на воздухе выше 200°C возгоняется с частичным разложением. Плотность 1.27 г/см<sup>3</sup>. При сгорании дает бесцветное несветящее пламя, которое легко окрашивается, что ценится в гражданской пиротехнике. В военной применяется достаточно редко. Используется также в качестве сырья для производства гексогена и октогена, сшивающий агент для гуаргама в водонаполненных ВВ. Находит применение в медицине и как «сухой спирт» для разжигания костров.

### 19.2 Трисульфид сурьмы, $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , антимоний.

Мол. масса 339.7. Темно серое кристаллическое вещество с металлическим блеском.  $t$  пл. 548°C. Плотность 4.64г/см<sup>3</sup>. Растворяется в сульфидах щелочных металлов, в конц. соляной кислоте и в щелочах. Применяется в ударных и в некоторых искрообразующих составах в качестве горючего.

### 19.3 Сера.

Светло-желтый порошок с  $t$  пл. 113°C.  $t$  кип. 445°C Плотность 2.07г/см<sup>3</sup>. Известна с глубокой древности, используется как дополнительное горючее в дымном порохе, а также в различных пиротехнических и фейерверочных составах, понижая их температуру воспламенения будучи даже в малых количествах. Смеси с хлоратами весьма опасны в обращении. Легко электризуется. К сере применяющейся в пиротехнике предъявляются жесткие требования по содержанию серной кислоты.

### 19.4 Порошок алюминия.

Наиболее дешевый металлический порошок из широко применяющихся в пиротехнике. Составы на его основе трудней воспламеняются чем с магнием.  $t$  пл. 660 °C. Плотность 2.699г/см<sup>3</sup>. Теплота сгорания 7820ккал/кг. Выпускается в виде порошка с частицами неправильной (оскольчатой), сферической формы (atomized) и в виде чешуек (flake). Чешуйчатый алюминий применяется в пиротехнике, в искрящихся составах, сферический – в военной области: горючее в ВВ, смесевых ракетных топливах, военной пиротехнике, например в осветительных составах. С оскольчатой формой – в искрящихся составах. Выпускается также специальный очень мелкий алюминий с развитой поверхностью (dark pyro). Он имеет темно-серый цвет и легко воспламеняется, но опасен в обращении. Сферический алюминий получают распылением расплавленного алюминия в азоте с небольшой добавкой кислорода. Чешуйчатый – размолом алюминиевого пульверизата в шаровых мельницах. Некоторые сорта порошкообразного алюминия содержат значительное количество окиси. При обычной температуре алюминий устойчив к действию воды и слабых кислот благодаря тонкой защитной пленке оксидов и гидроксидов алюминия. Реагирует с щелочами. И хотя алюминий достаточно стабильный при хранении материал к составам с нитратами предъявляют повышенные требования по содержанию в них воды, иначе при хранении протекают следующие реакции с разогревом:

**$2KNO_3 + 8Al + 12H_2O \rightarrow 3KAlO_2 + 5Al(OH)_3 + 3NH_3$** . Для предотвращения этой реакции вводят небольшие кол-ва борной кислоты либо используют алюминий, покрытый гидрофобными добавками. При обычной температуре весьма устойчив к действию нитрата аммония, однако предназначенный для использования в АСВВ пассивируют добавкой в состав солей хромовой кислоты или нитритов. Стабилизации пленки также способствуют добавки фосфатов. В присутствии влаги также медленно реагирует с хлоратами и перхлоратами, не реагирует с перхлоратом аммония. Продажный чешуйчатый алюминий во избежании окисления на воздухе часто покрыт стеарином.

**Табл. 46** Сорта некоторых сортов порошка алюминия.

Марка	Размер частиц мкм	% алюминия	Форма частиц
ПА-1	60-65	-	оск
ПА-2	50-55	-	оск
ПА-3	30-31	-	оск
ПА-4	20-22	91	оск
ПА-5	-	99	оск
АСДТ	30	96	сфер
АСД-1	15	99.2-99.5	сфер
АСД-2	5	99	сфер
АСД-4	8	98	сфер
ПП-1	6-7	90	чеш
ПП-2	5-6	90	чеш
ПП-3	4-5	90	чеш
ПП-4	3-4	90	чеш
ПАК (ПАП)-3	0.8-0.9	-	чеш
ПАК (ПАП)-4*	0.7-0.8	-	чеш

### 19.5 Порошок магния.

Широко используется в пиротехнике в качестве металлического горючего.  $t$  пл. 649 °С.  $t$  кип. достаточно низка 1107 °С и позволяет улетучиваться ему и гореть за счет кислорода воздуха при избыточном содержании в смеси. Плотность 1.74г/см<sup>3</sup>. Теплота сгорания 6000ккал/кг. На воздухе достаточно устойчив, хотя и со временем теряет блеск вследствие утолщения окисной пленки. С водой при комнатной температуре не реагирует, но из кипящей активно вытесняет водород. В присутствии влаги медленно реагирует с серой, содой, оксалатами. Не совместим с веществами кислотного характера, даже соли аммония реагируют с ним (в присутствии влаги). Напротив, практически не реагирует с веществами щелочного характера. С нитратами достаточно стабилен (кроме нитрата аммония). Хлораты и перхлораты в присутствии влаги способны медленно окислять магний, перхлорат аммония реагирует достаточно активно. Поэтому используемый в пиротехнике магний либо покрывают парафином, либо обрабатывают раствором дихромата калия (пассивируют). Наилучшее покрытие это льняное масло, однако оно не защищает от солей аммония, для этого помогает пассивация. Также продолжительному хранению способствует тщательная сушка. Применяется гл. обр. в сигнальных и осветительных составах, сообщая им яркое свечение, а также в других составах в качестве легко воспламеняющегося горючего, дающего при сгорании много тепла. Промышленность выпускает магний порошкообразный фрезерованный МПФ-1 – МПФ-4 с увеличением номера уменьшается средний размер частиц порошка от 311 до 56мкм. Содержание магния в порошке 98-94%. В пиротехнических сигнальных составах военного назначения используется гл. обр. МПФ-2 и реже МПФ-3.

Пассивируют магний следующим образом: 50г бихромата калия растворяют в 300мл горячей воды. Порошок магния сначала нагревают на воздухе при 100°С в течение 1 часа. После чего магний смешивают с горячим раствором бихромата и мешают до тех пор пока порошок не станет коричневым. Продукт отжимают и сушат

### 19.6 Порошок алюминий-магниевый (ПАМ, магнилий)

Обычно представляет собой сплав алюминия с магнием 50/50 в виде смеси интерметаллидов  $Al_3Mg_2$  в  $Al_2Mg_3$  с  $t$  пл. 490°С. Плотность ок. 2.0г/см<sup>3</sup>. В химическом отношении менее устойчив чем алюминий, но более устойчив чем магний, а из-за положительной теплоты образования интерметаллидов более энергоемок чем просто смесь порошков металлов его составляющих. Медленно реагирует с влажным перхлоратом аммония и не реагирует с нитратом аммония. Используется в искрящихся, фейерверочных и сигнальных составах, а также в высокоэнергетических ракетных топливах на коллоидной основе. С нитратами, особенно бария и стронция обычно горит пульсирующими вспышками, что используется в некоторых фейерверочных составах.

**Табл. 47** Некоторые сорта порошков алюминий-магниевого сплава.

Марка	Размер частиц мкм	% металла	Форма частиц
АМД-5	135	98	сфер
АМД-10	15	98	сфер
ПАМ-1	120	96	оск
ПАМ-6	5	94	оск

### 19.7 Сахара и крахмал.

Сахара ввиду большого содержания кислорода обладают довольно чистым пламенем, но при сгорании выделяют мало тепла, что используется в составах цветного дыма.

**Сахароза**( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )  $t$  пл. 188 °С с разл. Более гигроскопичен чем лактоза, поэтому в пиротехнических составах предпочитают использовать лактозу.

**Глюкоза** ( $C_6H_{12}O_6$ )  $t$  пл. 146 °С.

**Лактоза** ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )

**Крахмал**

Полимер из фрагментов глюкозы. Мол. масса приближается к 1000000. Формула  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Не растворяется в холодной воде, но растворяется в горячей, при охлаждении образуя гель. Используется как горючее в низкотемпературных фейерверочных составах и составах цветного дыма.

**Декстрин** (см. 21.1)

## 19.8 Углерод.

Углерод образует несколько форм, применяющихся в пиротехнике и ВВ.

Уголь.

В пиротехнике обычно использует древесный уголь, причем его свойства могут кардинально изменяться в зависимости от степени обжига и вида используемой древесины. Для производства черного пороха использовалась как правило обожженная древесина деревьев, не содержащих смолы - ольхи, ивы, осины или крушины с содержанием углерода около 75%. Крупные частицы угля дают желтые искры, которые используются в искрящихся составах.

Графит и газовая сажа.

Используются в бездымных порохах и смесевых ВВ как твердый смазывающий агент, облегчающий механическую переработку состава, например экструзию и прессование, а также как вещество препятствующее электризации составов.

Литература:

1. Takeo Shimizu. Fireworks. The Art Science And Technique. Austin USA 1981.
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. (PATR2700) Vol 1-10 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960-1983.
3. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000
4. Дубнов Л.В. Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества – 3-е изд., перераб. и доп. – М. Недра, 1988. С261
5. А.А.Котомин. Эластичные взрывчатые материалы. Российский химический журнал. Том ХLI (1997). №4. с 89.

## 20.0 Интенсификаторы свечения:

### 20.1 Поливинилхлорид, ПВХ ( $C_2H_3Cl$ )<sub>n</sub>

Пластик белого цвета. Размягчается при 80°C. Разлагается при 160°C с выделением гл. обр. хлороводорода. Содержит 56% хлора по массе. Несмотря на сравнительно небольшое содержание хлора, является лучшим его донором для пиротехнических составах, т.к. при пиролизе образует хлороводород, который непосредственно образует в пламени хлориды. Плотность 1.35-1.45 г/см<sup>3</sup>. Растворим в тетрагидрофуране (ТГФ), метилэтилкетоне и циклогексане. В ацетоне набухает. В других растворителях нерастворим. Используется в различных цветопламенных составах в качестве донора хлора, раньше – в термопластичных смесевых ракетных топливах.

### 20.2 Парлон. Хлорированный полиизопрпилен.

66%хлора Размягчается при 140°C. Бесцветный порошок, нерастворим в воде и спирте, растворим в ацетоне. Донор хлора и одновременно хорошее связующее пиротехнических составов.

### 20.3 Дехлоран (димер гексахлорпентадиена) $C_{10}Cl_{12}$

**t** пл. ок. 160 °С. 78.3% хлора. Ядовит.

### 20.4 Гексахлорэтан $C_2Cl_6$

**t** пл. ок. 185 °С (с возгонкой). 89.9% хлора. Бесцветные кристаллы с сильным камфарным запахом. Плотность 2.1 г/см<sup>3</sup>. Раньше использовался как донор хлора в сигнальных составах, но сейчас в этом качестве не применяется из-за летучести. Основной компонент металлохлоридных дымовых смесей. Влажная смесь гексахлорэтана и цинка нагревается самопроизвольно. Поэтому в настоящее время в металлохлоридных смесях цинк не используется.

### 20.5 Гексахлорбензол, $C_6Cl_6$

75% хлора.

Нерастворим в воде и холодном спирте. **t** пл. ок. 230 °С. Начинает разлагаться выше 550°C. Бесцветные кристаллы. Плотность 2.044 г/см<sup>3</sup>. Используется как донор хлора в сигнальных и дымовых составах. Ядовит.

Литература:

1. Takeo Shimizu. Fireworks. The Art Science And Technique. Austin USA 1981.
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. (PATR2700) Vol 1-10 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960-1983.

3. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000

## 21.0 Органические связующие

### 21.1 Декстрин ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub>.

Желтоватый или коричневатый порошок, продукт частичной деполимеризации крахмала. Легко растворим в воде. Используется как связующее и одновременно горючее в любительской пиротехнике. В промышленной практически не применяется из-за пониженных связующих свойств. Получают нагреванием крахмала до 200-270°C (продукт темно-кремового цвета) или до 100-120 °C в присутствии 0.15-0.3% азотной кислоты, облегчающей деполимеризацию (продукт светло-желтого цвета). Декстрин в виде слегка прожаренного рисового крахмала (rice starch) широко используется в Японии как связующее в пиротехнике гражданского назначения.

### 21.2 Шеллак

Размягчается при 50-90 °C. Разлагается при 180°C. Нерастворим в воде, но растворим в спирте и ацетоне.

Вырабатывается азиатским червецом паразитирующим на некоторых деревьях, произрастающих в Индокитае. Основным компонентом является тригидроксипальмитиновая кислота  $CH_3(CH_2)_{11}(CHON)_3COOH$ . Условная формула шеллака  $C_{16}H_{26}O_4$ . При горении не дает сажи и поэтому пламя на нем чистое. Одно из лучших связующих в пиротехнике (осветительные и сигнальные составы военного и гражданского назначения). В отечественной военной пиротехнике не применяется из-за высокой цены и из-за того, что поставляется по импорту.

### 21.3 Канифоль (Rosin, Colophony, tar)

Продукт, получаемый из сосновой смолы. Представляет собой остаток от отгона скипидара. Содержит гл. обр. смесь разл. изомеров абиетиновой кислоты. Канифоль медленно окисляется на воздухе с потемнением по поверхности, однако это похоже не отражается на ее свойствах. При хранении слеживается. t пл. 70-80 °C. При дальнейшем нагревании начинает испаряться. В цветных составах ведет себя хуже шеллака т.к. в пламени присутствуют частички сажи, что ухудшает цвет пламени. В смеси с веретенным маслом используется как связующее в сигнальных и других составах. Пламегаситель в бездымных порохах.

### 21.4 Кальция резинат (Lime rosin) $Ca(C_{19}H_{29}COO)_2$

Светло-желтый аморфный порошок или листочки. Растворим в бензине, амил- и бутилацетате. Нерастворим в воде. Соль кальция и абиетиновых кислот. Изготавливают кипячением насыщенного водного раствора гашеной извести с канифолью либо их сплавлением и отфильтровыванием избытка гашеной извести. Используется как горючее-связующее в трассирующих, воспламенительных и др. пиротехнических составах, раньше использовался как связующее в некоторых ВВ. Сгорает оранжево-красным цветом.

### 21.5 Red Gum (акароидная смола)

Вырабатывается деревом, произрастающим в Австралии. Имеет хорошие свойства горючего и низкую температуру плавления, способствующую хорошему воспламенению. Более дешевый вариант шеллака. Составы на нем горят несколько быстрее чем на шеллаке. Кроме связующего также может быть хорошим горючим.

### 21.6 Гуаргам (Guar gum, гуаровая камедь)

Светло-серый порошок, растворимый в горячей или холодной воде. Вырабатывается из растения, культивируемого в Пакистане. Имеет связующую способность в 7-8раз выше чем у крахмала. Используется как загуститель водонаполненных ВВ и связующее в пиротехнике вместо декстрина. Сшивается при помощи солей хромовой кислоты или уротропина с образованием поперечных связей.

### 21.7 Идитол (Смола СФ-112А) $C_{13}H_{12}O_2$

Новолачная смола. Продукт поликонденсации фенола с формальдегидом. Желтоватое полупрозрачное стеклоподобное вещество. Из-за примеси фенола при хранении краснеет. Растворяется в ацетоне. Хорошее связующее для пиротехнических составов, гл. обр. цветного огня военного назначения. Составы на нем горят примерно в 1.5-2 раза быстрее чем с таким же количеством шеллака.

Кроме идитола применяются резольные смолы – СФ-340А (смола 211) и СФ-342А (Смола 214)

## 21.8 Полибутадиен

Различают полибутадиен с карбоксильными концевыми группами и с гидроксильными. Полибутадиен с гидроксильными группами более текучий в неотвержденном состоянии и более мягкий в отвержденном, лучше перерабатывается, поэтому ему отдают предпочтение.

НТРВ Полибутадиен с концевыми гидроксильными группами **HO-(CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH**. Сшивается Изофорон диизоцианатом (IPDI) Условная формула сшитого полимера C<sub>7.075</sub>H<sub>10.65</sub>O<sub>0.223</sub>N<sub>0.063</sub>. Теплота образования -0.058МДж/моль. Добавляют лецитин для улучшения перерабатываемости.

## 21.9 Полиэфиры и полиуретаны

Полиэфиры с концевыми гидроксильными группами, применяемые в технологии ракетных топлив и ВВ (сшиваются диизоцианатами с образованием полиуретанов):

1. НТПС - получают полимеризацией диэтиленгликоля с адипиновой кислотой.

Условная формула сшитого полимера **C<sub>4.763</sub>H<sub>7.505</sub>O<sub>2.131</sub>N<sub>0.088</sub>**. Теплота образования -0.550МДж/моль.

2. НТПЕ – получают полимеризацией полипропиленгликоля

Условная формула сшитого полимера **C<sub>5.194</sub>H<sub>9.84</sub>O<sub>1.608</sub>N<sub>0.194</sub>**. Теплота образования -0.302МДж/моль.

3. НТПА – полиацетилен с гидроксильными кольцевыми группами получают конденсацией бутиндиола и параформальдегида

Условная формула сшитого полимера **C<sub>4.953</sub>H<sub>8.184</sub>O<sub>1.843</sub>N<sub>0.205</sub>**. Теплота образования -0.139МДж/моль.

Литература:

1. Takeo Shimizu. Fireworks. The Art Science And Technique. Austin USA 1981.
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. (PATR2700) Vol 1-10 – Piccattiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960-1983.
3. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000
4. J.P. Agrawal. Recent trends in high-energy materials. Prog. Energy Combust. Sci. Vol 24. pp 1-30. Pergamon 1998
5. Naminosuke Kubota. Propellants and Explosives. Thermochemical aspects of combustion. Wiley-VCH. GmbH, 2002.

## 22.0 Энергоемкие связующие и пластификаторы

### 22.1 Полиглицидилазид, GAP.

Свойства преполимера **(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>3</sub>)<sub>n</sub>**: Светло-желтая вязкая жидкость. Молярная масса 1.98кг/моль. Плотность преполимера 1.29г/см<sup>3</sup>. Температура стеклования -45°C. Теплота образования 0.957МДж/кг, температура горения 1470К Получают замещением атомов хлора в полиэпихлоргидрине на азидную группу.

Конечный полимер это сополимер преполимера полиглицидилазида **HO-(CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)-O-)<sub>n</sub>H** с гексаметилендиизоцианатом (HMDI), сшитый триметилпропаном (TMP). Формула сополимера **C<sub>3.3</sub>H<sub>5.6</sub>O<sub>1.12</sub>N<sub>2.63</sub>**. Температура стеклования некоторых образцов готового полимера до -55°C.

Очень перспективное малочувствительное связующее в энергоемких композициях. Низкомолекулярный полимер (M=400-500) – пластификатор для бездымных порохов. В опытном масштабе в 1998 г производится во Франции, США и некоторых других странах.

Впервые был получен в 1972г (Vandenburg) действием азид натрия на полиэпихлоргидрин.

### 22.2 Полиглицидилнитрат, Poly-GLYN, PGN (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ONO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>

Молярная масса 1000-3000г/моль Светло-желтая вязкая жидкость. Плотность преполимера 1.42-1.46 г/см<sup>3</sup>. Теплота образования -68ккал/моль. Температура стеклования -35°C. Один из самых перспективных энергоемких полимеров. Полимеризацию мономера проводят при более жестких условиях, чем для GAP в присутствии бортетрафтористой кислоты. Для получения стабильного полимера перед сшивкой концевые нитратные группы омыляют крепким раствором карбоната калия.

### 22.3 Поли-3,3-бис-(азидометил)оксетан, азопентон, ВАМО

Свойства преполимера **(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>6</sub>)<sub>n</sub>**: Молярная масса 300-5x10<sup>5</sup>кг/моль. Теплота образования 2.46МДж/кг, температура горения 2020К. Преполимер твердый при комнатной температуре, поэтому его сополимеризуют с тетрагидрофураном (ТГФ) - его свойства: **HO-(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O)<sub>n</sub>-(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)-H** n=10.4, m=6.9. Плотность 1270кг/м<sup>3</sup>. Теплота образования 1.19МДж/кг, температура горения 1520К. На практике часто применяют сополимер ВАМО с АММО 3-азидометил-(3-метил)оксетаном из-за лучших механических свойств и меньшей температуры стеклования.

Конечный полимер это сополимер ВАО сшитый гексаметилендиизоцианатом (HMDI) и триметилпропаном (TMP).

#### 22.4 NIMMO 3-нитратометил-3-метилоксетан.

Светло-желтая очень вязкая жидкость. PolyNIMMO  $\text{H}-(\text{-OC}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{N})_n\text{-OH}$  Молярная масса 2000-15000г/моль. Плотность преполимера 1.26г/см<sup>3</sup>. Температура стеклования -25°C, у готового полимера -30...-35°C. Преполимер получают нитрованием 3-гидроксиметил-3-метилоксетана ацетилнитратом или пентоксидом азота в дихлорметане. Инициатором полимеризации выступают диолы, а катализатором – трехфтористый бор в виде эфира.

Используется как энергоемкое связующее в новейших ракетных топливах и порохах для боеприпасов пониженной уязвимости.

#### 22.5 BNDPA/F

Эвтектическая смесь бис-(2,2-динитропропил)формаль и бис-(2,2-динитропропил)ацеталь в соотношении 50:50, для уменьшения температуры плавления. Используется как энергоемкий пластификатор в твердых ракетных топливах, а в последнее время – в ВВ и в порохах для боеприпасов пониженной уязвимости. В отличие от нитроэфирных пластификаторов обеспечивает лучшую термостойкость. Плотность 1.383-1.397г/см<sup>3</sup>.

#### 22.6 1,5-диазидо-3-нитразапентан, DIANP, DADZP, DANPE $\text{O}_2\text{NN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3)_2$

Прозрачная желтоватая жидкость. Способна переохлаждаться ниже -20°C. Растворима в ацетоне, метаноле, ДМФА, ДМСО, этилацетате, бензоле. Нерастворима в воде. Эффективно пластифицирует нитроцеллюлозу. Плотность 1.33г/см<sup>3</sup>. Теплота образования 129ккал/моль. Экзотермическое разложение согласно ДТА начинается выше 246°C. Перспективный энергоемкий пластификатор для использования в порохах и твердых ракетных топливах, эффективно понижающий молярную массу продуктов сгорания. Получают обработкой диэтанолнитраминдинитрата (ДИНА) азидом натрия в ДМСО.

#### 22.7 Бис-(2-фтор-2,2-динитроэтил)-формаль, ФК, FEFO $[\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{CH}_2$

Прозрачная желтоватая жидкость.  $t_{пл}$  14.5°C, способна переохлаждаться. Растворима в ацетоне, хлороформе, метаноле, ДМФА, ДМСО, этилацетате, бензоле. Нерастворима в воде. Плотность 1.607г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации 7500м/с. Теплота образования -177.5ккал/моль. Теплота взрыва 5.06кДж/кг. Чувствительность к удару 60см для груза 2.5кг (12 tool). Токсичен. Применяется как пластификатор ракетных топлив и ВВ, в последнее время вытесняется более дешевыми и менее токсичными нитроэфирами. Получают действием фтора на растворы солей бис-(2,2-динитроэтил)-формаль, получаемого в свою очередь щелочным гидролизом бис-(тринитроэтил)формаль.

Литература:

1. J.P. Agrawal. Recent trends in high-energy materials. Prog. Energy Combust. Sci. Vol 24. pp 1-30. Pergamon 1998
2. Arthur Provatas. Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations. A Review of Recent Advances. DSTO-TR-0966
3. Renato Rindone etc. BDNPA/BDNPF SHOWS LONG-TERM AGING STABILITY Proc. of Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium 2000. Texas.
4. Naminosuke Kubota. Propellants and Explosives. Thermochemical aspects of combustion. Wiley-VCH. GmbH, 2002.
5. EP0120668